



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO de Química

Trabajo de Tesis Doctoral:

***“ Desarrollo de filtro para tratamiento de efluentes
agroindustriales”***

Tesista: Legarto María Celeste

Director/a: Dra. Lombardi María Barbara

Codirector: Dr. Scian Alberto Néstor

Año:2023

TRABAJO DE TESIS DOCTORAL

Legarto Maria Celeste

DESARROLLO DE
FILTRO PARA
TRATAMIENTO DE
EFLUENTES
AGROINDUSTRIALES

Directora:

Lombardi Barbara

Co-director:

Scian Alberto

La Plata, Argentina

2023

*Todo lo que depende de nuestra voluntad y esfuerzo,
puede ser transformado con perseverancia, paciencia,
honestidad y dedicación.*

Agradecimientos

A mi directora de tesis Dra. Bárbara Lombardi por su dedicación y paciencia, por transmitirme todos los conocimientos necesarios para realizar este doctorado, y por la confianza que me brindo tanto en el ámbito de trabajo como en lo personal.

Al mi codirector Dr. Alberto Scian por brindarme toda su experiencia y apoyo.

Al CETMIC, y a toda su gente, investigadores, CPAs y becarios por generar un excelente ámbito de trabajo; en especial a mis compañeros Ramiro, Nicolas, Juan Pablo, Leonel y Damián por su colaboración y disponibilidad para responder todas mis dudas.

A mi hermana Leticia por su colaboración a lo largo de este doctorado, como lo fue también siempre a lo largo de mi carrera, brindándome sus consejos como colega y como hermana mayor.

A mi esposo Leandro por estar siempre a mi lado, darme todo su apoyo, comprensión y cariño.

A mis padres por su ayuda incondicional, a lo largo de todos mis estudios, compartiendo mis nervios, ansiedades, alegrías, tristezas y logros.

Gracias!

Argentina es el 4to productor mundial de limón. La actividad del complejo limonero se desarrolla en la región del Noroeste Argentino (NOA), principalmente en Tucumán. El complejo agroindustrial limonero se articula, en gran medida, en torno a grandes empresas integradas verticalmente (producen, empaacan, industrializan y exportan limón). El limón al ser un cultivo de estación requiere de un acopie para que la exportación y la comercialización dentro del mercado interno se mantenga constante a lo largo del año, para ello se debe realizar un tratamiento poscosecha con diversos fungicidas entre los más utilizados se destacan el imazalil y el tiabendazol. Los efluentes generados durante la aplicación y el lavado del limón con alta concentración de estos plaguicidas, son un foco puntual de descarga que si no son tratados adecuadamente contaminan los cuerpos de agua aledaños a las empresas empaquetadoras.

En este trabajo de tesis se planteó el desarrollo de un tratamiento en continuo utilizando un filtro monolítico híbrido con una matriz adsorbente de arcilla bentonítica de origen nacional. Esta bentonita es un buen adsorbente de varias moléculas orgánicas contaminantes presentes en medios acuosos cuando se opera por lotes en tanque agitado. Siendo la gran desventaja la dificultad en la separación de las partículas suspendidas.

De este modo se abordó un sistema capaz de remover contaminantes, tal que reemplace los métodos actuales de adsorción en Batch y:

- genere menos cantidad de desechos secundarios, como son los lodos;
- reduzca el consumo energético al no requerir agitación constante, entre otros beneficios,
- no requiera del uso de técnicas de floculación o centrifugación para separar el agua tratada debido al pequeño tamaño de partícula del material adsorbente.

Para el desarrollo de este material compuesto se sintetizó mediante la técnica sol-gel con el fin de obtener un matriz porosa capaz de contener a la arcilla y que a la vez sea permeable al paso de la corriente líquida (efluente). Se fueron modificando y ajustando ciertos parámetros como la cantidad de bentonita agregada y la temperatura de curado del material hasta llegar a la síntesis del compuesto óptimo. El cual fue elegido según evaluaciones mineralógicas y estructurales a partir de ensayos de caracterización por: Difracción de rayos X (DRX), Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), Adsorción de N₂ (BET), Espectroscopia

infrarrojo (FT-IR), Porosimetría de mercurio (PIM), Potencial de carga cero (PCZ), Punto isoeléctrico (IEP) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para luego pasar a los ensayos de adsorción-desorción de los fungicidas Imazalil y Tiabendazol en sus versiones comerciales, tal como se utilizan en las agroindustrias.

Se alcanzaron prometedores resultados, esto evidenciado por valores de aproximadamente del 80% de remoción de los contaminantes evaluados. Así también un bajo porcentaje de desorción menor al 30%.

Los eficientes resultados de adsorción promueven abordar a futuro el escalado y la transferencia tecnológica del filtro desarrollado.

CAPITULO 1: Introducción

1.1 Agroquímicos definición y situación de la problemática global.....1

1.1.1 Agroquímicos problemática local.....2

1.2 Producción del Limón.....3

1.2.1 Problemática ambiental Río Salí y Embalse de Río Hondo.....6

1.2.2 Proceso Poscosecha.....9

1.2.3 Relevamiento de plaguicidas que se utilizan en la poscosecha del limón.....12

1.2.4 Sistemas de tratamientos usados para la descontaminación de efluentes poscosecha....14

1.3 Sistema de tratamiento propuesto.....16

Referencias Bibliográficas.....16

CAPITULO 2: Objetivos

2.1 Objetivos Generales.....22

2.2 Objetivos Específicos.....22

CAPITULO 3: Marco teórico e hipótesis en las que se enmarca este trabajo de tesis

3.1 Bentonitas: Propiedades físico-químicas de montmorillonitas.....24

3.1.1 Estructura cristalina.....25

3.1.2 Cargas superficiales.....28

3.1.3 Capacidad de intercambio catiónico.....31

3.2 Adsorción.....	32
3.2.1 Tipos de adsorción.....	33
3.2.1.1 Fisiadsorción o Adsorción Física.....	33
3.2.1.2 Quimiadsorción o Adsorción Química.....	34
3.2.2 Factores que intervienen en los mecanismos de adsorción en fase líquida.....	34
3.2.3 Isotermas de adsorción.....	35
3.2.4 Cinética de adsorción.....	37
3.3 Sistema de Adsorción en columnas.....	39
3.3.1 Modelo de Thomas.....	43
3.3.2 Modelo Adams- Bohart.....	44
3.3.3 Modelo Yoon-Nelson.....	44
3.3.4 Modelo de Clark.....	44
3.3.5 Modelo de Wolborska.....	45
3. 4 Tecnología Sol-Gel.....	45
3.4.1 Etapas del proceso Sol-Gel.....	45
3.4.2 Ventajas e inconvenientes de la tecnología sol-gel.....	49
3.5 Hipótesis en las que se basa este trabajo.....	50
Referencias Bibliográficas.....	51

CAPITULO 4: Materiales y Técnicas

4.1 Materiales.....	58
---------------------	----

4.1.1 Adsorbente: Bentonita.....	58
4.1.2 Componentes de la reacción Sol-Gel.....	60
4.1.2.1 TEOS (Tetraetoxisilano).....	60
4.1.2.2 Cogelificante: Resina fenólica.....	61
4.1.3 Adsorbatos.....	61
4.1.3.1 Imazalil.....	61
4.1.3.2 Tiabendazol.....	63
4.1.3.3 Difenilamina.....	65
4.2 Equipos.....	66
4.2.1 Equipos de Caracterización.....	66
4.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	66
4.2.1.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG).....	66
4.2.1.3 La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	66
4.2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	66
4.2.1.5 Potencial Zeta.....	66
4.2.1.6 Porosimetría de Mercurio (PIM).....	67
4.2.1.7 Adsorción de N ₂ (BET).....	67
4.2.2 Ensayo de adsorción/desorción.....	67
4.2.2.1 Cuantificación – Espectroscopia UV-visible.....	68
Referencias Bibliográficas.....	68

Capítulo 5: Síntesis y Caracterización de Compuesto Híbrido vía proceso

Sol-Gel

Introducción.....	71
5.1 Primera prueba de síntesis.....	72
5.1.1 Síntesis.....	72
5.1.2 Caracterización y resultados.....	73
5.1.2.1 Difracción de rayos X.....	73
5.1.2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD/TG).....	74
5.1.2.3 Espectroscopia FT-IR.....	76
5.1.2.4 Análisis de texturas.....	77
5.1.2.5 Microscopia de barrido electrónico SEM.....	78
5.1.3 Prueba de adsorción.....	80
5.1.4 Conclusión Parciales.....	80
5.2: Segunda Síntesis de material, reformulación y escalado.....	81
5.2.1 Síntesis.....	82
5.2.2 Caracterización.....	82
5.2.2.1 Difracción de rayos X.....	82
5.2.2.2 Análisis térmicos diferencial y termogravimetría.....	84
5.2.2.3 Espectroscopia FT-IR.....	87
5.2.2.4 Análisis de texturas.....	88

5.2.2.4.1 Porosimetría del mercurio.....	88
5.2.2.4.2 Adsorción de nitrógeno	89
5.2.2.4.3 Adsorción de agua.....	90
5.2.2.5 Microscopia de barrido electrónico SEM.....	91
5.2.3 Evaluación comparativa preliminar de la capacidad de adsorción.....	92
5.2.4 Conclusiones Parciales.....	95
5.3 Compuesto Optimizado.....	95
5.3.1 Síntesis.....	96
5.3.2 Caracterización.....	97
5.3.2.1 Difracción de rayos X.....	97
5.3.2.2 Diferentes análisis térmicos y termogravimétricos.....	98
5.3.2.3 Espectroscopia FT-IR.....	102
5.3.2.4 Potencial Zeta.....	103
5.3.2.5 Análisis Textural.....	105
5.3.2.5.1 Porosimetría de Mercurio.....	105
5.3.2.5.2 Adsorción de nitrógeno.....	107
5.3.2.5.3 Adsorción de agua.....	108
5.3.2.6 Microscopia de barrido electrónico SEM.....	109
5.3.3 Evaluación comparativa preliminar de la capacidad de adsorción.....	112
5.3.4 Conclusiones Parciales.....	112
Referencias Bibliográficas.....	113

CAPITULO 6: Aproximación a la aplicación Tecnológica

Introducción y Objetivos Específicos.....	118
Armado de la Columna y sistema de adsorción.....	119
6.1 Remoción de Difenilamina.....	120
6.1.1.1 Ensayo de Adsorción - Desorción en ciclos consecutivos DC.....	120
6.1.1.2 Ensayo de Adsorción - Desorción DC.....	121
6.1.1.3 Ensayo de Adsorción - Desorción DP.....	121
6.1.2 Resultados y Discusión.....	122
6.1.2.1 Ensayo de Adsorción - Desorción en ciclos consecutivos DC.....	122
6.1.2.2 Ensayo de Adsorción - Desorción DC.....	124
6.1.2.3 Ensayo de Adsorción - Desorción DP.....	125
6.1.3 Conclusiones Parciales.....	128
6.2 Remoción de Imazalil.....	129
6.2.1 Ensayo de Adsorción - Desorción IMZ.....	129
6.2.2 Resultados y Discusión.....	130
6.2.3 Conclusiones Parciales.....	131
6.3 Remoción del Tiabendazol.....	131
6.3.1 Ensayo de Adsorción-Desorción TBZ.....	131
6.3.2 Resultados y discusión.....	132
6.3.3 Conclusiones Parciales.....	133

Referencias Bibliográficas.....	133
---------------------------------	-----

CAPITULO 7: Conclusiones

7.1 Síntesis del filtro monolítico.....	136
---	-----

7.2 Aproximación a la aplicación Tecnológica.....	136
---	-----

Principales Ventajas del filtro logradas.....	138
---	-----

Anexo I: Caracterización de minerales arcillosos en explotación de la República Argentina....	140
--	-----

Anexo II: Espectroscopía de Rx dispersiva en Energía (EDS).....	142
--	-----

Anexo III: Aplicación alternativa al material sintetizado C-Bent: Nanocompuesto de bentonita activada para la síntesis de Solketal a partir de glicerol en fase líquida.....	145
---	-----

Anexo IV: Trabajos publicados	147
--	-----

A black and white photograph of an egg processing factory. The scene shows a complex system of conveyor belts and machinery. In the foreground, there are stacks of cardboard egg boxes. In the middle ground, a conveyor belt is filled with white eggs. Several workers in dark uniforms and caps are visible, some standing near the machinery and others working at the end of the line. The overall atmosphere is industrial and busy.

CAPITULO 1

Introducción

CAPITULO 1: Introducción

1.1 Agroquímicos definición y situación de la problemática global.

Según la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO 1987), un agroquímico es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir o controlar plagas, entre ellas vectores de enfermedades humanas o de los animales y especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y subproductos o alimentos para animales. El término incluye también los siguientes tipos de sustancias: sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de la fruta, agentes para evitar la caída prematura de la fruta y sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha, para proteger el producto contra el deterioro durante su almacenamiento y transporte, sustancias utilizadas para agregar nutrientes al suelo, y otras sustancias relacionadas con la funcionalización de todos los casos mencionados. Su clasificación se resume en el gráfico de la figura 1.1.



Figura 1.1: Definición y clasificación de agroquímicos. Fuente:(Pacheco, y Barbona. 2017)

En cuanto al impacto medioambiental provocado por el uso de agroquímicos se encuentran la generación de organismos resistentes, la persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos con efectos nocivos para la flora y fauna (Miyamoto et al. 2008; Cristina Botías et al. 2019; Solomon 2010; Larramendy y Soloneski 2015).

La magnitud del problema es tal que varios estudios realizados a lo largo de los últimos años han detectado la presencia de plaguicidas en aguas subterráneas, superficiales, marinas y de red en hogares (Loewy et al. 1999; Lepori y Mitre 2013).

Toda disposición tendiente a un uso eficiente de los recursos naturales, especialmente del agua debe tener presente el empleo de técnicas que apunten tanto a la reducción de su cantidad, como al mantenimiento o mejora de su calidad. Este uso eficiente nos conduce a las metas propuestas en la Cumbre de la Tierra realizada en Río de Janeiro en 1992, donde 179 países participaron en un esfuerzo masivo por reconciliar el impacto de las actividades socio-económicas humanas con el medio ambiente (Naciones Unidas, 1993). También en los objetivos del milenio, el desarrollo sostenible plasmado en la Cumbre de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo Sostenible, Nueva York 2015, y en la Conferencia de París sobre el Cambio Climático de 2015, COP21, donde se firmó el Acuerdo de París con el fin de asegurar continuidad en el uso de los recursos para las generaciones futuras.

1.1.1 Agroquímicos problemática local

Los países desarrollados han logrado un diagnóstico de los distintos tipos de contaminación por productos agroquímicos (European Commission 2009; European Commission. 2013; European Commission 2009, 309:11; European Commission. 2013, 219:78; FAO, 2011; FAO, y WHO, 2015) y a partir de ello la consecuente y lógica remediación a través de legislaciones sobre el tema. En Argentina, en particular, hay diagnóstico de la contaminación del medio ambiente ocasionada por plaguicidas (Natale et al. 1988; Loewi et al. 1999 y 2003; Jergentz et al. 2001; Tosi et al. 2009; Villamil et al. 2013; Carriquiribore et al. 2014; Boland et al. 2015; Sachaff, 2016; Mas et al. 2020), pero los problemas económicos de las últimas décadas, no han permitido implementar las legislaciones existentes sobre uso y vertido de agroquímicos a los cursos de agua. Por problemas similares las industrias de las plantas empaquetadoras de frutas tampoco accedieron a las tecnologías necesarias para el tratamiento de los efluentes. Todo ello en conjunto contribuye año tras año a una irresponsable contaminación del medio ambiente.

Argentina es uno de los principales países agroexportadores, en el cual la producción agropecuaria tiene alto impacto a nivel económico social y por ende ambiental; el elevado uso de agroquímicos es uno de los principales problemas que surgen de esta actividad, ya que los mismos se aplican a campo abierto afectando directamente suelo, aire y agua. Dada la gran extensión en la cual se aplican los agroquímicos a campo, el tratamiento de los mismos para

evitar dicha contaminación es muy complejo y poco probable de abarcar. Sin embargo, no es el único punto de la agroproducción en el cual el uso de agroquímicos es habitual y a gran escala; en la etapa de poscosecha, dentro de las empresas empaquetadoras que se encuentran a lo largo del país, la contaminación se genera de forma puntual y la misma descarga litros de contaminantes agroindustriales día a día a los cuerpos de agua cercanos. Este tipo de industria al tener un foco puntual de descarga permite pensar en un adecuado tratamiento de sus efluentes.

1.2 Producción del Limón

Las frutas cítricas son el principal grupo de especies dentro de la fruticultura nacional, representan alrededor del 64% del total de frutas del país. Aproximadamente el 50% de las mismas corresponde a limón (Secretaría de Política Económica y Subsecretaría de Programación Microeconómica 2018).

La producción mundial de cítricos en las últimas seis décadas creció al 3.1% anual, se duplicó en los últimos 30 años, pasando de 66,9 millones de toneladas en 1987 a 132 millones en 2017, los limones representan el 16% de la oferta mundial de cítricos (FAOSTAT, 2018). En la presente década, la producción mundial de limón creció un 6,9% pasando de 16,1 a 17,2 millones de toneladas en el periodo 2007- 2017. El hemisferio sur pasó del 20.0% en la década del 80 al 23,0% en el período 2011-2017 en la oferta mundial.

Argentina es el 4to productor mundial de limón y el 1er procesador de productos industriales derivados del limón. La actividad del complejo limonero se desarrolla en la región del Noroeste argentino (NOA), principalmente en Tucumán donde se concentra el 73%, ver figura 1.2, de la producción nacional de este cítrico.

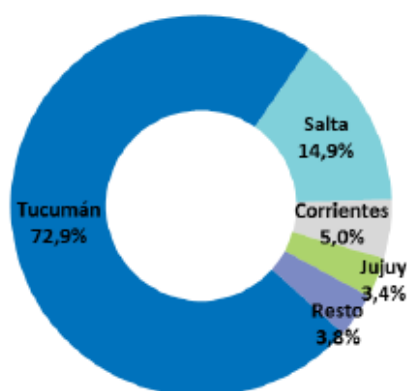


Figura 1.2: Superficie cultivada. Distribución provincial Año 2017 (Fuente: SSPMicro con base en FEDERCITRUS.)

El destino de la exportación de las frutas en fresco como de sus subproductos se detalla en la figura 1.3 a, b y c. La fruta en fresco constituye el principal producto exportado (37% del valor total). Se destacan las ventas externas de los subproductos: aceite esencial (28%) y jugo concentrado (24%). La reapertura del mercado estadounidense para el limón en fresco (luego que se cerrara en 2001) representa una mejora en las ventas externas del complejo limonero.

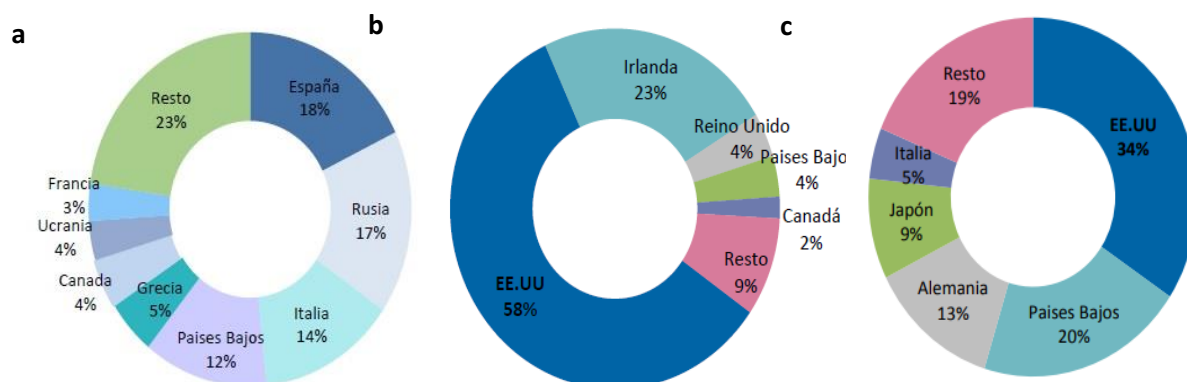


Figura 1.3: a) Destino de exportación fruta fresca; b) Destino de exportación jugo concentrado; c) Destino de exportación de aceites esenciales. Año 2017. Fuente: SSPMicro con base en INDEC

El funcionamiento de la cadena comprende las etapas de producción primaria, acondicionamiento y conservación de fruta en fresco, preparado industrial y comercialización. Tanto en su etapa primaria como en el empaque, la actividad es mano de obra intensiva. El empleo tiene una marcada estacionalidad, concentrada en el momento de cosecha en los meses de mayo y septiembre (Secretaría de Política Económica y Subsecretaría de Programación Microeconómica 2018). El complejo agroindustrial limonero se articula, en gran medida, en torno a grandes empresas integradas verticalmente (producen, empaican, industrializan y exportan limón).

En Tucumán la superficie se distribuye en once departamentos tal como se puede ver en el mapa de la figura 1.4, desde Burruyacú (noreste) hasta La Cocha (sur). Dadas las características agroecológicas cuenta con una productividad superior a las del resto del país, el área coincide en su mayor parte con la región agroecológica del Pedemonte y en menor medida, con la llanura Chacopampeana. La actividad industrial se localiza cerca de la actividad primaria.

Tucumán posee 36 plantas de empaque habilitadas para la exportación y 6 para el mercado interno (Fig. 1.4), de las cuales, la gran mayoría se ubican en las márgenes del Río Salí (Molina et al. 2018)

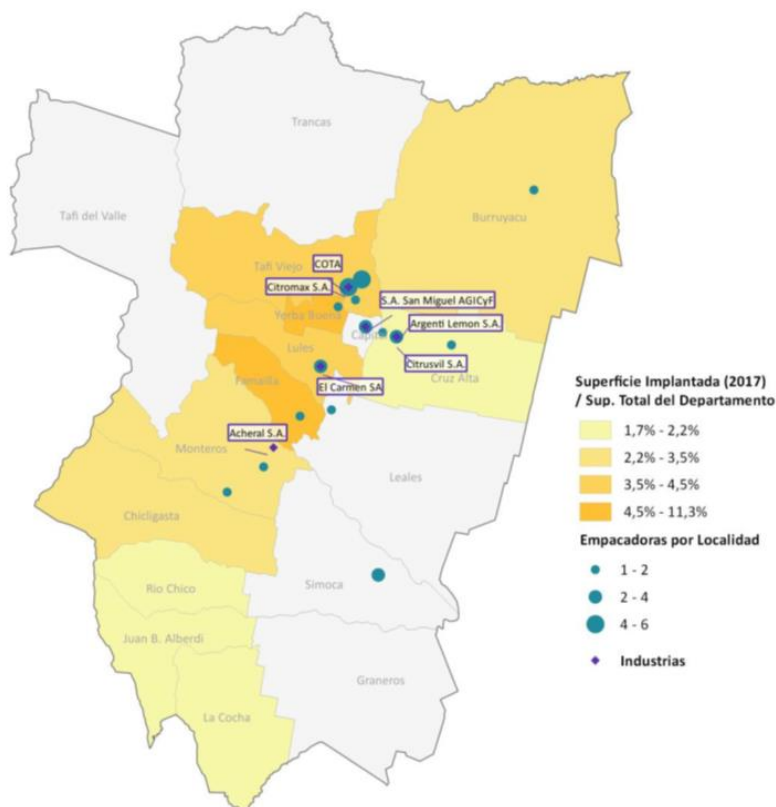


Figura 1.4: Distribución geográfica de la producción en la provincia de Tucumán Fuente: SSPMicro con base en FEDERCITRUS y ATC.

La fruta proveniente de la cosecha tiene dos destinos posibles (Molina et al. 2018) tal como se esquematiza en la figura 1.5.

El empaque (49%). Se asocia a las tareas de clasificación, lavado, control de calidad y preparación de la fruta (encerado, etiquetado, empapelado). Es una actividad que requiere de mano de obra intensiva y la fruta que se descarta se destina a la industria.

La industria (51%). Elabora distintos productos y subproductos, como jugos concentrados, aceites esenciales, pulpa congelada, cáscara deshidratada y pellets, destinados a otras cadenas como la industria para la alimentación humana y animal, la industria farmacéutica, de cosméticos y de perfumes.

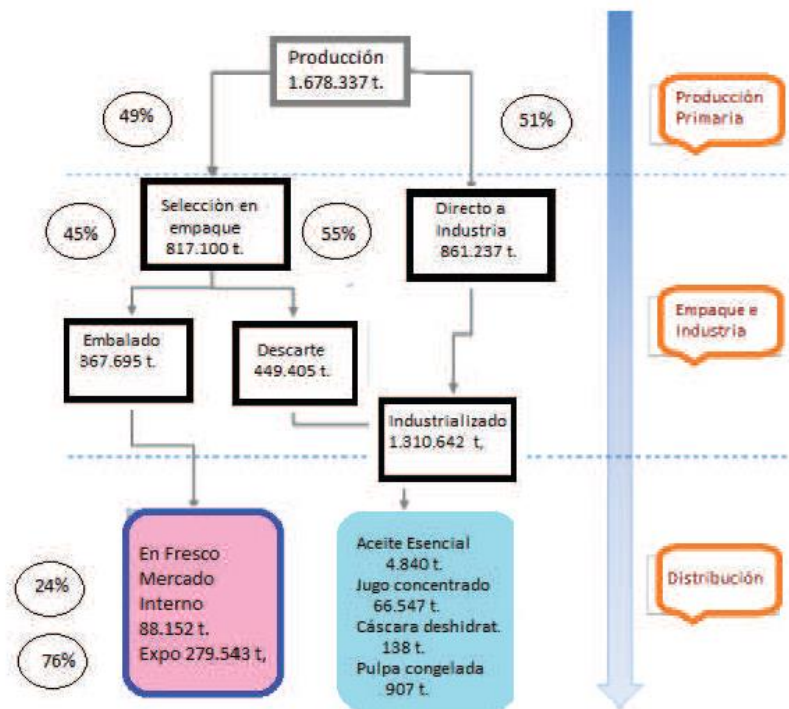


Figura 1.5: Estructura de la cadena del Limón. (Publicación Técnica N.º 63 ISSN 1515-9299 INTI)

1.2.1 Problemática ambiental Río Salí y Embalse del Río Hondo

Como se detalló anteriormente el 49 % de la producción del limón pasa por un proceso de empaquetamiento (Fig. 1.5), el cual genera gran cantidad de efluentes derivados de las aguas residuales que contienen restos de fungicidas y detergentes provenientes del módulo de lavado, las cuales actualmente se destinan a piletas de decantación a cielo abierto donde permanecen un tiempo determinado. Su disposición final representa un problema considerable (Rosenberg, 2019); ya que al no ser tratadas adecuadamente pueden transformarse en una fuente puntual de contaminación de los recursos naturales de agua (Hameed et al., 2009) y constituir un deterioro persistente, amenazante y perjudicial para la supervivencia de la flora y la fauna de los ecosistemas acuáticos (Foo et al., 2010).

Un requisito para habilitar plantas de empaque de fruta, consiste en el análisis de sus efluentes. Para ello se toman anualmente antes del comienzo de la zafra muestras a las que se le analizan parámetros físico-químicos y bacteriológicos. De las 34 plantas de empaque de limón consideradas, 23 de ellos (68%) estuvieron fuera de norma (parámetros químicos y bacteriológicos) (González, M. C et al. 2011). Cabe destacar que los parámetros evaluados no incluyen determinaciones específicas de concentración de agroquímicos (Werenitzky 2003; Galindo et al. 2001), por lo que la problemática es aún mayor, ya que desde el punto de vista

legislativo no se especifica concentraciones máximas de vertido dejando a las pequeñas y medianas empresas libres de descarte de efluentes sin control alguno. Así mismo el Consejo Federal de Ciencia y Tecnología (COFECyT) dependiente del Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación Productiva de la Nación definió como una de las debilidades cuya superación implica un desafío científico-tecnológico la existencia de escasas investigaciones sobre el impacto de residuos de plaguicidas en la fruta fresca y en el medio ambiente (COFECyT, 2008). Los datos derivados de las actividades de supervisión de los plaguicidas son por lo general insuficientes en gran parte del mundo, en particular en los países en desarrollo. Los plaguicidas mayormente utilizados se incluyen en los planes de supervisión de gran parte de los países occidentales, pero el costo del análisis y la necesidad de tomar muestras en momentos críticos del año (relacionados con los períodos de utilización del plaguicida) implican muchas veces que el establecimiento de una base de datos completa. Muchos países en desarrollo tienen dificultades para realizar análisis químicos orgánicos, debido a problemas asociados a la falta de instalaciones, impureza de los reactivos y dificultades financieras. La utilización de datos sobre los residuos de plaguicidas en el pescado para deducir la presencia de compuestos lipofílicos, y la determinación de la exposición o el impacto producido en los peces por los plaguicidas lipofílicos mediante el análisis del hígado y/o la bilis son prácticas que se reducen casi exclusivamente a los programas de investigación. Por ello, muchas veces es difícil determinar la presencia, trayectoria y destinos de los distintos plaguicidas que se utilizan actualmente en gran parte del mundo (FAO, 1997)

El Río Salí, como se ve en la figura 1.6 nace en las cumbres calchaquíes en Salta con el nombre de río Tala, y luego, al unirse al río Candelaria toma el nombre de Salí. Atraviesa la provincia de Tucumán de norte a sur hasta el centro de la llanura, a partir de allí cambia su rumbo y se dirige hacia el este, vuelca sus aguas en el embalse de Río Hondo, atraviesa la provincia de Santiago del Estero con el nombre de Dulce y finalmente desemboca en la laguna de Mar Chiquita al norte de Córdoba. Dentro de la provincia de Tucumán recorre un total de 240 km.



Figura 1.6: Cuenca del Río Salí.

Son muchas las actividades antrópicas que han afectado esta cuenca, entre los que se destacan los residuos de la industria azucarera, destiladoras de alcohol, actividades cítricas y frigoríficas, generación de residuos sólidos urbanos, residuos cloacales, residuos patogénicos, actividad de las papeleras, textiles, efluentes mineros, agricultura, ganadería, actividades de servicios, entre otras. La calidad de las aguas del río Salí es impactada por todas estas actividades.

El ingreso del agua del río Salí con alto contenido de materia orgánica al Embalse del Río Hondo provoca mortandades masivas de peces y la aparición de gran cantidad de algas. Los fuertes olores que se desprenden de su descomposición afectan la actividad turística de la ciudad de Río Hondo que tiene en el turismo su principal fuente de ingresos.

La contaminación de las aguas del río Salí, sus tributarios y del Embalse de Río Hondo motivó el 21 de marzo de 2007 la firma del Acta Acuerdo para la creación del “Comité Interjurisdiccional de la Cuenca del Río Salí Dulce” como instancia de cooperación, colaboración y de coordinación entre las provincias integrantes de la cuenca y de las autoridades nacionales involucradas en la materia («Río Salí Dulce» 2018).

Dado que se declaró de interés público y prioritario las acciones, medidas y políticas adoptadas en materia de prevención de la contaminación de origen industrial de la Cuenca Salí Dulce, posteriormente a la creación del Comité surgieron instrumentos legales a partir de los cuales el Ministerio de Ambiente intervino en el marco de sus competencias frente a esta problemática.

En diciembre de 2011 se suscribió el Acta Acuerdo entre la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, la provincia de Tucumán, la provincia de Santiago del Estero, y la Defensoría del Pueblo de la Provincia de Santiago del Estero, cuyo objeto recayó en la reducción de la contaminación en la cuenca del Río Salí Dulce.

Su principal antecedente fue el “Acuerdo para la Prevención de la Contaminación de Origen Industrial en el Embalse de Río Hondo” de noviembre de 2011, que suscribiera la Secretaría de Estado de Medio Ambiente de Tucumán con los titulares de diez Ingenios tucumanos, en donde el objeto del mismo resultó fijar los alcances de las medidas de prevención de la contaminación de origen industrial en el embalse de Río Hondo.

A través de la Dirección de Gestión Ambiental de los Recursos Hídricos, el Ministerio brinda su asistencia técnica y financiera a la Comisión Técnica del Comité Interjurisdiccional de la Cuenca del Río Salí Dulce. La asistencia se centra en el desarrollo de acciones de fortalecimiento institucional y el desarrollo de capacidades en las provincias involucradas.

Asimismo, en el marco de la Resolución JGM N.º 169/2013 que crea la “Unidad Técnica de Implementación de Acuerdos de la Cuenca Salí Dulce y Embalse de Río Hondo”, los técnicos de esta dirección y los técnicos de la Defensoría del Pueblo de Santiago del Estero y de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente de Tucumán, desarrollaran inspecciones a ingenios indicados en los acuerdos de referencia.

1.2.2 Proceso Poscosecha

El limón al ser un cultivo de estación requiere de un acopie para que la exportación y la comercialización dentro del mercado interno se mantenga constante al largo del año, para ello es que deben pasar por un tratamiento poscosecha en el cual se le agregan diversos fungicidas a la fruta. Esto es necesario para evitar las enfermedades por el frío de conserva que de no ser así generaría una pérdida del 12% de la producción. Las enfermedades que afectan al acopio del limón, son en su mayoría causadas por hongos del tipo *Penicillium digitatum* (podredumbre

verde o “moho verde”), *Penicillium italicum* (podredumbre azul o “moho azul”), *Penicillium ulaiense* (“whisker mold”) y *Geotrichum citri-aurantii* todos ellos causan la podredumbre del fruto (Carbajo Romero M. S. et al. 2019). En la figura 1.7 se puede observar el impacto del moho verde al fruto.



Figura 1.7: Limón afectado por moho verde

El proceso de poscosecha dentro de las plantas empaquetadoras tal como se esquematiza en la figura 1.8, se divide en dos etapas: preempaque y empaque (Molina et al. 2018).

Preempaque: en esta etapa se hace una primera selección de la fruta, donde se descarta la fruta que no se encuentren dentro de los parámetros de calidad (aspectos organolépticos como tamaño, color, forma, etc.), la fruta aceptada se clasifica según tonos de color para su posterior desverdización. La fruta descartada es destinada a su industrialización y no recibe tratamiento químico, a diferencia de la fruta destinada a ser empacada que sí es tratada. Los pasos seguidos desde la recepción de la materia prima son:

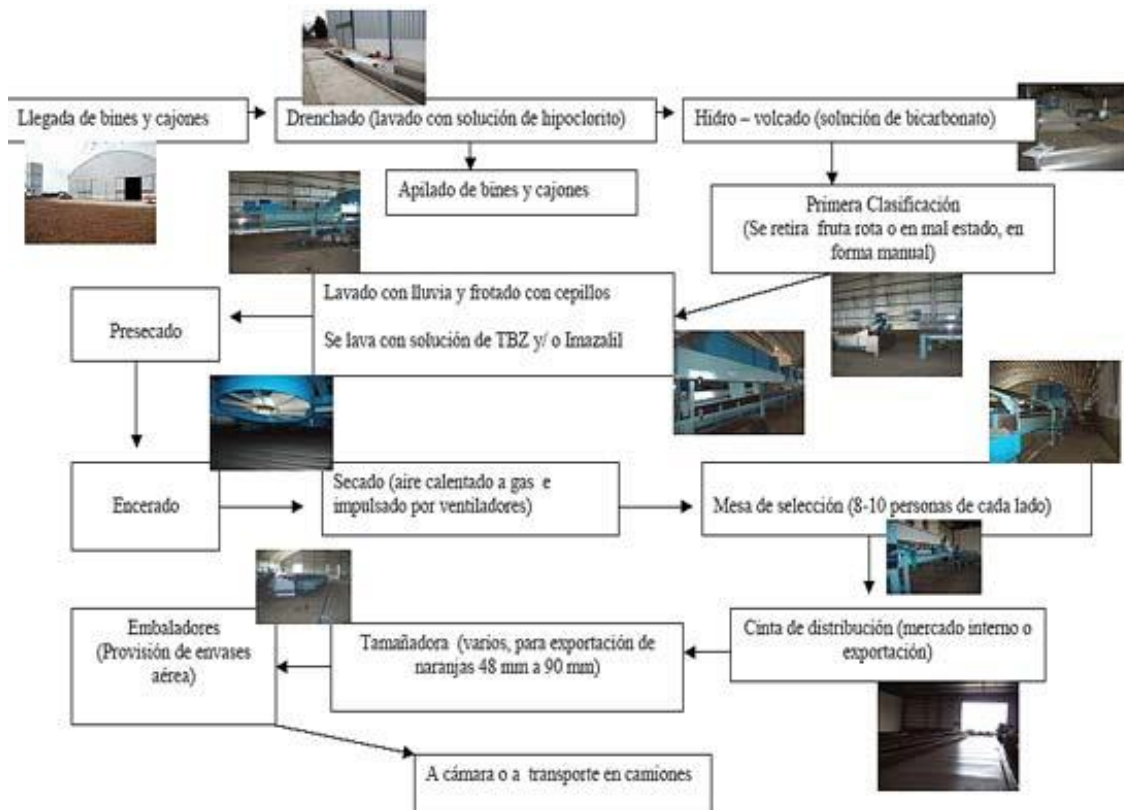


Figura 1.8: Proceso poscosecha en planta de empaquetamiento. Fuente: (Mujica y Sánchez 2017)

- Descarga y traslado de bines (*grandes cajones donde se almacena la fruta*), y desalojo de la fruta hacia piletones con agua.
- Desinfección de bines: Luego de su desalojo, los bines son conducidos a una cabina de desinfección por aplicación de agua clorada de concentración de 200 ppm, mediante un sistema de aspersion de ciclo cerrado. El agua de la cabina se renueva cada 24 horas coincidiendo con la frecuencia de su limpieza.
- Lavado y escurrido: La fruta del piletón es llevada por una corriente de agua y transportada sobre tablillas hasta un sistema de lavado por cepillado e inyección de agua clorada, el escurrido se hace sobre rodillos de goma látex.
- Selección-descarte automático y descarte manual de fruta
- **Aplicación de químicos poscosecha:** Es indispensable tratar los frutos con un producto fungicida con el fin de protegerlos contra los ataques de hongos. Los productos utilizados son **tiabendazol e imazalil**.

- Enjuague y secado: La fruta ingresa luego a un sector de enjuague con agua potable en **ciclo abierto**, eliminando el agua de enjuague por un desagüe aproximadamente **20 m³/h**. El secado se hace con una corriente de aire caliente durante 30-40 segundos.
- Desverdizado. Es una operación que se efectúa en frutos recolectados precozmente, pero aptos para el consumo final. La acción de las bajas temperaturas, necesarias para darle color, es reemplazada por una mezcla de aire y gas de etileno que provoca el cambio de coloración de la cáscara. Esta operación se practica en cámaras de desverdizado.

Empaque: se acondiciona la fruta para mantener sus atributos hasta su llegada al consumidor. Se trata con fungicidas y cera para evitar su deshidratación. Los pasos de esta etapa son:

- Identificación y volcado de bins y descarga de la fruta: Manteniendo en todo momento la identidad de la fruta, se vuelcan los bins sobre una rampa hacia una pileta con agua clorada cuya concentración se mantiene en forma automática y se renueva cada 8 horas. Los bins son desinfectados de manera similar a lo indicado en preempaque.
- Descarte manual, enjuague y escurrido. Se descartan manualmente las frutas en mal estado, se enjuagan con agua a ciclo abierto y se escurren por ventilación sobre cepillos.
- **Aplicación de químicos poscosecha:** Se aplican productos químicos post cosecha de acción preventiva de infecciones.
- Secado de la fruta.
- Aplicación de cera.
- Selección y descarte. Por un sistema de selección CAB (Sunkist) se separa la fruta por tamaños, colores y calidades diferentes. La fruta con características fuera de los estándares se recoge en bins para luego ser utilizado en ventas de mercado interno.
- Embalaje manual e identificación de la fruta.

1.2.3 Relevamiento de plaguicidas que se utilizan en la poscosecha del limón

En cítricos los fungicidas sintéticos son la base en el control de podredumbres de poscosecha. El uso de fungicidas en poscosecha de cítricos en Argentina se encuentra regulado por el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria - Cuidamos la sanidad animal, vegetal y la inocuidad de los alimentos (SENASA). En la tabla 1.1, se señalan los principios activos

autorizados y sus niveles de residuos permitidos sobre la superficie y pulpa del fruto. (INTA, 2020). Entre los más utilizados se encuentra el Imazalil y el Tiabendazol.

Table 1.1: Principios activos actualmente autorizados para su uso en postcosecha de cítricos

Principio activo	Cultivos	Residuos (mg /Kg) *
BENOMIL	Cítricos en general	0,5
CARBENDAZIM	Cítricos en general	5
GUAZATINE	Cítricos en general	2
GUAZATINE	Cítricos en general (sin cáscara)	0,5
IMAZALIL	Cítricos en general (pulpa)	0,5
IMAZALIL	Cítricos en general	5
ORTOFENILFENATO DE SODIO	Cítricos en general	5
PROPICONAZOLE	Cítricos en general	6
TIABENDAZOL	Cítricos en general	10
AZOXISTROBINA	Limón	15
FLUDIOXONIL	Limón, Mandarina, Naranja y Pomelo	10
PYRIMETANIL	Naranja, Mandarina, Pomelo y Limón	5

*Residuos mg de fungicida por kg de cascara

El Imazalil es fungicida sistémico, derivado del imidazol, que fue introducido por la Janssen Pharmaceutica en 1972 (Bovi Mitre et al. 2004). Actúa inhibiendo la síntesis del ergosterol, altera la función de la membrana e inhibe la esporulación. Es ampliamente utilizado en las plantas de empaques cítricas del mundo para el control de los mohos verde y azul (Ricardo Murray, Daniel Vázquez, y Ana Paula 2019; Altieri et al. 2013)

La *Council Directive* de la Unión Europea (*Council Directive*, 1998) en relación a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano establece que la concentración total de plaguicidas no puede superar 0,05 mg/lt. Debido a su baja biodegradabilidad, las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales no pueden eliminar sustancias como el imazalil (Santiago et al. 2013). En ese sentido, una parte importante de la comunidad científica aboca sus estudios al desarrollo de metodologías para la remoción de imazalil de aguas. Entre las técnicas evaluadas se destacan, desde el punto de vista cuantitativo, aquellas que contemplan la degradación por fotocátalisis (Hazime et al. 2012; 2014; Santiago et al. 2015; Dunia E. et al. 2011; Carra et al. 2014). Otros contemplaron la remediación de efluentes de la industria agro-alimentaria por

técnicas combinadas de biotratamientos seguido de fotocátalisis (Jiménez-Tototzintle et al. 2015). La relación de cantidad de trabajos publicados sobre la eliminación de Imazalil de matrices acuosas mediante fotocátalisis y aquellos que contemplan el uso de técnicas de adsorción, es asimétrica, siendo los últimos mucho menos abundantes que los primeros (Hu et al. 1998; Martín-González et al. 2014).

El Tiabendazol, al igual que otros fungicidas derivados de benzimidazoles, apareció en el mercado a partir de la década del 1960 (Bovi Mitre et al. 2004). Es un fungicida sistémico que actúa inhibiendo la mitosis celular. Las ventajas de este producto es su gran efectividad sobre los hongos de heridas, su sistema que le permite penetrar a través de la cutícula y epidermis en el interior de la corteza y poder así detener las infecciones inactivas o el joven desarrollo micelar. Su gran actividad antiesporulante frente a *Penicillium* spp y su baja toxicidad lo hacen favorito. (Ramallo et al., 2011).

La legislación en países desarrollados admite para este fungicida como criterio de calidad de agua un máximo de 0,024 ppm/lit (Teunissen-Ordelman, H.G, y Schran, S.M, 1997). Los datos consignados indican que los efluentes de las plantas empacadoras de fruta exceden 40 veces los límites permitidos con la consecuente contaminación. El punto de mayor incidencia en la contaminación, es la línea de empaque donde circulan 200 lit de fungicida (producto comercial) cada 48 horas. Estas aguas se descargan a los canales abiertos mencionados. (Lowey 2003).

La adsorción de tiabendazol en montmorillonitas ha sido reportada en diversas publicaciones desde el año 1975, (Aharonson y Kafkafi 1975), en adelante (Draoui et al. 1998; B. Lombardi, Baschini, y Torres Sánchez 2003; B. M. Lombardi et al. 2006; Roca Jalil et al. 2014).

Para este trabajo de tesis, se planteó desarrollar un material compuesto híbrido monolítico que opere como filtro de plaguicidas (en este caso imazalil y tiabendazol) que se encuentran en efluentes agroindustriales. Cabe resaltar que los plaguicidas estudiados en este trabajo, con el fin de simular al efluente agroindustrial tal como son generados actualmente por las empresas poscosecha en la región, fueron utilizados en su formulación comercial.

1.2.4 Sistemas de tratamiento usados para la descontaminación de efluentes poscosecha

Los sistemas de tratamiento terciario actualmente instalados en las depuradoras de aguas residuales, como la micro y ultrafiltración, ósmosis inversa, adsorción con carbón

activado, etc., suelen no ser suficientemente eficaces para lograr aguas con un mínimo contenido en los contaminantes más persistentes, como fenoles, plaguicidas, etc. Por ello se suele requerir de otros tratamientos que logren este objetivo (Robles, Rojo, y Bas 2011). Cabe destacar que estos tratamientos son tecnologías muy costosas de aplicar y, por ende, pocas empresas de Argentina pueden acceder a ellas.

Las plantas de mayor capacidad tecnológicas aplican el sistema de tratamiento poscosecha en Batch (tratamiento por lotes) el cual consta de grandes tanques o piletones a cielo abierto, como se ve en la figura 1.9, con agitación en los cuales el líquido es vertido y agitado junto a grandes cantidades de material removedor (el cual retiene el contaminante) y luego el líquido clarificado es vertido nuevamente al cauce del río.



Figura 1.9: Piletas de tratamiento por lote de efluentes. Sistema Hídrico cerrado. Fuente: Planta de empaquetamiento Citrusvil

Este tipo de tecnología utiliza grandes volúmenes de agua y material adsorbente, lo que genera grandes cantidades de barros (el material adsorbente saturado), los cuales deben ser confinados, es decir se genera un residuo secundario. A su vez se debe tener en cuenta si estos barros generan lixiviados el adecuado tratamiento de los mismos o confinamientos de estos.

También se debe considerar que al ser grandes tanques requieren de agitación constante, por lo que este tipo de tratamientos son altamente desfavorables desde el punto de vista energético y ambiental.

1.3 Sistema de tratamiento propuesto

El compromiso y desafío de los profesionales especializados en tecnologías ambientales se encuentran en desarrollar tecnologías sostenibles para el medio ambiente, y especialmente en Argentina deben ser económicas para facilitar su implementación. En este trabajo de tesis se plantea el desarrollo de un sistema para el tratamiento de efluentes agroindustriales el cual se aplicaría en el punto de descarga de los mismo previo a los cuerpos de agua. Tal que reemplace los métodos actuales de adsorción en Batch por un tratamiento en continuo utilizando filtros monolíticos que sean capaces de remover los contaminantes y genere menos cantidad de desechos secundarios, como lo son actualmente los lodos, reduzca el consumo energético al no requerir agitación constante, entre otros beneficios como, no requerir del uso de técnicas de floculación o centrifugación para separar el agua tratada debido al tamaño de partícula del material adsorbente.

El material híbrido que se propone, contiene como adsorbente principal una arcilla de origen nacional, inmersa en una matriz porosa consolidando un material homogéneo, capaz de operar como columna permeable al flujo de la corriente del efluente. Y contempla una innovación tecnológica ya que hasta el momento la mayoría de los trabajos científicos aplican tratamientos en continuo mediante columnas de relleno; las ventajas de usar un filtro monolítico frente a una columna de relleno radican en disminuir las variables de empaquetamiento, las cuales afectan la operación de las mismas, ya que se proyecta la posibilidad de escalado y transferencia tecnológica.

Referencias Bibliográficas

Aharonson, Nadav., y Uzi. Kafafi. 1975. «Adsorption of Benzimidazole Fungicides on Montmorillonite and Kaolinite Clay Surfaces». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 23 (3): 434-37. <https://doi.org/10.1021/jf60199a069>.

Altieri, Giuseppe, Giovanni Carlo Di Renzo, Francesco Genovese, Mariarosaria Calandra, y Maria Concetta Strano. 2013. «A New Method for the Postharvest Application of Imazalil Fungicide to Citrus Fruit». *Biosystems Engineering* 115 (4): 434-43. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.04.008>.

Bovi Mitre, M. G., N. R. Wierna, Z. Retamozo, y M. A. Ruggeri. 2004. «Curva de Degradación del Plaguicida Imazalil en Frutos Maduros de Pomelos durante el Almacenamiento en Frio». *Información tecnológica* 15 (3): 67-70. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642004000300010>.

Carbajo Romero M. S., Aguirre C. M., Farias M.F., y Torres Leal G. 2019. *El cultivo de limón: fenología y principales enfermedades en Tucumán*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Ediciones INTA.

Carra, I., S. Malato, M. Jiménez, M. I. Maldonado, y J. A. Sánchez Pérez. 2014. «Microcontaminant Removal by Solar Photo-Fenton at Natural PH Run with Sequential and Continuous Iron Additions». *Chemical Engineering Journal* 235 (enero): 132-40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.029>.

Council Directive 98/50/EC of 29 June 1998 Amending Directive 77/187/EEC on the Approximation of the Laws of the Member States Relating to the Safeguarding of Employees' Rights in the Event of Transfers of Undertakings, Businesses or Parts of Businesses. 1998. *OJ L*. Vol. 201. <http://data.europa.eu/eli/dir/1998/50/oj/eng>.

Cristina Botías et al. 2019. «Impact of pesticide use on the flora and fauna of field margins and he». 2019. <https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.4324/9781315121413-5/impact-pesticide-use-flora-fauna-field-margins-hedgerows-cristina-bot%3%ADas-kate-basley-elizabeth-nicholls-dave-goulson>.

Draoui, K., R. Denoyel, M. Chgoura, y J. Rouquerol. 1998. «Adsorption of Pesticides on Soil Components». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 51 (3): 831-39. <https://doi.org/10.1007/BF03341460>.

Dunia E., Santiago, Melián Elisenda Pulido, Rodríguez Cristina Fernández, Méndez José A. Ortega, Pérez-Báez Sebastián O., y Doña-Rodríguez José M. 2011. «Degradation and Detoxification of Banana Postharvest Treatment Water Using Advanced Oxidation Techniques». *Green and Sustainable Chemistry* 2011 (agosto). <https://doi.org/10.4236/gsc.2011.13008>.

European Commission. 2009. *Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 Concerning the Placing of Plant Protection Products on the Market and Repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC*. *OJ L*. Vol. 309. <http://data.europa.eu/eli/reg/2009/1107/oj/eng>.

European Commission. 2013. *Commission Implementing Regulation (EU) No 781/2013 of 14 August 2013 Amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011, as Regards the Conditions of Approval of the Active Substance Fipronil, and Prohibiting the Use and Sale of Seeds Treated with Plant Protection Products Containing This Active Substance Text with EEA Relevance*. *OJ L*. Vol. 219. http://data.europa.eu/eli/reg_impl/2013/781/oj/eng.

FAO. 1987. *El estado mundial de la agricultura y la alimentación: 1986, análisis mundial, análisis por regiones, financiación del desarrollo agrícola*. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación

«Fungicidas autorizados para postcosecha de cítricos | Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria». 2020. INTA. 2020. <https://inta.gob.ar/noticias/fungicidas-autorizados-para-postcosecha-de-citricos>.

Galindo, Vece M., Perondi M., M. Monserrat Aráoz, García G., M. del V. Hidalgo, Apella M., y Blesa M. 2001. «Chemical Behavior of the Salí River, Province of Tucumán, Argentina». *Environmental Geology* 40 (7): 847-52. <https://doi.org/10.1007/s002540100243>.

González, M. C, Pourrieux, J. A, Reguera, M. C ; Guillén, y Rayó, A; Montalbán. 2011. «CALIDAD DE AGUA EMPLEDA EN EMPAQUES DE FRUTA DE TUCUMÁN», 2011.

Hazime, R., C. Ferronato, L. Fine, A. Salvador, F. Jaber, y J. -M. Chovelon. 2012. «Photocatalytic Degradation of Imazalil in an Aqueous Suspension of TiO₂ and Influence of Alcohols on the Degradation». *Applied Catalysis B: Environmental* 126 (septiembre): 90-99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.007>.

Hazime, R., Q. H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber, y J. -M. Chovelon. 2014. «Comparative Study of Imazalil Degradation in Three Systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈». *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (enero): 286-91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.001>.

Hu, Jian-ying, Takako Aizawa, Yutaka Ookubo, Takeshi Morita, y Yasumoto Magara. 1998. «Adsorptive Characteristics of Ionogenic Aromatic Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon». *Water Research* 32 (9): 2593-2600. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00014-1).

Larramendy, Marcelo, y Sonia Soloneski. 2015. *Toxicity and Hazard of Agrochemicals*. BoD – Books on Demand.

Lepori, Edda C VILLAAMIL, y Graciela BOVI Mitre. 2013. «SITUACIÓN ACTUAL DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS EN ARGENTINA», 20.

Loewy, Miriam, Gabriela Carvajal, Marisa Novelli, Hector Labollita, Julio Ramos, Gabriel Neme, Carlos Saenz, y Ana Maria Pechen de D'Angelo. 1999. «Plaguicidas en aguas subterráneas en el valle del río Neuquén». *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 66-69. <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/bin-139560>.

Lombardi, B, M Baschini, y R. M Torres Sánchez. 2003. «Optimization of Parameters and Adsorption Mechanism of Thiabendazole Fungicide by a Montmorillonite of North Patagonia, Argentina». *Applied Clay Science, Clay Minerals and the Environment*, 24 (1): 43-50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.005>.

Lombardi, Bárbara M., Rosa M. Torres Sanchez, Pierre Eloy, y Michel Genet. 2006. «Interaction of Thiabendazole and Benzimidazole with Montmorillonite». *Applied Clay Science* 33 (1): 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.03.010>.

Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO Riego y Drenaje - 55) Capítulo 4 - los plaguicidas, en cuanto contaminantes del agua. 1997. <https://www.fao.org/3/w2598s/w2598s06.htm>.

Martín-González, M. A., O. González-Díaz, P. Susial, J. Araña, J. A. Herrera-Melián, J. M. Doña-Rodríguez, y J. Pérez-Peña. 2014. «Reuse of Phoenix Canariensis Palm Frond Mulch as Biosorbent and as Precursor of Activated Carbons for the Adsorption of Imazalil in Aqueous Phase». *Chemical Engineering Journal* 245 (junio): 348-58. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.050>.

Mas, Laura Inés, Virginia Aparicio, Eduardo De Geronimo, y José Luis Costa. 2020. «Pesticides in Water Sources from the East of Santiago Del Estero, Argentina», 1.

Miyamoto, Mitsugu, Hitoshi Tanaka, y Toshiyuki Katagi. 2008. «Ecotoxicological Risk Assessment of Pesticides in Aquatic Ecosystems», 18.

Molina, Néstor Albino, Andrés Ramírez, Alberto Martín Gochez, y Edgardo Pascual Lombardo. 2018. «Economía del limón en el nordeste argentino en la campaña 2018». https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_s.t._63_economia_del_limon_en_el_nordeste_argentino.pdf

Mujica y Sánchez. 2017. «Evaluación de impacto ambiental de empaque de fruta para exportación Mocoetá Corrientes. Parte 2 – Estructplan». 2017. <https://estrucplan.com.ar/evaluacion-de-impacto-ambiental-de-empaque-de-fruta-para-exportacion-mocoeta-corrientes-parte-2/>.

Pacheco, Roberto Matías y Evelyn Itati Barbona. 2017. *Manual de uso seguro y responsable de agroquímicos en cultivos frutihortícolas*. 1a ed. Bella Vista, Corrientes.: INTA. <https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta-manual-uso-agroquimicos-frutihorticola.pdf>.

Ricardo Murray, Daniel Vázquez, y Ana Paula, eds. 2019. *Manual de poscosecha de frutas Manejo integrado de patógenos*. 2º Edición revisada. Buenos Aires: INTA Ediciones.

«Río Salí Dulce». 2018. Argentina.gob.ar. 14 de marzo de 2018.
<https://www.argentina.gob.ar/ambiente/agua/cuencas/salidulce>.

Robles, Francisco Osorio, Juan Carlos Torres Rojo, y Mercedes Sánchez Bas. 2011. *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes.: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales*. Ediciones Díaz de Santos.

Roca Jalil, M. Eugenia, Miria Baschini, Enrique Rodríguez-Castellón, Antonia Infantes-Molina, y Karim Sapag. 2014. «Effect of the Al/Clay Ratio on the Thiabendazol Removal by Aluminum Pillared Clays». *Applied Clay Science* 87 (enero): 245-53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.014>.

Santiago, Dunia E., José M. Doña-Rodríguez, J. Araña, C. Fernández-Rodríguez, O. González-Díaz, J. Pérez-Peña, y Adrián M. T. Silva. 2013. «Optimization of the Degradation of Imazalil by Photocatalysis: Comparison between Commercial and Lab-Made Photocatalysts». *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139 (julio): 391-400. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.024>.

Santiago, Dunia E., M. R. Espino-Estévez, Gabriel V. González, J. Araña, O. González-Díaz, y J. M. Doña-Rodríguez. 2015. «Photocatalytic Treatment of Water Containing Imazalil Using an Immobilized TiO₂ Photoreactor». *Applied Catalysis A: General* 498 (junio): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.021>.

Secretaría de Política Económica y Subsecretaría de Programación Microeconómica. 2018. «INFORMES DE CADENAS DE VALOR». Secretaría de Política Económica Subsecretaría de Programación Microeconómica.

Solomon, Keith R. 2010. «Chapter 56 - Ecotoxicological Risk Assessment of Pesticides in the Environment». En *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition)*, editado por Robert Krieger, 1191-1217. New York: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374367-1.00056-2>.

«United Nations. Documentation, Reference, & Terminology Section. Environment and Development (Vol. 2)». 1993. En . UN,. <https://digitallibrary.un.org/record/160453>.

Werenitzky, Daniel. 2003. «ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA VARIACIÓN TEMPORAL Y ESPACIAL DE LA CALIDAD DEL AGUA EN LA CUENCA DEL RIO SALI-DULCE (ARGENTINA)». https://www.academia.edu/9300050/AN%C3%81LISIS_ESTAD%C3%8DSTICO_DE_LA_VARIACI%C3%93N_TEMPORAL_Y_ESPACIAL_DE_LA_CALIDAD_DEL_AGUA_EN_LA_CUENCA_DEL_RIO_SALI_DULCE_ARGENTINA.



CAPITULO 2

Objetivos



CAPITULO 2: Objetivos

2.1 Objetivo General

Desarrollar, a través del estudio de las variables y parámetros del sistema, un filtro para el tratamiento de efluentes agroindustriales.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar distintos minerales arcillosos en explotación de la República Argentina y evaluar su potencial como adsorbente y componente estructural para el desarrollo de filtros con aplicación en el tratamiento de efluentes acuosos provenientes de agroindustrias.
- Estudiar las problemáticas actuales que generan los efluentes líquidos de las agroindustrias de poscosecha en las economías regionales, en particular, la cítrica en el Norte de Argentina.
- Sintetizar un material compuesto híbrido cuyo componente mayoritario sea la bentonita contenida en la estructura formada por dos materias primas comerciales mediante el uso de la técnica sol-gel. Este material debe conformar un monolito para operarse como columna adsorbente. Operar, evaluar, optimizar y modelar la eficiencia de las columnas conformadas.

A black and white photograph showing a large stack of papers and books on the left side of the frame. The papers are slightly blurred, suggesting a shallow depth of field. The books are stacked neatly, with their spines visible. The background is out of focus, showing what appears to be a desk or a study area.

CAPITULO 3

Marco teórico e
hipótesis en las que
se enmarca este
trabajo de tesis



CAPITULO 3: Marco teórico e hipótesis en las que se enmarca este trabajo de tesis

3.1 Bentonitas: Propiedades físico-químicas de montmorillonitas

La importancia geoquímica de los minerales arcillosos se debe, en particular, a su alta superficie específica y propiedades de intercambio iónico. Estas características hacen que los minerales arcillosos tengan una gran importancia en la química superficial de los suelos y sedimentos que los contienen. Debido a estas propiedades, las aplicaciones industriales se han incrementado con el transcurso del tiempo y van desde aplicaciones en cerámica, perforación petrolera, aislamiento de desechos, industrias metalúrgicas y del papel, por mencionar algunas. Sus aplicaciones químicas incluyen su uso como adsorbentes, agentes decolorantes, intercambiadores iónicos, catalizadores, etc. (Srinivasan, 2011; Awad et al., 2019; Lazaratou et al., 2020; Thiebault, 2020).

Los minerales arcillosos se clasifican como filosilicatos o silicatos laminares ya que presentan estructura laminar (*phyllo* = hoja). Su tamaño es coloidal, distinguiéndose de otros materiales coloidales debido a las formas de partícula (anisométrica y frecuentemente irregulares); poseen una distribución de tamaño de partícula amplia; tienen diferentes tipos de cargas eléctricas permanentes en las láminas y variables dependientes del pH en los bordes; elevada capacidad de intercambio catiónico y la flexibilidad de las láminas conlleva a distintos modos de agregación (Heller-Kallai, 2006). Uno de los grupos más importantes encontrado en suelos y sedimentos son las llamadas esmectitas, mientras que la bentonita es el nombre que recibe el material en estado natural, muestra total, formada mayoritariamente por minerales esmectíticos y en menor proporción por otros minerales, llamados acompañantes. Montmorillonita, es un mineral miembro de la familia de las esmectitas y se encuentra como componente mayoritario en las bentonitas de la Norpatagonia Argentina (Lombardi, 2004).

En nuestro país encontramos arcillas en diversos yacimientos de las provincias de Buenos Aires, Córdoba, Chubut, Entre Ríos, Jujuy, La Rioja, Mendoza, Misiones, Neuquén, Río Negro, Salta, San Juan, San Luis, Santiago del Estero y Tucumán. Según el tipo de arcillas, sus propiedades y calidad, se emplean en la industria del cemento portland, industria de la cerámica roja o blanca, fabricación de revestimientos cerámicos para piso o de ladrillos refractarios, entre otras aplicaciones. Los depósitos más importantes de bentonita se ubican en el ámbito de la

cuenca sedimentaria Neuquina (que abarca parte de las provincias de Neuquén, Río Negro y La Pampa). La producción de Río Negro representa casi la mitad de la producción de bentonita a nivel nacional (SEGEMAR, 2004). La importancia de los yacimientos de bentonita de la cuenca Neuquina radica en que están formados casi exclusivamente por montmorillonitas, acompañadas de impurezas (feldespatos, cuarzo, yeso, trazas de vidrio, zeolitas, etc.).

Excepto los procesos de clasificación por granulometría y molienda, actualmente son pocas las empresas que a nivel industrial agreguen valor a las bentonitas como podría ser la producción de filtros y compuestos híbridos arcillosos.

3.1.1 Estructura cristalina

Los filosilicatos en general, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos asociado a Si y Al conformando tetraedros y octaedros, respectivamente, tal como se muestra en el esquema de la figura 3.1. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. Estas capas tetraédricas (o siloxánicas) se unen a otras octaédricas de óxidos de aluminio $(\text{Al}_2\text{O}_6)^{6-}$. El plano de unión entre ambas capas está formado por los átomos de oxígeno de los tetraedros que no están compartidos con otros tetraedros (oxígenos apicales) y por grupos OH^- de la capa octaédrica, de forma que, en este plano queda un grupo OH^- en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas -tetraédrica y octaédrica-y se denominan bilaminares, 1:1 o T:O; o bien por tres capas -una octaédrica y dos tetraédricas-denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

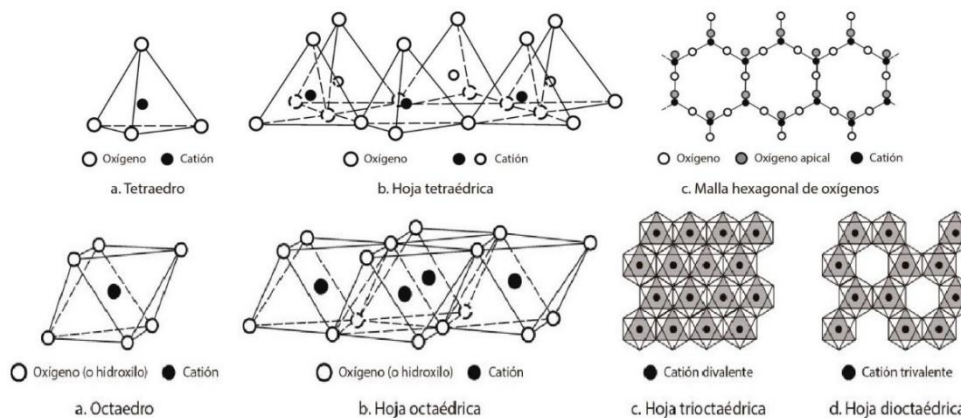


Figura 3.1: Representación de hojas tetraédricas y octaédricas.

Las esmectitas son filosilicatos 2:1, normalmente, Si^{4+} , Al^{3+} y Fe^{3+} ocupan sus sitios tetraédricos, la sustitución de un Si^{4+} por un catión R^{3+} en el sitio tetraédrico crea un exceso de carga negativa en los oxígenos basales y en el oxígeno apical. Esto afecta la carga total (basal y de borde) de la lámina 2:1 así como también la carga negativa local en la superficie o base de la lámina. Los sitios octaédricos pueden ocuparse por cationes trivalentes (R^{3+}), normalmente Al^{3+} o Fe^{3+} en dos sitios octaédricos, con una vacancia en el tercer sitio $[(\text{R}^{3+})_2(\text{OH})_6]$; o por cationes divalentes (R^{2+}) normalmente Fe^{2+} , Mg^{2+} o Mn^{2+} en todos los sitios octaédricos $[(\text{R}^{2+})_3(\text{OH})_6]$. Cuando los cationes mayoritarios en la capa octaédrica son los R^{2+} , se denominan esmectitas trioctábricas; mientras que cuando los cationes mayoritarios son los R^{3+} , se denominan esmectitas dioctábricas. La sustitución de R^{3+} o R^{2+} por cationes de menor estado de oxidación y la presencia de vacancias en la capa octaédrica genera un exceso de carga negativa en las láminas.

Las cargas negativas permanentes, originadas por las sustituciones isomórficas que ocurren naturalmente por procesos geológicos en las capas tetraédricas y octaédrica, se balancean en las esmectitas por la presencia en el espacio interlamina (espacio existente entre dos láminas consecutivas) de cationes inorgánicos. La naturaleza química de estos cationes (radio iónico, entalpía de hidratación, etc.) determinan en parte las propiedades físico-químicas del mineral. Una característica común de estos cationes es su entalpía de hidratación, cuyos valores se encuentran en el rango de -300 a -1500 kJ/mol. Como resultado, estos cationes se presentan siempre con una esfera de hidratación completa o parcial, lo que aporta a la hidrofobicidad de estos minerales (Heller-Kallai et al., 2006).

En particular, la montmorillonita es una esmectita dioctaédrica, y sus cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). La Figura 3.2 muestra la estructura cristalina de la montmorillonita y su composición general.

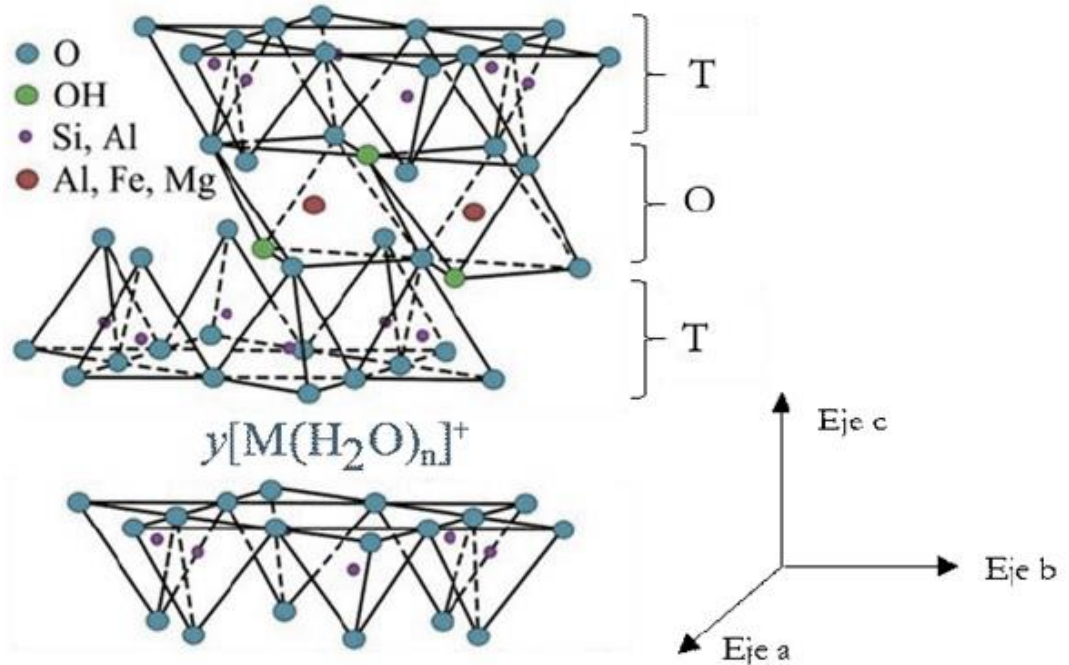


Figura 3.2: Estructura cristalina de la montmorillonita. T: capa tetraédrica, O: capa Octaédrica

La unidad formada por una lámina más la interlámina o intercapa es la unidad estructural de la montmorillonita. El espaciado basal es la distancia entre láminas a lo largo del eje c (Fig. 3.2) y puede ser medido por difracción de rayos X (DRX).

La DRX es el resultado de la interacción de radiación electromagnética (en la región de los rayos X) con los átomos de un sólido, cuando las distancias entre éstos en la estructura cristalina son comparables con la longitud de onda de la radiación. En ciertas direcciones, (ángulos de incidencia, θ) los rayos dispersados elásticamente interfieren constructivamente. Estos valores de θ , la longitud de onda de los rayos y el espaciado de la red (d_{hkl}) están relacionados por la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Un difractograma es un gráfico donde se plasma la ecuación de Bragg aplicada a un material, graficándose picos que corresponden a las interferencias constructivas de la longitud de onda utilizada que incide sobre un material y su correspondiente ángulo donde ocurre la

interferencia mencionada, el cual se correlaciona con el espaciado entre los planos cristalinos que está evaluando. Dependiendo de las condiciones de interferencia cada plano de átomos produce una serie de n reflexiones, a partir de los cuales puede calcularse la distancia interlaminar empleando la ecuación de Bragg (Ec. 3.1). Cada compuesto tiene su propio grupo característico de valores d_{hkl} e intensidades, las cuales son utilizadas para su identificación (Ladd, M. and Palmer, R., 2003; Lifshin, 2008). La interpretación cualitativa de un difractograma consiste en la identificación de las especies cristalinas, la cual se realiza comparando dicho difractograma con el de patrones.

El pico correspondiente al plano $d(001)$, corresponde en las montmorillonitas al espaciado basal, es decir, a la distancia existente entre dos láminas T:O:T que es igual a la suma del espesor de una lámina T:O:T más el espacio interlaminar. Es así que esta técnica permite medir el grado de expansión o hinchamiento, lo cual en el caso de las esmectitas es función del catión interlaminar. En este tipo de minerales, la distancia mínima entre láminas es 0,96 nm (Emmerich et al., 2001) y se determina en la montmorillonita deshidratada. En condiciones de humedad y a temperatura ambiente, este valor varía en función del catión interlaminar y de su grado de hidratación. Además, la incorporación de cationes orgánicos en la intercapa, dependiendo de la concentración y de su volumen molecular, provoca el incremento del espaciado basal que se traduce en corrimientos del pico $d(001)$ hacia menores ángulos si lo que ingresa como remplazo del catión existente es de mayor volumen que el catión o viceversa, o sea, entrara un compuesto de menor tamaño el pico se correría hacia valores de mayor ángulo.

La DRX se empleó a lo largo de este trabajo de investigación con el objetivo de comprobar la intercalación de distintos compuestos, ya sea los componentes de la mezcla sol-gel que se utilizó a la hora de la síntesis, en la zona interlaminar de las montmorillonitas, analizando el cambio en la posición del pico de reflexión $d(001)$; como así también la interacción con las distintas moléculas orgánicas de plaguicidas en los experimentos de adsorción.

3.1.2 Cargas superficiales

Las montmorillonitas presentan dos tipos de cargas superficiales: las cargas permanentes, debidas a las sustituciones isomórficas y vacancias en las láminas T:O:T y cargas variables dependientes del pH del medio.

Las cargas permanentes, aparecen como resultado de las sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas y octaédricas, y por vacancias en la capa octaédrica y se localizan en las

caras interlaminares y externa. Estas cargas estructurales son independientes del pH y generan un importante campo eléctrico negativo en las superficies basales.

Las cargas variables se originan por la interrupción de la red tridimensional y se sitúan en los bordes de las láminas. El desarrollo de estas cargas se deriva de la adsorción o la disociación de protones, por lo tanto, su signo y densidad dependen del pH de la dispersión. En un medio ácido, un exceso de protones crea cargas de borde positivas, y su densidad disminuye con el aumento de pH. Las cargas negativas son producidas por la disociación de los grupos silanol (Si-OH) y aluminol (Al-OH) (*Handbook of Clay Science*, 2013). Las reacciones ácido-base que ocurren en los bordes se esquematizan en la figura 3.3 donde SOH representa los grupos hidroxilo de borde.

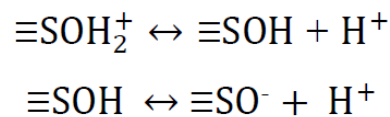


Figura 3.3 Equilibrios ácido-base en los sitios de bordes de la montmorillonita.

Este comportamiento anfótero de los bordes de la montmorillonita, junto a las cargas estructurales en los sitios basales, genera una heterogeneidad de cargas que afectan los modos de asociación de las láminas y su comportamiento coloidal. Es por ello que surgen algunos parámetros de especial interés para caracterizar y comprender el comportamiento de las montmorillonitas en suspensión. Por ejemplo, el punto de cero carga (PZC) es el pH al cual la carga eléctrica neta de la superficie está equilibrada (vale cero). Otro parámetro interesante para entender la reactividad de los bordes es el pH al cual la carga neta de los mismos es neutra. Este valor se denomina comúnmente punto de cero carga de borde ($\text{PZC}_{\text{borde}}$). A valores de pH por debajo de $\text{PZC}_{\text{borde}}$ la carga neta de bordes es positiva porque los grupos cargados positivamente exceden a aquellos cargados negativamente, mientras que a pH superiores a $\text{PZC}_{\text{borde}}$ ocurre lo contrario.

Experimentalmente no es posible medir la carga superficial de una partícula, por lo que se recurre a diferentes técnicas que permiten aproximarse a ese valor. Una manera de estimarla es midiendo el potencial zeta de una suspensión. Cuando la montmorillonita se suspende en agua, como cualquier partícula coloidal, desarrolla una red de cargas eléctricas en su superficie. Según el modelo de la doble capa eléctrica, se forma una capa de contra-iones (iones de carga opuesta a la de la partícula, positiva) llamada capa de Stern donde el potencial eléctrico decae

linealmente con la distancia; fuera de esta capa “fija”, en un área nebulosa o capa difusa, hay distintas composiciones de co-iones (iones de carga igual a la de la partícula, negativa) y el decaimiento del potencial eléctrico con la distancia es exponencial. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución. El potencial en el plano donde se unen la capa difusa y la de Stern se conoce como potencial zeta y es de especial importancia ya que puede ser medido de manera muy simple, por microelectroforesis, potencial de difusión o potencial de *streaming* (Lützenkirchen et al., 2014; S. Li et al., 2016; Z. Li et al., 2016) y otorga información sobre la distribución de los iones en la interfase sólido/líquido, e indirectamente, sobre la carga superficial del mineral.

Las medidas de potencial zeta basadas en la técnica de microelectroforesis, consisten en someter a una suspensión a la acción de un campo eléctrico; como consecuencia, las partículas migran en el campo y su velocidad y sentido están relacionados con su potencial zeta a través de la ecuación de Helmholtz–Smoluchowski (Hunter, 2013). Sin embargo, la relación entre la movilidad electroforética y el potencial zeta es bastante más complicada por diversos motivos, entre ellos la influencia de la conductividad en la superficie, el efecto de conductividad del líquido en los poros en el caso de materiales porosos, la geometría no esférica de los minerales de arcilla, etc. En ese sentido, el potencial zeta calculado a partir de la ecuación de Helmholtz–Smoluchowski no indica mucho más que la carga externa de las partículas y provee un valor proporcional a la movilidad electroforética (Heller-Kallai, 2006).

El pH al cual la potencial zeta es cero se denomina punto isoeléctrico (IEP). En algunos casos dicho valor es igual a PZC pero cuando existen adsorciones específicas, los valores de IEP y PZC difieren y para determinarlos se deben utilizar distintas técnicas (determinación del potencial de difusión y movilidad electroforética, respectivamente o potencial de difusión y curvas de titulación potenciométrica) (Escudey et al., 1986; Torres Sánchez et al., 2011).

Las montmorillonitas poseen cargas estructurales que, al exceder en magnitud a las cargas de borde (debido a que el borde representa apenas el 1% de la superficie total, mientras que las cargas dependientes del pH representan entre el 10 y el 20% de la carga total de superficie (Anderson and Sposito, 1991), determinan el comportamiento electrocinético del mineral. Esto explica que el potencial zeta de las montmorillonitas sea negativo en todo el intervalo de pH y que no pueda determinarse su IEP mediante curvas de potencial zeta. Aun a aquellos valores de pH a los cuales se esperarían bordes cargados positivamente o en forma neutra (pH entre 4 y 5,3 o menores) (Pecini and Avena, 2013), se observa potencial zeta negativo

debido al efecto dominante de las cargas permanentes. El IEP de la montmorillonita medido por potencial de difusión tiene un valor de pH comprendido entre 3,0 y 4,8 (Lombardi et al., 2003).

Las medidas de potencial zeta se utilizaron a lo largo de este trabajo de investigación con el objetivo de comprobar los cambios a nivel de cargas superficiales tanto por la incorporación de la montmorillonita a la matriz sol-gel en la síntesis, como por la unión de los plaguicidas.

3.1.3 Capacidad de intercambio catiónico

La presencia de cationes inorgánicos interlaminares y su posibilidad de intercambio es lo que amplió considerablemente el uso de las montmorillonitas en aplicaciones tecnológicas. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es la magnitud que cuantifica la tendencia de las montmorillonitas de sorber especies catiónicas de una solución, y se relaciona con la carga de capa (Thomas et al., 1999).

Este valor se expresa como equivalentes de carga positiva por unidad de masa de arcilla, por ejemplo, en [mmol/g]. En general, el intercambio entre cationes para compensar la carga negativa de las láminas cumple con las siguientes características:

- (I) es reversible;
- (II) el paso limitante de la velocidad es la difusión;
- (III) es estequiométrico; y
- (IV) en la mayoría de los casos prevalece la selectividad de un catión respecto de otro (Dixon et al., 1977).

El punto (IV) es lo que permite medir la CIC de un material, ya que, para determinarla experimentalmente, es necesario remplazar completamente todos los cationes inorgánicos de intercambio por cationes de referencia que no están presentes en la muestra de mineral. La selectividad por algunos cationes respecto a otros, se debe a diversos factores: esferas de hidratación de los cationes en la superficie y en la solución, interacciones electrostáticas catión-superficie y catión-catión, interacciones entre las moléculas de agua y la superficie, carácter de polarizabilidad de los cationes, factores entrópicos, etc. La presencia de cationes en la superficie interlaminares le confiere a la montmorillonita la particular capacidad de expansión por

hidratación de dichos cationes, los cuáles son fácilmente intercambiables de acuerdo a la carga del mismo. En general para las montmorillonitas, los cationes divalentes son preferidos respecto a los monovalentes, y los cationes orgánicos son preferidos respecto a los inorgánicos (Narine and Guy, 1981).

Actualmente existen una gran variedad de metodologías para medir la CIC. En todos los casos, se trata como se dijo más arriba, de desplazar los cationes inorgánicos interlaminares con un catión o complejo catiónico de referencia, en un volumen conocido de solución y pH y determinar analíticamente los cationes salientes mediante absorción atómica, espectrofotometría, titulaciones, etc. El valor obtenido depende de la naturaleza de los cationes de intercambio, del tamaño de partícula, de la temperatura, de las condiciones de fase (si se trabaja con una suspensión diluida o concentrada, en fase acuosa o empleando un solvente orgánico, o si se mide en reacciones en estado sólido), etc. Además, como algunos cationes también pueden complejarse con sitios de borde cuya carga depende del pH, es muy importante determinar el pH al cual se la mide (Heller-Kallai, 2006).

3.2 Adsorción

De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) es posible definir el término adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfásial (IUPAC, 1997). Este proceso puede tener lugar en una interfase gas-sólido o líquido-sólido.

El fenómeno de adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas moleculares en la superficie de los sólidos. Así, cuando un sólido se pone en contacto con un gas o un líquido, se produce una interacción con la superficie del mismo que tiende a compensar las fuerzas residuales, provocadas por la atracción y retención sobre su superficie, de las moléculas del gas o del líquido. Como resultado se observa una mayor concentración del gas o del líquido, denominado **adsorbato**, en la superficie del sólido o **adsorbente**, que en el seno de la fase gaseosa o líquida que contenía el adsorbato. La fase fluida, disolución o mezcla de gases, puede estar constituida por más de un componente.

Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de

una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones, excepto en la superficie, donde aparece una fuerza atractiva neta, normal a la superficie. Esta fuerza es responsable del acercamiento de las moléculas del adsorbato, produciéndose el fenómeno de adsorción.

Es un proceso superficial en el cual los contaminantes se acumulan en la superficie del sólido, es decir que el adsorbato no difunde en el seno del material, esto lo diferencia de la absorción.

El proceso inverso, en el cual se desprenden moléculas de una superficie, es denominado **desorción** (Weber and Van Vliet, 1978)

La adsorción es considerada un fenómeno de cierta complejidad, la cual depende de ciertas variables como la naturaleza del adsorbente, del adsorbato, la química de la superficie, las condiciones del sistema entre las dos fases, como por ejemplo la temperatura, el pH, la velocidad de agitación (en sistemas tipo batch), y otras variables como las cantidades de adsorbente en función del adsorbato, el tiempo de contacto, competencia entre distintas moléculas e iones, concentración de los mismos, etc.

3.2.1 Tipos de adsorción

El enlace de adsorción puede ser de diferente naturaleza; naturaleza física, donde las moléculas están unidas por medio de fuerzas físicas o de dispersión sobre la superficie del adsorbente; o bien, de naturaleza química, donde las fuerzas de atracción son de naturaleza netamente químicas.

3.2.1.1 Fisiadsorción o Adsorción Física

En la Fisiadsorción (adsorción física), se produce una interacción de Van der Waals (por ejemplo, una adsorción de dispersión o dipolar) entre el adsorbato y el adsorbente. Se trata de una interacción de largo alcance, pero débil, y la energía desprendida cuando se adsorbe una partícula físicamente es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación (Silva et al., 2001). Es un fenómeno no específico y reversible.

La entalpía de Fisiadsorción se puede medir observando el aumento de temperatura de una muestra de capacidad calorífica conocida, sus valores típicos son del orden de 20 kJ mol^{-1} . Esta energía es insuficiente para producir la rotura de un enlace, por lo que una molécula

adsorbida físicamente mantiene su identidad, aunque podría estar distorsionada debido a la presencia de la superficie (Slavee y Peckerin, 1998).

Se lleva a cabo en monocapa o en multicapas, la adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente.

3.2.1.2 Quimiadsorción o Adsorción Química

En la quimiadsorción (adsorción química) las partículas se unen a la superficie formando un enlace químico (normalmente covalente) y tienden a buscar posiciones que maximicen sus números de coordinación con el sustrato. La entalpía de quimiadsorción es mucho mayor que la de fisiadsorción; los valores típicos están en torno a 200 kJ mol^{-1} . Una molécula adsorbida químicamente se puede disociar ante la demanda de las valencias no saturadas de los átomos superficiales. La existencia de fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimiadsorción es una de las razones por las que las superficies catalizan reacciones (Silva et al., 2001). Un incremento en la temperatura puede favorecer a la adsorción.

Es un fenómeno irreversible y específico, el adsorbato puede cambiar su estructura química respecto al precursor.

En los procesos donde el adsorbato es de origen orgánico, la adsorción se produce como resultado de interacciones específicas entre elementos estructurales identificables del adsorbato y del adsorbente, es así que éste tipo de adsorción, al no ser netamente física o química, se la conoce como adsorción específica (Mattson et al., 1969; Yohe et al., 1981).

3.2.2 Factores que intervienen en los mecanismos de adsorción en fase líquida

Si el sistema de adsorción se encuentra en fase líquida, las interacciones que se pueden generar no son sólo aquellas producidas por el adsorbato y el adsorbente, sino también las que provienen de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente con el disolvente (Andrade et al., 2005). Es por lo expuesto que la retención de una sustancia determinada en fase líquida, dependerá del solvente. Sin embargo, no sólo el solvente posee un efecto en el fenómeno de adsorción, ya que también se verá afectada por otros factores tales como: superficie específica del adsorbente, naturaleza del adsorbato, el adsorbente y el solvente, pH de la disolución,

temperatura, y en el caso de que la solución con los componentes a retener se encuentre conformada por más de un componente, la competencia entre ellos.

3.2.3 Isotermas de adsorción

El análisis de las isotermas de adsorción es de interés para predecir tanto la capacidad, como el comportamiento en la remoción de un contaminante determinado por medio de un material adsorbente. Las isotermas de adsorción son ecuaciones matemáticas que describen la relación entre la cantidad de adsorbato removido y la concentración del adsorbato en solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante. Se utilizan para describir los comportamientos de un sistema batch y en este trabajo de investigación, las pasaremos a describir brevemente ya que a partir de ellas es que se desarrollan los modelos que aplicaremos para describir la adsorción en continuo.

Existen diversos modelos de isotermas de adsorción, donde los más conocidos son los de Freundlich y de Langmuir, siendo estos los mayormente utilizados para ajustar los distintos mecanismos de adsorción por batch.

Antes de profundizar en los diversos modelos, es necesario definir la capacidad de adsorción de un material (q o q_t) como:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde C_0 es la concentración inicial de adsorbato en la solución a tiempo “cero o inicial” (mg/l), C es la concentración de adsorbato a un dado tiempo (mg/l), V es el volumen a tratar (lt) y m es la masa de adsorbente utilizada (g). Cuando el valor de C es el de adsorción en el equilibrio (límite máximo) se lo denomina C_e , calculando de esta forma q_e (mg/g) que es la cantidad adsorbida en el equilibrio (Pinzón-Bedoya and Vera Villamizar, 2009) .

Modelo de Langmuir:

Este modelo está basado en varias suposiciones, principalmente en que la superficie del adsorbente tiene un número específico de sitios activos, los cuales reaccionan y se enlazan con el adsorbato, proceso ocurrido en una monocapa. Todos estos sitios se consideran equivalentes, siendo la energía de adsorción igual a lo largo de toda la superficie. De este modo, cuando todos los sitios están ocupados ya no se sigue produciendo la adsorción. Por lo tanto, la capacidad de

adsorción aumenta con q_e hasta alcanzar un valor límite correspondiente al total de la superficie de una monocapa (Qin et al., 2007).

Este modelo viene dado por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

En donde q_{\max} (mg/g) está relacionado con la capacidad máxima de adsorción del material y K_L (lt/mg) es la constante de Langmuir que hace referencia a la energía de unión de la adsorción (Gallardo, 2008).

Este modelo puede ser representado linealizando de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

De forma que al representar gráficamente $1/q_e$ vs $1/C_e$ se obtiene una serie de puntos que, al ser ajustados numéricamente por el método de mínimos cuadrados, dan lugar a una recta, cuya pendiente representa $1/q_{\max} K_L$ y su ordenada al origen $1/q_{\max}$. De este modo, se obtienen los dos parámetros del modelo de Langmuir y el valor de R^2 que expresa cuan preciso fue el ajuste lineal con el modelo.

Modelo de Freundlich:

El modelo de Freundlich es un modelo empírico que describe el equilibrio de superficies heterogéneas, y no está limitado a una adsorción en monocapa (Dursun et al., 2005). Sin embargo, este modelo de isoterma falla si la concentración del adsorbato es muy alta. Su descripción matemática viene dada por la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ec.3.5})$$

En donde K_F y n son los parámetros de Freundlich, que indican la capacidad (mg/g) y la intensidad de la adsorción (lt/mg)^{1/n} respectivamente.

Dicho modelo puede ser linealizado a la siguiente forma:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Al representar $\log q_e$ vs $\log C_e$ la pendiente viene dada por $1/n$ y la ordenada al origen es $\log K_F$, de esta forma es posible obtener los dos parámetros del modelo al realizar un ajuste por mínimos cuadrados, y evaluar la precisión del ajuste por medio del parámetro R^2 .

3.2.4 Cinética de adsorción

El equilibrio de adsorción no se establece instantáneamente debido a que la transferencia de masa de la disolución a los sitios donde tiene lugar la adsorción (dentro de las partículas adsorbentes) está limitada por resistencias de transferencia de masa que determinan el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio. Este progreso temporal donde tiene lugar la adsorción se denomina cinética de adsorción. La velocidad de adsorción se limita generalmente mediante procesos de difusión hacia la superficie adsorbente externa (difusión externa) y dentro de las partículas adsorbentes porosas (difusión interna), y serán estos dos procesos los que establecen los límites de la transferencia de masa. Las resistencias a la transferencia de materia, puede al menos distinguirse en 4 etapas del sistema, disolución-adsorbente (Worch, 2021) como se esquematiza en la figura 3.4:

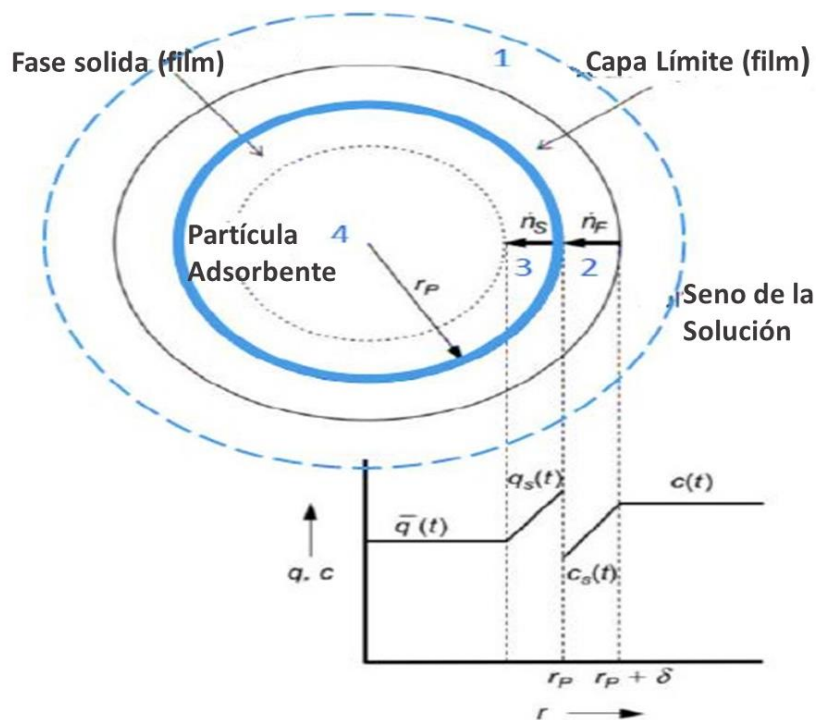


Figura 3.4: Representación esquemática, variables en el proceso de cinética de adsorción

1. El transporte del adsorbato desde la fase líquida con una determinada concentración $C(t)$ a la capa límite hidrodinámica localizada alrededor de la partícula adsorbente la cual adquirirá una concentración que denominamos como $C_s(t)$.

2. El transporte a través de la capa límite $C_s(t)$ a la superficie externa del adsorbente donde ya adquiere carga el adsorbente, en esta superficie denominamos $q_s(t)$, denominada difusión de película o difusión externa.

3. El transporte de la superficie $q_s(t)$ al interior de la partícula adsorbente por difusión porosa y/o por difusión superficial, donde ya se adquiere la carga como tal del adsorbente $\bar{q}(t)$.

4. La interacción energética entre las moléculas de adsorbato y los sitios donde tiene lugar la adsorción final $\bar{q}(t)$, en el interior de los poros.

Generalmente, la primera y la cuarta etapa son muy rápidas con lo que la velocidad total del proceso de adsorción no se ve afectado. Por ello, la velocidad total del proceso de adsorción se determina mediante procesos de difusión a través de la película (difusión externa) y/o intraparticular (difusión interna). Si bien todas estas etapas se producen en la realidad, en ciertos casos, por las características del sistema hay ciertas etapas que se pueden considerar despreciables en cuanto al tiempo que ocupan en el proceso cinético, es decir que no son las etapas controlantes de todo el proceso pues son las más rápidas, quedando para las etapas más lentas la responsabilidad del control de la velocidad, y por ello en la práctica se pueden introducir simplificaciones en el modelo matemático.

Estos modelos son:

- **Modelo de difusión a través de la película.** En este modelo se considera despreciable la etapa de transferencia de materia interna, es decir, que la etapa que rige el proceso cinético es la de la transferencia de materia desde el seno de la disolución $C(t)$, hasta la superficie externa de la partícula $C_s(t)$. Mientras no se alcance el equilibrio, la concentración en la superficie externa del adsorbente siempre será menor que en el líquido debido al proceso de adsorción continuo. El gradiente de estas dos concentraciones, será la fuerza motriz que facilite la transferencia de materia.
- **Modelo de difusión homogénea.** En este modelo se asume que la transferencia de materia ocurre en el estado adsorbido a lo largo de la superficie interna de la partícula adsorbente. Se desprecia por tanto la transferencia de materia externa. El gradiente de concentración de la fase sólida dentro de la partícula actúa como fuerza motriz para el transporte. El adsorbente se considerará como un medio homogéneo.

Esta simplificación está relacionada sobre todo con la velocidad de flujo, que cuanto más alta sea esta, más se favorecerá el alcanzar una concentración homogénea.

- **Modelo de difusión en los poros.** Este modelo es muy parecido al modelo de difusión homogénea, la diferencia es que este modelo considera que el equilibrio de adsorción debe considerarse en cada punto del sistema de poros, no solamente en la superficie exterior de la partícula. En general, se supone que existe un equilibrio local entre la concentración del fluido y la fase sólida. Esto implica que el balance de materia tendrá en cuenta tanto la concentración como la carga del adsorbente.
- **Modelo de difusión intraparticular.** Este modelo es una simplificación del modelo de difusión superficial (HSDM). El gradiente de concentración empleado en el HSDM se reemplaza por una diferencia de concentración lineal. Se asume formalmente que la disminución de la carga tiene lugar dentro de una película sólida ficticia comparable a la película del lado de la solución lineal.

3.3 Sistema de Adsorción en columnas

Dentro de los sistemas basados en el mecanismo de adsorción, se destaca el uso de columnas adsorbentes de lecho fijo, en donde se suelen utilizar altas velocidades de flujo del efluente y puede ser empleado para la purificación de aguas con contaminantes de distinta naturaleza, desde nitratos hasta tintas, metales pesados, otros iones, o como lo es en este trabajo de tesis moléculas orgánicas. A diferencia de la adsorción en batch, los cuales consisten en disponer una cantidad previamente determinada de adsorbente (dosis) en contacto con una solución contaminada de volumen constante, manteniendo este sistema en agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, las columnas representan un sistema continuo que permite el tratamiento de grandes volúmenes de aguas contaminadas, haciéndolo aplicable a escala industrial. Sin embargo, el desarrollo de la operación de una columna comienza a partir de los resultados de los ensayos en batch, indicando la factibilidad o éxito en la adsorción (Leudjo Taka et al., 2021; Show et al., 2022)

Las columnas de lecho fijo son alimentadas con la solución a tratar mediante una bomba -la misma puede ser de diversos tipos dependiendo del fluido a impulsar- y un regulador del caudal en los casos que sea necesario. El sistema puede configurarse para que el agua

contaminada atraviese la columna de forma ascendente o bien descendente. Luego que la solución atraviesa el lecho sólido, la misma ha sido purificada (reducción de la concentración del contaminante hasta un valor deseado). En la figura 3.5 se muestra un esquema de la configuración del proceso:

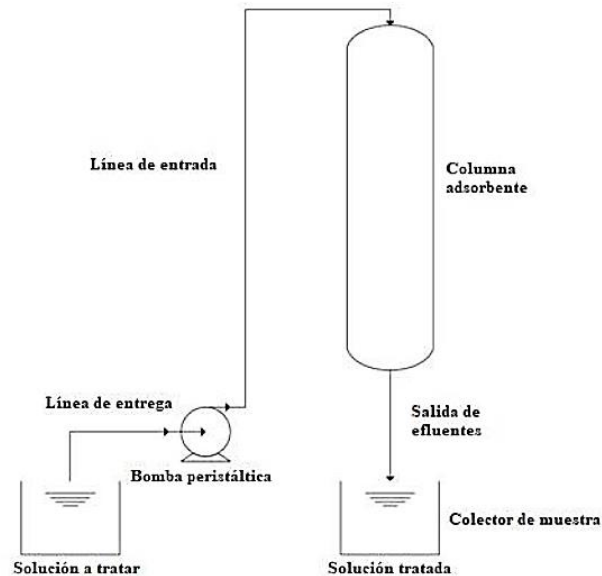


Figura 3.5: Esquema básico de armado de un sistema de una columna adsorbente, con flujo descendente.

El desempeño de una columna se evalúa a partir de las denominadas “breakthrough curves” (BTC), en donde se representa la concentración medida del contaminante C_e a la salida (o bien si se normaliza, la relación entre dicha concentración y la concentración inicial, C_e/C_0) en función del tiempo de operación de la columna (aunque también suele expresarse en función del volumen de solución tratado). En base a los datos de BTC se denominan los requerimientos de tamaño del sistema, velocidad de flujo y tiempo de contacto (Reyes Ortega, 2017). El mecanismo de adsorción está basado en diferentes fenómenos como la dispersión axial, la resistencia a la difusión interpartícula y del film (difusión superficial y por poros), y el equilibrio de adsorción con el adsorbente (Patel, 2019).

En una primera instancia, al iniciar el funcionamiento de la columna adsorbente el contaminante es removido con una mayor rapidez y eficiencia, en las primeras capas de sólido con las que entra en contacto (las superiores en caso de utilizar flujo descendente). Esto es debido a que hay una mayor cantidad de material adsorbente disponible porque aún no han sido saturadas dichas capas, ya que el contaminante no ha atravesado dichas regiones en esta primera etapa de adsorción, siendo la concentración de contaminante nula, y por lo tanto

también la relación C_e/C_0 . De esta forma, la denominada “zona de transferencia de masa”, MTZ, es decir la zona de la columna en la cual ocurre el proceso de adsorción, se ubica en la parte superior de la misma (Patel, 2019).

Posteriormente, con el paso de la solución contaminada, se va generando la saturación de las capas superiores, dando lugar a sitios que ya no son capaces de adsorber contaminantes, es decir se saturan. De esta forma se va produciendo un desplazamiento gradual de la MTZ, hacia zonas que anteriormente no contenían contaminantes (o en menor cantidad) ya que la solución que las atravesaba había sido purificada en tramos superiores. En la figura 3.6 se visualiza dicho desplazamiento de la MTZ a medida que aumenta el tiempo o bien el volumen de agua tratada. Se observa cómo se va saturando el adsorbente de la columna, perdiendo su eficiencia progresivamente, esto se visualiza en la “breakthrough curve” en donde va aumentando la relación C_e/C_0 (Razavi et al., 1978; Taty-Costodes et al., 2005).

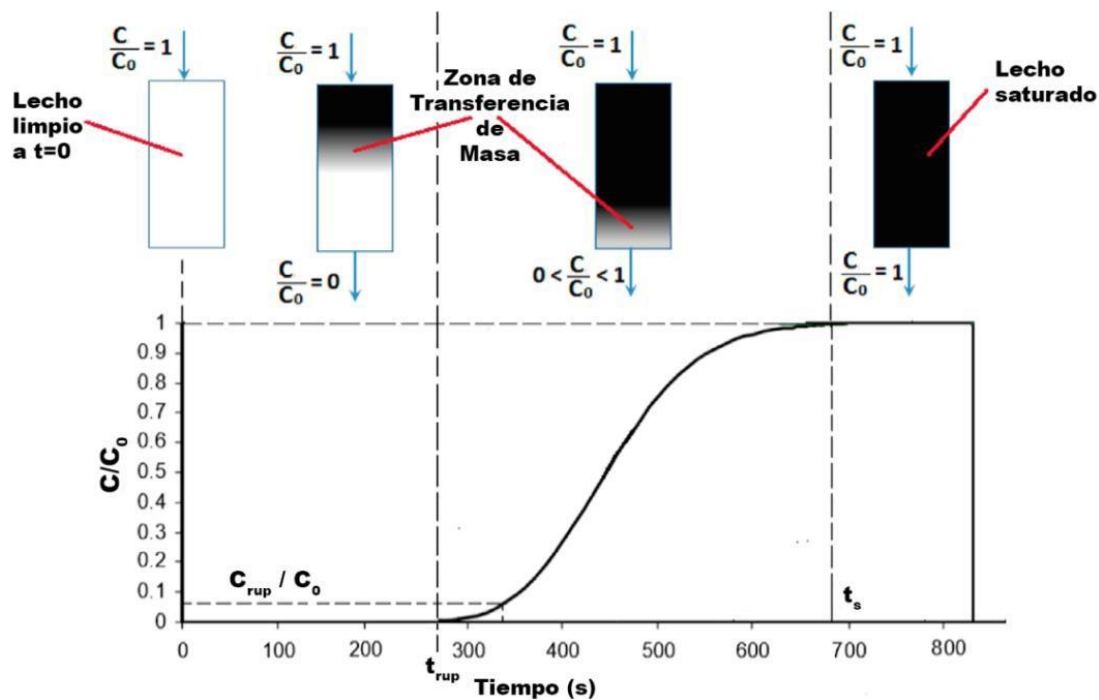


Figura 3.6: Desplazamiento de la MTZ y Curva de Ruptura (BTC)

Luego de un tiempo, ya no ocurre más el proceso de adsorción ya que el material de la columna no posee capacidad alguna, esto se da en el denominado punto de saturación. Aquí la relación C_e/C_0 alcanza la unidad, es decir que la solución que sale luego de atravesar la columna no es tratada por el adsorbente debido a la saturación del mismo. Estos cambios se observan en las ya mencionadas “breakthrough curves” (Fig 3.6), las cuales suelen tener una forma de “S”, y

que se modifican al variar ciertos parámetros de proceso. El punto denominado de breakpoint (punto de ruptura, C_b) es seleccionado arbitrariamente a un valor bajo de concentración (en ocasiones se selecciona a $C_e/C_0=0,1$), y representa el valor máximo de concentración del adsorbato tolerable a la salida de la columna. Asociado a este, existe el tiempo de ruptura, el cual representa el tiempo transcurrido al alcanzar C_b . Este valor se determina al hacer las mediciones en los ensayos, y representa un dato importante a obtener. El punto de saturación, C_s , se selecciona también arbitrariamente en un valor cercano a C_0 , en ocasiones en $C/C_0=0,8$, y lleva asociado un tiempo de saturación.

Una vez definidos estos puntos arbitrarios, se puede comenzar con los ensayos bajo distintas condiciones. Estas se pueden ir modificando, con el objetivo de optimizar el proceso de remoción. Dentro de estas variables a evaluar, las más destacadas son la velocidad de flujo (controlada con la utilización de una bomba o un regulador de flujo), el volumen del lecho sólido en la columna (relacionado con el diámetro de la columna y la altura del lecho), la concentración inicial del contaminante en la solución o agua contaminada, el pH de dicha solución, la temperatura del proceso, la relación adsorbato/adsorbente empleada, etc. Dentro de estos, los más frecuentemente evaluados son la velocidad de flujo de la solución a través del lecho, la altura del mismo, y la concentración inicial de la solución contaminada (Patel, 2019). De esta forma, se pueden calcular las cantidades de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el punto de ruptura, y consecuentemente considerando el tiempo de operación, la cantidad de contaminante adsorbido por la columna como ilustra la figura 3.7.

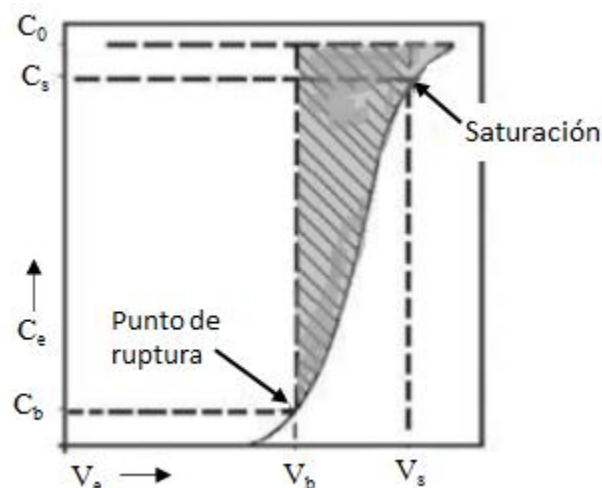


Figura 3.7: BTC, la selección arbitraria de sus puntos característicos y cantidad total de contaminante removido

Cabe destacar que, al realizar las modificaciones en las variables de proceso, se van a ir obteniendo distintas BTC. Es por esto, que existen diferentes modelos, los cuales permiten predecir el comportamiento de la columna bajo diversas condiciones y así evaluar la eficiencia y factibilidad de las columnas en aplicaciones a gran escala. Dentro de estos numerosos modelos matemáticos se destacan: el modelo de Thomas, BDST (“tiempo de servicio de un lecho profundo”), el modelo de Adams y Bohart, Yoon-Nelson, Clark, Wolborska, etc. (Han et al., 2009; Kojic et al., 2017, Siahpoosh et al., 2019). El más utilizado es el modelo de Thomas, mediante el cual se determina la concentración máxima de contaminante en el adsorbente, y la constante de la velocidad del proceso (Patel, 2019).

3.3.1 Modelo de Thomas

Es un método ampliamente usado en la representación y análisis de los datos obtenidos a partir de ensayos en columnas. Este modelo es adecuado cuando el proceso de adsorción no se encuentra limitado por aspectos difusionales. Por lo tanto, supone que la adsorción sigue la isoterma de Langmuir y una reacción cinética reversible de segundo orden. Se utiliza para determinar la concentración máxima de contaminante en el adsorbente, y una constante de la velocidad del proceso (un parámetro del modelo denominado “coeficiente cinético”, K_{Th}) a partir de los datos obtenidos de los estudios de columnas (Han et al., 2009; Shanmugam et al., 2016):

La ecuación 3.7 y su forma linealizada ecuación 3.8, es la que describe al modelo:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_{Th} q M}{Q}\right) - K_{Th} C_0 t_e\right]} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th} q M}{Q} - K_{Th} C_0 t_e \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Donde q es la máxima cantidad de plaguicida adsorbida por gramo de adsorbente (mg/g); t_e es el tiempo de trascurso de la corrida (min); M es la masa del adsorbente que contiene la columna (gr), y Q es el caudal con el que viaja el efluente (ml/min). El coeficiente cinético K_{th} (ml/min mg)

Ambas ecuaciones son posibles expresarlas en función del volumen que pasa por la columna (V_e).

3.3.2 Modelo Adams- Bohart

Adams y Bohart utilizan la teoría de la reacción superficial para explicar la parte inicial de la curva de ruptura, relacionando C_e/C_0 con los valores de t_e en una columna de lecho empacado (Srivastava et al., 2020)

$$\frac{C_e}{C_0} = \exp\left(K_{BA} C_0 t - K_{BA} q \frac{z}{\mu_0}\right) \quad (\text{Ec. 3.9})$$

donde, K_{BA} es la constante de Bohart-Adams en (L/mg min), q es la capacidad de adsorción en la columna (mg/L), z es la altura del lecho (cm) y u_0 es la velocidad lineal (cm/min) definida como la relación entre el caudal de entrada (cm³/min) y el área de la sección transversal del lecho en (cm²).

3.3.3 Modelo Yoon-Nelson

La ecuación de Yoon y Nelson (Ec. 3.10) relaciona, al igual que el modelo de Thomas, la concentración adimensional con el tiempo de operación mediante dos parámetros K_{YN} y τ correspondientes a la constante cinética y al tiempo para retener el 50% del contaminante que ingresa a la columna respectivamente (Bhaumik et al., 2013; Goel et al., 2015; Lara et al., 2016).

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_0 - C_e}\right) = K_{YN} t - K_{YN} \tau \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde K_{YN} es la constante de velocidad (min⁻¹), τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato y t es el tiempo de corrida (min).

3.3.4 Modelo de Clark

Clark utilizó el coeficiente de transferencia de masa en combinación con la isoterma de Freundlich para definir una nueva relación para la curva de ruptura (Clark, 1987; Hamdaoui, 2009):

$$\frac{C_e}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A e^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n}-1} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde n , A y r son las constantes de Freundlich y Clark respectivamente.

3.3.5 Modelo de Wolborska

El modelo de Wolborska deduce la siguiente relación (Ec. 3.12) para describir la distribución de la concentración en un lecho fijo, para el rango de baja concentración de la curva de ruptura,

$$\ln \frac{C_e}{C_o} = \frac{\beta_\alpha C_o}{q} t - \frac{\beta_\alpha Z}{Q} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

donde β_α es el coeficiente cinético de transferencia de masa externo (min^{-1}) y los otros símbolos mantiene su significado descrito anteriormente. Los valores de β_α y q pueden determinarse a partir de la gráfica de $\ln (C_e/C_o)$ en función de t para un Z y Q determinados (Wolborska, 1989).

3. 4 Tecnología Sol-Gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos organoinorgánicos. Las especies características de los soles y geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales (Graham, 1864; Hench and West, 1990).

Una de las características particulares del proceso sol-gel es la posibilidad que ofrece de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, lo cual supone la posibilidad de sintetizar nuevos materiales órgano-inorgánicos.

3.4.1 Etapas del proceso Sol-Gel

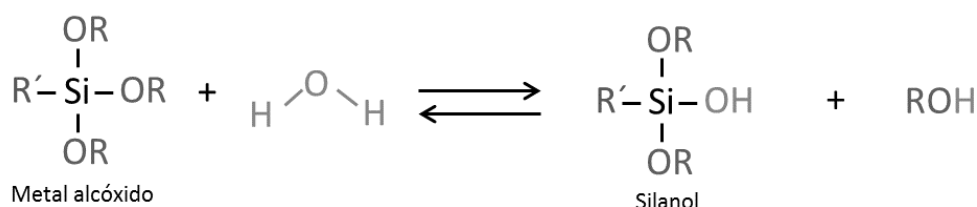
La base de la tecnología sol-gel consiste en la evolución de un sol (solución), es decir, una fase líquida, a un gel (gelificación), fase sólida, mediante dos reacciones implicadas: la hidrólisis y la condensación. El sol se define como una dispersión de partículas coloidales, cuyo tamaño oscila entre 1 y 1000 nm, suspendidas en un fluido. El gel, por otro lado, consiste en una red rígida formada por cadenas poliméricas de longitudes medias mayores de 1 μm ,

interconectadas mediante poros de tamaño submicrométrico (Brinker and Scherer, 2013; García Galván, 2018).

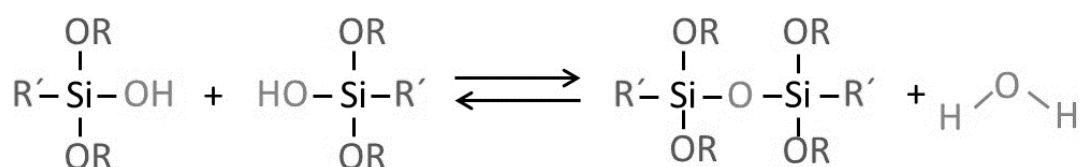
Los metales alcóxidos, $M(OR)_n$, son los precursores más utilizados para este tipo de procesos. Estos compuestos tienen un ligando orgánico unido a un átomo metálico o metaloide a través de un átomo de oxígeno (M-O-R) donde M puede ser Si, Ti, Zr, Al, Fe o B, y R un grupo alcalino (C_nH_{2n+1}). El ejemplo clásico es el tetraetilortosilicato TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$). Los compuestos organometálicos también se utilizan para este tipo de síntesis y se caracterizan por tener un enlace directo metal-carbono (R-M-O-R). Un ejemplo sería el organosilano 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano GPTMS.

Estos precursores, tanto los metales alcóxidos como los compuestos organometálicos, tienen una elevada reactividad con agentes nucleófilos, como el agua, dando lugar a una reacción denominada hidrólisis. Esta reacción consiste en el ataque por parte de un ion hidroxilo a un átomo metálico. Los grupos silanoles formados en esta etapa comienzan a polimerizar mediante una reacción denominada condensación, para dar lugar a estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxanos (Si-O-Si) (Pepe et al., 2006). Las figuras 3.8 a y b muestran el esquema de la reacción descrita.

a



b



OR: Grupo alcóxido (ej: OCH_2CH_3 , OCH_3)

R': Radical orgánico (ej; CH_2 , $C_6O_2H_{11}$)

Figura 3.8: a) Reacción de Hidrólisis, b) reacción de condensación

Las reacciones de hidrólisis y condensación se producen en forma simultánea una vez se ha iniciado la reacción de hidrólisis. Cuando la concentración de partículas coloidales aumenta en el sol, se denomina etapa de gelificación o policondensación, la cual puede continuar mientras quede grupos M-OH libres para reaccionar. Durante esta etapa se evidencia cambios reológicos relacionados con la estructura y se puede dividir en tres subetapas:

1. **Etapas de polimerización:** en la cual los monómeros forman partículas mediante las reacciones de hidrólisis y condensación.
2. **Etapas de crecimiento de las partículas:** formación de polímeros, se ven cambios reológicos en el sol.
3. **Etapas de entrecruzamiento de las partículas** para formación de cadenas y redes tridimensionales.

Tras la polimerización, se forma un gel húmedo constituido por las interacciones y el entrecruzamiento de las partículas. El término **envejecimiento** se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel que ocurren al transcurrir el tiempo después de la gelificación, como son nuevas adiciones de hidrólisis y reesterificaciones.

La **sinéresis**, es el encogimiento del esqueleto del gel, el cual se da por la evaporación de los subproductos generados, moléculas de agua y alcohol de los poros. Y la formación de enlaces o la atracción entre las partículas lo cual induce a una contracción del esqueleto del gel.

Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de **secado** y, posteriormente al tratamiento térmico adecuado para conseguir el óxido metálico que se ha buscado.

La estructura del material y sus propiedades dependen de las condiciones en las que se lleven a cabo este proceso. La temperatura, el empleo de catalizadores, la concentración de reactivos y el pH de la síntesis son algunos de los factores que influyen en la morfología final del producto (Rahimi et al., 2013, Palma et al. 2010). Mediante la modificación de estos factores es posible alterar la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación y, por ende, la estructura final del material. A continuación, se describen brevemente los parámetros influyentes en la síntesis:

1. **La temperatura:** La síntesis sol-gel es extremadamente sensible a la temperatura, al aumentar esta, aumenta la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación.

2. **El tipo y la concentración de los alcóxidos:** Los distintos tipos de alcóxidos presentan una formulación distinta la cual determinará su reactividad y la estructura final del material. Además, la concentración de los alcóxidos influye en las propiedades del material. La selección de los monómeros se realiza en función de las propiedades finales requeridas.
3. **El disolvente:** Los alcóxidos, por lo general, no son miscibles en agua, por ello es necesario utilizar un disolvente común para la dispersión de los organosilanos y mejorar así la mezcla entre la fase acuosa y la fase orgánica. Generalmente el disolvente más empleado es el etanol.
4. **El pH:** El pH del sol juega un papel esencial en la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación. Los iones H_3O^+ y OH^- influyen de manera diferente sobre los tipos de reacciones, específicamente, en condiciones catalizadas por el ácido se favorece la cinética de hidrólisis en lugar de la condensación. Por el contrario, en condiciones alcalinas, la reacción de condensación es más rápida en comparación con la velocidad de la reacción de hidrólisis, dando lugar a la formación de especies altamente condensadas, las cuales pueden aglomerarse en partículas finas.

Modificando las condiciones del proceso de síntesis, la deposición del material, o la etapa de curado, se puede obtener distintos materiales como recubrimientos, polvos, monolitos, fibras y espumas (Wang and Bierwagen, 2009). Para la obtención de xerogeles se realiza un proceso de secado mediante evaporación. Estos materiales se caracterizan por experimentar una contracción volumétrica, un aumento del endurecimiento del gel y una disminución de la porosidad del área superficial y posterior calcinación para obtener un cerámico, como es la finalidad de este trabajo de tesis. En la figura 3.9 se muestra un esquema de los distintos procesos para obtener los posibles materiales.

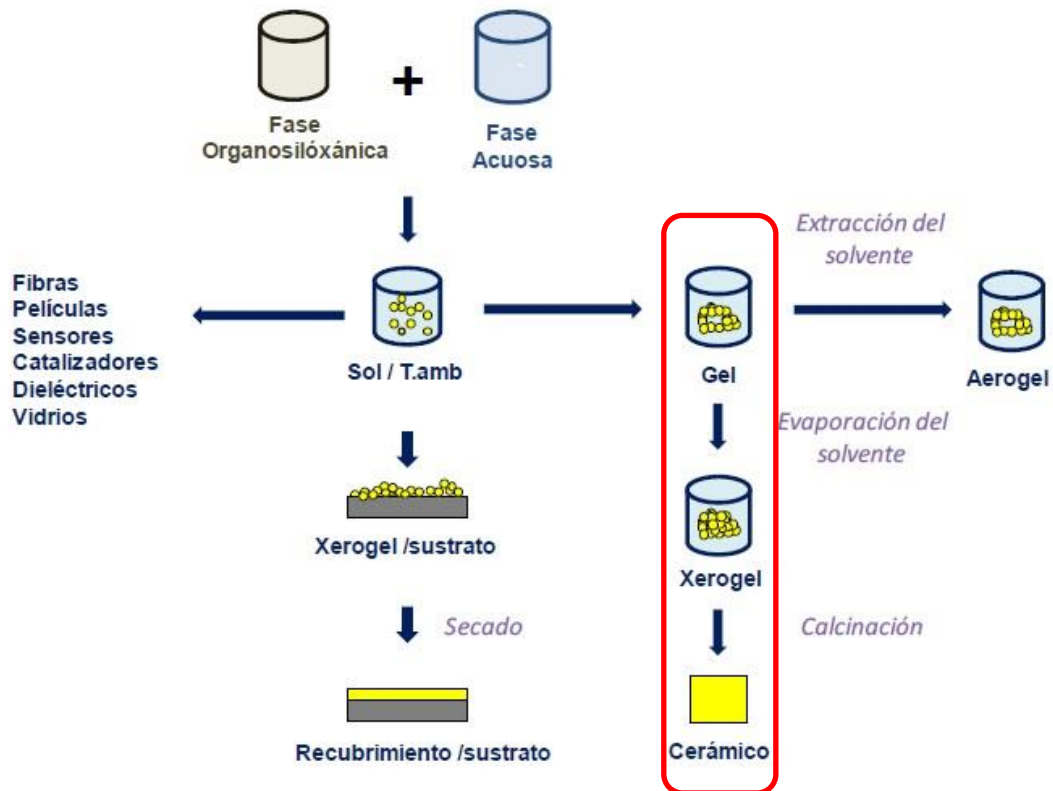


Figura 3.9: Esquema de los posibles materiales obtenidos mediante tecnología sol-gel.

3.4.2 Ventajas e inconvenientes de la tecnología sol-gel

Entre las principales ventajas del proceso sol-gel se pueden mencionar:

- Bajo impacto ambiental del ciclo de vida y procedimientos de aplicación sencillo, fácilmente adaptable dentro de la industria.
- Baja temperatura de procesado lo cual conlleva a un ahorro de energía, mínima pérdida por evaporación y mínima contaminación del aire.
- Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos.
- Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no-cristalinos, debidos a la posibilidad de control y modificar cada etapa del proceso.
- Mejores características de los óxidos obtenidos (mayor área superficial, mayor homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas metálicas, y distribución más estrecha de tamaños de partículas y de poros) si se compara con los obtenidos por los métodos tradicionales de preparación.

Respecto a los inconvenientes del mismo, los más señalados son:

- Baja reproductividad debido a los factores que pueden interferir en el proceso de síntesis como lo son la temperatura y la humedad ambiental.
- Larga duración del proceso de envejecimiento (días y hasta semanas).

3.5 Hipótesis en las que se basa este trabajo

I. La adsorción es un proceso reconocido como eficiente en el tratamiento de aguas residuales. Ha sido ampliamente estudiado para la eliminación de contaminantes de efluentes acuosos mediante el uso de varios tipos de materiales porosos, por lo cual podría ser utilizado para la remoción de plaguicidas poscosecha de la producción frutícola. Específicamente para aplicación a los efluentes de las agroindustrias.

II. Los minerales de arcilla como la montmorillonita (componente mayoritario en la bentonita nacional utilizada) presentan propiedades que las postulan como buenos adsorbentes. Estas propiedades sumadas al hecho de que son materiales abundantes y económicos en nuestro país, las hace plausibles de ser consideradas para el tratamiento de efluentes de la producción frutícola, donde la adsorción es el proceso fundamental.

III. Los procesos de adsorción en continuo, como es el caso de las columnas, son los más eficientes para la aplicación industrial. Además de ser los que generan menor impacto ambiental dado que las cantidades de agua resultante del proceso son mínimas, así como las cantidades de adsorbente utilizadas. A lo que se suma que si entre los objetivos del proceso está la recuperación del adsorbato (regeneración de la columna) es operativamente simple y rápido.

IV. La tecnología sol-gel aplicada a la síntesis de un material monolítico poroso es factible tanto por la capacidad que ofrece de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, como de los factores que interfieren en la síntesis, dando un material homogéneo capaz de contener a la bentonita y mantener sus propiedades adsorbentes.

Referencias Bibliográficas

Anderson, S.J., Sposito, G., 1991. Cesium-Adsorption Method for Measuring Accessible Structural Surface Charge. *Soil Science Society of America Journal* 55, 1569–1576. <https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500060011x>

Andrade, L., Covelo, E.F., Vega, F.A., 2005. Uso de Arcillas Especiales para Depuración de Aguas Residuales. *Información tecnológica* 16, 3–10. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642005000100002>

Awad, A.M., Shaikh, S.M.R., Jalab, R., Gulied, M.H., Nasser, M.S., Benamor, A., Adham, S., 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology* 228, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>

Bhaumik, M., Setshedi, K., Maity, A., Onyango, M.S., 2013. Chromium(VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. *Separation and Purification Technology* 110, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.037>

Brinker, C.J., Scherer, G.W., 2013. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.

Clark, R.M., 1987. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environ. Sci. Technol.* 21, 573–580. <https://doi.org/10.1021/es00160a008>

Dixon, J.B., Weed, S.B., Dinauer, R.C., 1977. *Minerals in soil environments*. Soil Science Society of America.

Dursun, G., Çiçek, H., Dursun, A.Y., 2005. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *Journal of Hazardous Materials* 125, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.023>

Emmerich, K., Plötze, M., Kahr, G., 2001. Reversible collapse and Mg²⁺ release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science, Surface Modification of Clay Minerals* 19, 143–154. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00049-7)

Escudey, M., Galindo, G., Ervin, J., 1986. Effect of Iron Oxide Dissolution Treatment on the Isoelectric Point of Allophanic Soils. *Clays Clay Miner.* 34, 108–110. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340116>

Gallardo, E., 2008. Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita 14.

García Galván, F., 2018. NUEVOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN ACTIVA DE ALEACIONES DE MAGNESIO.

Goel, N.K., Kumar, V., Misra, N., Varshney, L., 2015. Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes waste water. *Carbohydrate Polymers* 132, 444–451. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.054>

Graham, T., 1864. XXXV.—On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *J. Chem. Soc.* 17, 318–327. <https://doi.org/10.1039/JS8641700318>

Hamdaoui, O., 2009. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials* 161, 737–746. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.016>

Han, R., Wang, Yu, Zhao, X., Wang, Yuanfeng, Xie, F., Cheng, J., Tang, M., 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination, Engineering with Membranes* 2008 245, 284–297. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013>

Handbook of Clay Science, 2013. . Newnes.

Heller-Kallai, L., 2006. Chapter 7.2 Thermally Modified Clay Minerals, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*. Elsevier, pp. 289–308. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01009-3](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01009-3)

Hench, L.L., West, J.K., 1990. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90, 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>

Hunter, R.J., 2013. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press.

Kojic, P., Vucurovic, V., Lukic, N., Karadzic, M., Popovic, S., 2017. Continuous adsorption of methylene blue dye on the maize stem ground tissue. *Acta per tech* 127–139. <https://doi.org/10.2298/APT1748127K>

Ladd, M., Palmer, R., 2003. Structure determination by X-ray crystallography. New York. USA.

Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., Granados Conde, C., Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., Granados Conde, C., 2016. Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Revista ION* 29, 113–124. <https://doi.org/10.18273/revion.v29n2-2016009>

Lazaratou, C.V., Vayenas, D.V., Papoulis, D., 2020. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. *Applied Clay Science* 185, 105377. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105377>

Leudjo Taka, A., Klink, M.J., Yangkou Mbianda, X., Naidoo, E.B., 2021. Chitosan nanocomposites for water treatment by fixed-bed continuous flow column adsorption: A review. *Carbohydrate Polymers* 255, 117398. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117398>

Li, S., Leroy, P., Heberling, F., Devau, N., Jougnot, D., Chiaberge, C., 2016. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* 468, 262–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.075>

Li, Z., Xu, R., Li, J., Hong, Z., 2016. Effect of clay colloids on the zeta potential of Fe/Al oxide-coated quartz: a streaming potential study. *J Soils Sediments* 16, 2676–2686. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1463-9>

Lifshin, E., 2008. X-ray Characterization of Materials. John Wiley & Sons.

Lombardi, B., Baschini, M., Torres Sánchez, R.M., 2003. Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science, Clay Minerals and the Environment* 24, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.005>

Lombardi, M.B., 2004. Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagonia argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas (Doctor en Ingeniería). Universidad Nacional de La Plata. <https://doi.org/10.35537/10915/1394>

Lützenkirchen, J., Abdelmonem, A., Weerasooriya, R., Heberling, F., Metz, V., Marsac, R., 2014. Adsorption of dissolved aluminum on sapphire-c and kaolinite: implications for points of zero charge of clay minerals. *Geochem Trans* 15, 9. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-15-9>

Mattson, J.A., Mark, H.B., Malbin, M.D., Weber, W.J., Crittenden, J.C., 1969. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science* 31, 116–130. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90089-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90089-7)

Narine, D.R., Guy, R.D., 1981. Interactions of Some Large Organic Cations with Bentonite in Dilute Aqueous Systems. *Clays Clay Miner.* 29, 205–212. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290306>

Patel, H., 2019. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Appl Water Sci* 9, 45. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>

Pecini, E.M., Avena, M.J., 2013. Measuring the Isoelectric Point of the Edges of Clay Mineral Particles: The Case of Montmorillonite. *Langmuir* 29, 14926–14934. <https://doi.org/10.1021/la403384g>

Pepe, A., Galliano, P., Aparicio, M., Durán, A., Ceré, S., 2006. Sol-gel coatings on carbon steel: Electrochemical evaluation. *Surface and Coatings Technology* 200, 3486–3491. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.102>

Pinzón-Bedoya, M.L., Vera Villamizar, L.E., 2009. MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA. *DYNA* 76, 95–106.

Qin, Y., Cai, L., Feng, D., Shi, B., Liu, J., Zhang, W., Shen, Y., 2007. Combined use of chitosan and alginate in the treatment of wastewater. *Journal of Applied Polymer Science* 104, 3581–3587. <https://doi.org/10.1002/app.26006>

Rahimi, H., Mozaffarinia, R., Hojjati Najafabadi, A., Shoja Razavi, R., Paimozd, E., 2013. Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol-gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment. *Progress in Organic Coatings* 76, 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.025>

Razavi, M.-S., McCoy, B.J., Carbonell, R.G., 1978. Moment theory of breakthrough curves for fixed-bed adsorbers and reactors. *The Chemical Engineering Journal* 16, 211–222. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(78\)85058-8](https://doi.org/10.1016/0300-9467(78)85058-8)

Reyes Ortega, S.D., 2017. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DE UN MATERIAL PIROLIZADO EN UN SISTEMA BINARIO DE VERDE MALAQUITA-AMARILLO 5 EN SOLUCIÓN ACUOSA.

Shanmugam, D., Alagappan, M., Rajan, R.K., 2016. Bench-scale packed bed sorption of Cibacron blue F3GA using lucrative algal biomass. *Alexandria Engineering Journal* 55, 2995–3003. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.012>

Show, S., Sarkhel, R., Halder, G., 2022. Elucidating sorptive eradication of ibuprofen using calcium chloride caged bentonite clay and acid activated alginate beads in a fixed bed upward flow column reactor. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 27, 100698. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100698>

Silva, T.B.P., Campos, E., Gutiérrez, M.T.O., 2001. Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita 7, 9.

Srinivasan, R., 2011. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Advances in Materials Science and Engineering* 2011, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2011/872531>

Srivastava, S., Agrawal, S.B., Mondal, M.K., 2020. A fixed bed column study of natural and chemically modified *Lagerstroemia speciosa* bark for removal of synthetic Cr(VI) ions from aqueous solution. *International Journal of Phytoremediation* 22, 1233–1241. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1755824>

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Ho, Y.-S., 2005. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials* 123, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.032>

Thiebault, T., 2020. Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical products from aqueous solutions: State of the art and future perspectives. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 50, 1451–1514. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1663065>

Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., Delon, J.F., 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 159, 351–358. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00291-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00291-5)

Torres Sánchez, R.M., Genet, M.J., Gaigneaux, E.M., dos Santos Afonso, M., Yunes, S., 2011. Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science* 53, 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.026>

Wang, D., Bierwagen, Gordon.P., 2009. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* 64, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>

Weber, W.J., Van Vliet, B.M., 1978. Fundamental concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment. *Prepr. Pap. Natl. Meet., Div. Environ. Chem., Am. Chem. Soc.; (United States)* 18:2.

Wolborska, A., 1989. Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Research* 23, 85–91. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90066-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90066-3)

Worch, E., 2021. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110715507>

Yohe, T.L., Suffet, I.H., Cairo, P.R., 1981. Specific organic removals by granular activated carbon pilot contactors. *Journal AWWA* 73, 402–410. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1981.tb04750.x>



CAPITULO 4

Materiales y Técnicas



CAPITULO 4: Materiales y Técnicas

4.1 Materiales

4.1.1 Adsorbente: Bentonita

La muestra de bentonita utilizada en este trabajo es proveniente de los yacimientos del Lago Pellegrini, Río Negro, proporcionada por la empresa minera Castiglioni Pes y Cía. La misma fue caracterizada en trabajos previos (Lombardi et al., 2003; Magnoli et al., 2008) donde se determinó el porcentaje de pureza en un 99,4% de montmorillonita, punto isoeléctrico = 2,7; superficie específica por adsorción de $N_2 = 34 \text{ m}^2/\text{g}$; superficie específica por adsorción de agua vapor = $621 \text{ m}^2/\text{g}$; fórmula estructural = $[(\text{Si}_{3,89}\text{Al}_{0,11}) (\text{Al}_{1,43}\text{Fe}^{3+}_{0,28}\text{Mg}_{0,30})\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot \text{Na}^{+}_{0,41}$. Su evaluación mineralógica, mediante la técnica cuantitativa de Rietveld*, tal como se puede observar en el difractograma de la figura 4.1 indicó montmorillonita sódica como fase predominante (aproximadamente de un 99 %) y fases minoritarias de cuarzo, feldespato y yeso, se encuentran en trazas ya que no superan al 0,6%. Estas propiedades físicas permitieron concluir que esta bentonita en particular, cumple con varios de los requisitos necesarios para el fin perseguido. Estos son, su alta superficie específica ($870 \text{ m}^2/\text{g}$, evaluado para compuestos polares en solución acuosa) y capacidad de intercambio iónico (C.I.C. 102 meq/100g).

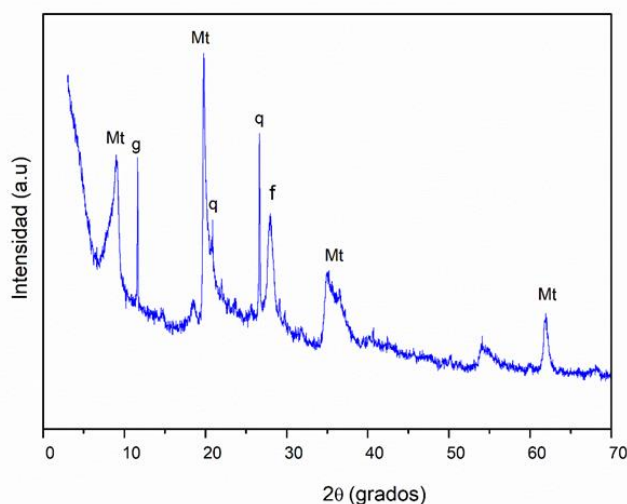


Figura 4.1: Difractograma de Bent, Mt: montmorillonita, g: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, q: cuarzo, f: feldespato

*El método de **Rietveld** es una técnica creada en 1969, que proporciona información cualitativa detallada de la estructura cristalina de un material, así como su concentración en una mezcla de fases, tamaño promedio de cristal y microdeformaciones en cada fase. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos (Rietveld, 2014).

Debido a que dicha bentonita es prácticamente montmorillonita por su alto grado de pureza, y considerando al presente trabajo con proyecciones futuras de aplicación industrial se utilizó la bentonita natural (**Bent**). Si bien, vale mencionar que el material adsorbente es la montmorillonita, y la misma se obtiene de una bentonita separando la fracción < 2 μ m (Lombardi, 2004) esto agregaría una etapa más al proceso total con su consecuente aumento de costo.

Se determinó la composición en óxidos de los elementos mayoritarios presentes en la muestra mediante el análisis químico cuali-cuantitativo, por espectrometría de fluorescencia de rayos x, por medio de un Espectrómetro Dispersivo de Energía Shimadzu, modelo EDX-800HS, empleando el método de parámetros fundamentales. La pérdida por calcinación PPC** se efectuó en mufla a 1000°C durante 1 hora (Tabla 4.1).

Tabla 4.1: Análisis cuali-cuantitativo de Bentonita

Determinación	Masa (g %)
PPC	7.320
SiO₂	58.161
Al₂O₃	21.255
Fe₂O₃	4.248
MgO	2.969
Na₂O	2.618
SO₃	1.922
CaO	0.989
K₂O	0.296
TiO₂	0.115
MnO	0.061
SrO	0.023
ZrO₂	0.016
CuO	0.008

**La pérdida por calcinación PPC se obtiene calcinando la muestra y midiendo la diferencia de peso entre la muestra sin calcinar y calcinada; se expresa en forma porcentual. Refleja el contenido de la muestra en componentes volátiles, como agua, carbonatos (que se descomponen liberando CO₂), algunos sulfatos y sulfuros (que se descomponen liberando SO₃ o SO₂), entre otros.

4.1.2 Componentes de la reacción Sol-Gel

4.1.2.1 TEOS (Tetraetoxisilano)

En los últimos años, la síntesis de materiales con meso y nanoestructuras y o meso y nanotexturas controladas ha cobrado gran interés científico. El campo de las nanoestructuras porosas ha recibido un gran impulso debido a las importantes implicaciones tecnológicas y medioambientales que tienen. Se han publicado varios trabajos sobre la formación de compuestos micro y macrosilíceos generados por la gelificación de TEOS en presencia de diferentes tensioactivos y diferentes condiciones experimentales (Tanev and Pinnavaia, 2002; Seeni Meera et al., 2012; Dragan et al., 2014).

El TEOS es un compuesto organometálico ($\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4$) su estructura química se ve representada en la figura 4.2. Cuando se mezcla con agua y un disolvente como el etanol, se hidroliza dando lugar a la formación de un gel polimérico con uniones del tipo -Si-O-Si- . Esta reacción de hidrólisis es un ejemplo de proceso sol-gel. Las cadenas que se forman por la polimerización generan unas micelas tridimensionales de reticulación que conducen a la formación de un armazón sólido que aprisiona las moléculas de agua y el resto de compuestos presentes. La velocidad de esta conversión es sensible a la presencia de ácidos y bases, que sirven de catalizadores.

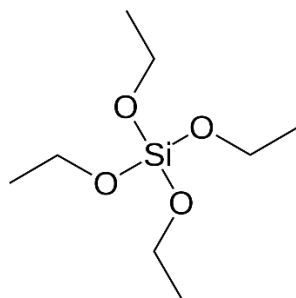


Figura 4.2: Estructura de TEOS

El TEOS (T) utilizado provisto por Dynasylan40-Evonik Industries, es una mezcla parcialmente hidrolizada de monómeros, dímeros, trímeros, polímeros superiores y polisilicatos cíclicos. La longitud media de la cadena es de aproximadamente cinco unidades -Si-O-Si- .

4.1.2.2 Cogelificante: Resina fenólica

El cogelificante utilizado es una resina comercial líquida de fenol-formaldehído (R), la misma fue estudiada y utilizada anteriormente en la síntesis del material compuesto poroso. (Scian et al., 2000; Scian y Volzone, 2001)

La resina fenólica líquida F-919, provista por Foundry Resins S.A, es un copolímero resol de Fenol / Formaldehído en base acuosa color ámbar y peso molecular 200-400 gr/mol.

4.1.3 Adsorbatos

4.1.3.1 Imazalil

El imazalil es un fungicida imidazólico que inhibe la síntesis de ergosterol, afectando de esa manera a la permeabilidad de la pared celular del hongo (Janssen, 2012). Su estructura molecular se muestra en la figura 4.3.

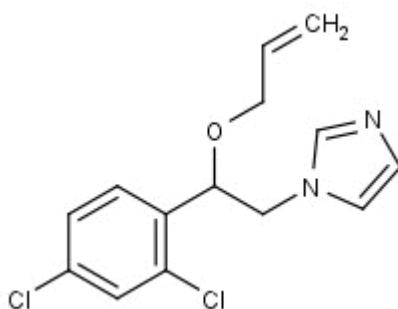


Figura 4.3: Estructura química del Imazalil

El imazalil está clasificado como un compuesto tóxico agudo de categoría IV, sensibilizador cutáneo de categoría I y crónico para el medio acuático de categoría I. Al encontrarse clasificado de categoría IV, el peligro se define para concentraciones superiores al 1% en peso. Las clasificaciones de categoría I se refieren a concentraciones del contaminante inferiores al 0.1% en peso.

Por otra parte, las indicaciones de peligro son frases que, asignadas a una clase o categoría de peligro, describen la naturaleza de los peligros de una sustancia o mezcla peligrosa, incluyendo, cuando proceda, el grado de peligro (INSHT, 2010). Son las denominadas frases H y

P, que describen los peligros y los consejos de prudencia, respectivamente. Las frases H para el imazalil se indican a continuación:

- H302: Nocivo en caso de ingestión
- H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel
- H400: Muy tóxico para los organismos acuáticos
- H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Centrándonos en los efectos que un vertido de imazalil pudiera provocar sobre el medio ambiente acuático, se destaca que los criterios para clasificar una sustancia en la categoría I de toxicidad aguda están definidos en base a los datos de toxicidad aguda acuática (CE_{50} o CL_{50})***, teniendo una alta toxicidad aguda en peces, CL_{50} (96h) trucha arco iris 1,5 mg/l; crustáceos: alta, CE_{50} (48h) dáfnidos 3,5 mg/l; algas: alta, CE_{50} (72h) *Raphidocelis*.

El R_{50} : Muy tóxico para organismos acuáticos. R_{53} : Puede causar efectos adversos a largo plazo en el ambiente acuático (Manual de Plaguicidas de Centroamérica).

Cabe destacar que el imazalil (a pH ácido) es una sustancia estable en medio acuoso, incluso a elevada temperatura. Su solubilidad en agua disminuye a medida que aumenta el pH, siendo su pK_a de 6.5. La solubilidad a pH 7 es de 224 mg/l. Es estable a la hidrólisis, y presenta buena difusión desde el agua al suelo, siendo su persistencia en este último medio muy elevada (9% de degradación en 115 días) (FAO, 2001).

El imazalil es una base débil con $pK_a = 6,49$. Su basicidad radica en la presencia del anillo imidazol, con un átomo de nitrógeno disponible para protonarse, tal como se representa en la figura 4.4. A temperatura ambiente es un sólido blanco cristalino, presenta punto de fusión a 51,5 °C y masa molecular de 297,2 g/mol. Se trata de un compuesto muy soluble en solventes orgánicos y solubilidad en agua de 184 mg/l.

*** CL_{50} , por definición, es la concentración obtenida por estadística de una sustancia de la que puede esperarse que produzca la muerte, durante la exposición o en un plazo definido después de ésta del 50% de los animales expuestos a dicha sustancia durante un periodo determinado. CE_{50} es la concentración que produce efectos negativos apreciables en un 50% de la población de ensayo en un tiempo determinado.

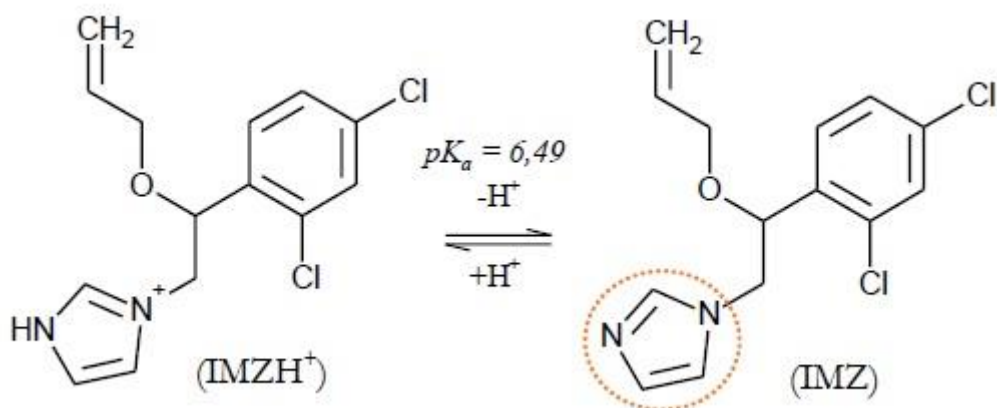


Figura 4.4: Equilibrio ácido-base de imazalil. Referencia (---) Anillo imidazol.

Además, debe mencionarse la peligrosidad de este compuesto, ya que la EPA (US Environmental Protection Agency) lo ha clasificado como un carcinógeno a consecuencia de la aparición de tumores en el hígado y la glándula tiroides en estudios realizados con animales (EPA, 2005).

El adsorbato utilizado (**IMZ**) fue un producto comercializado como XEDREL 50® por ADAMA Argentina S.A. es un producto color ámbar de aspecto viscoso, fácil de emulsionar en agua destilada, cuyo ingrediente activo es imazalil puro 50 gr por cada 100 cm³ de solventes y coadyuvantes; con una concentración de principio activo de 47,2% p/p. Se aplica en forma de suspensión.

4.1.3.2 Tiabendazol

El tiabendazol es un fungicida, que pertenece al grupo de los Benzimidazoles, actúa Inhibiendo la mitosis, afectando al crecimiento y desarrollo de las plagas como lo vimos en la sección 1.4. Su estructura molecular se muestra en la figura 4.5.

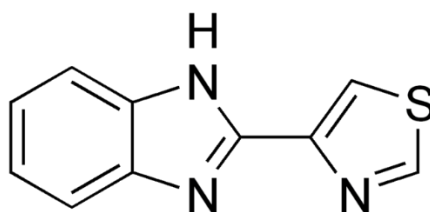


Figura 4.5: Estructura química del Tiabendazol (especie neutra)

El Tiabendazol está clasificado por la OMS como U, No peligro agudo y según la EPA clasificación III, ligeramente tóxico. Los datos de ecotoxicidad correspondientes son peces: CL₅₀ (96 Hs) trucha arco iris 0,55 mg/l; crustáceos CE₅₀ (48 Hs) dáfnidos 0,45 mg/l; aves: ligera; insectos (abejas): mediana; lombrices de tierra: mediana a baja; algas: alta, CE₅₀ (96 Hs) *Selenastrum* 9 mg/l. El R₅₀ muy tóxico para organismos acuáticos y el R₅₃ puede causar efectos adversos a largo plazo en el ambiente acuático.

Es estable al calor, a la luz, en suspensión acuosa y en medios ácidos.

El cuanto a las propiedades físico-químicas, el tiabendazol es un compuesto orgánico cuya estructura está conformada por dos estructuras cíclicas unidas entre sí, una de benzimidazol -que es un biciclo que incluye una parte aromática y una heterocíclica- y otra un anillo heterocíclico conocido como tiazol (Fig. 4.5). A temperatura ambiente es un sólido blanco cristalino, presenta punto de fusión de 298 °C y masa molecular de 201,3 g/mol. El TBZ es poco soluble en solventes orgánicos no polares como el heptano y es soluble en solventes orgánicos polares como el metanol y la acetona. En agua, su solubilidad es fuertemente dependiente del pH: a pH 4 presenta una solubilidad de 160 mg/l mientras que a 7 < pH < 10 ésta disminuye a 30 mg/l (a 20 °C). La variación de la solubilidad con el pH, está directamente relacionada con los equilibrios ácido-base que el compuesto experimenta en agua los cuales se representan en la figura 4.6 (European Commission, 2001).

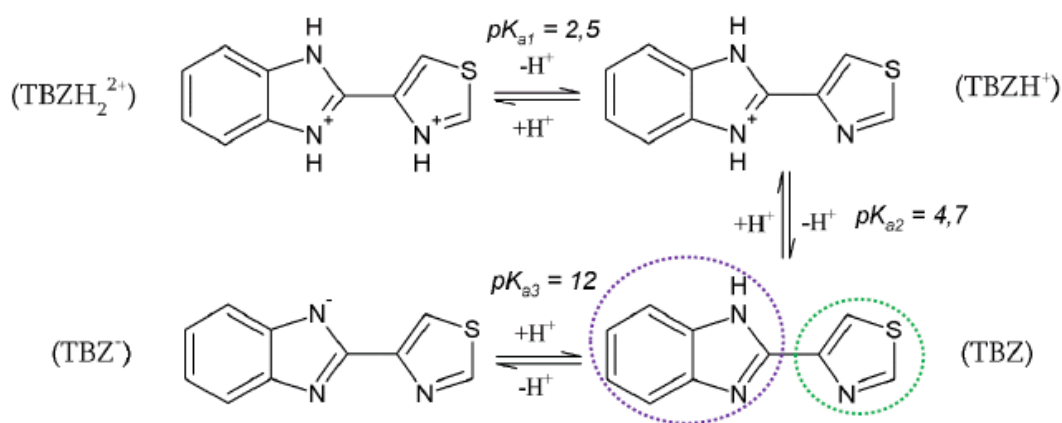


Figura 4.6: Equilibrios ácido ácido-base de Tiabendazol. Referencia (---) anillo benzimidazol, (---) anillo tiazol

Las diferentes especies químicas asociadas a éste (Fig. 4.6) se generan por la protonación-deprotonación de los átomos de nitrógeno presentes en la molécula (Aharonson

and Kafkafi, 1975b). Las especies más importantes en las condiciones de trabajo ($5 < \text{pH} < 7$) son la neutra (TBZ) y la monoprotonada (TBZH⁺).

En este trabajo de tesis se utilizó un Tiabendazol comercial (**TBZ**); actualmente lo comercializa la empresa Syngenta Agro S.A., en forma de suspensión concentrada bajo el nombre de TECTO[®] 50 SC, con una concentración de principio activo de 48,5% p/v, aspecto lechoso y muy baja solubilidad.

4.1.3.3 Difenilamina

La Difenilamina es un antiescaldante ampliamente utilizado en el tratamiento poscosecha de manzanas y peras en la región patagónica (Scian et al., 2015). Para este trabajo se utilizó como punto de partida para los ensayos de adsorción ya que dicho mecanismo ya fue estudiado anteriormente por el autor para el mismo adsorbente, montmorillonita patagónica, natural es decir sin tratamiento y en condiciones de batch (Legarto, 2017).

Se utilizó el agroquímico difenilamina (número CAS es 122-39-4) este es utilizado en la poscosecha de manzanas y peras, el mismo impide la oxidación de compuestos generados por la fruta en respuesta al frío de conserva, que generaría pardeamientos epiteliales (escaldado) que hace que el fruto no sea comercial. En la figura 4.7 se muestra su estructura química.

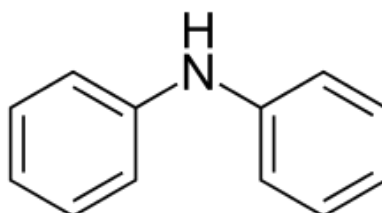


Figura 4.7: Estructura química de la Difenilamina (especie neutra)

La Difenilamina está clasificado como un compuesto tóxico agudo de categoría IV. Las frases H para la Difenilamina se indican a continuación:

- H301: Toxicidad aguda (oral)
- H311: Toxicidad aguda (cutánea)
- H331: Toxicidad aguda (por inhalación)

-H373: Toxicidad específica en determinados órganos (exposiciones repetidas)

- H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

De los efectos que generan los vertidos de difenilamina sobre el medio ambiente acuático, se destaca que cuando el producto se descarga al exterior, se produce por acción de la luz solar la oxidación del mismo que genera un residuo negro. Los criterios para clasificar una sustancia en la categoría I de toxicidad aguda están definidos en base a los datos de toxicidad aguda acuática (CE_{50} o CL_{50}), teniendo una alta toxicidad aguda en peces, CL_{50} (96h) trucha arco iris 2,2 mg/l y CE_{50} (48h) dáfnidos 1,2 mg/l.

Se trabajó con la droga pura y el agroquímico que se utiliza en las agroindustrias. La difenilamina, droga pura, (**DP**) (Anedra ANOO662604 RA), la cual se presenta como un sólido cristalino de color blanco; de baja solubilidad (25,8 mg/l en agua a 20°C).

La difenilamina comercial (**DC**) al 35% la cual fue provista Coraza L35. UPL Argentina S.A. este agroquímico se presenta como un líquido espeso no inflamable de color ámbar oscuro. La formulación comercial, según su etiqueta es 35 gr de difenilamina en 100 ml de solventes y tensioactivos no descriptos.

4.2 Equipos

4.2.1 Equipos de Caracterización

4.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX):

Se utilizó un Difractómetro Bruker D8 Advance A25 con diseño DAVINCI equipado con tubo de Cu y detector lineal LYNXEYE XE. Se utiliza radiación $CuK\alpha$ (1,5418 Å) y filtro de Ni. El barrido standard se realiza entre 3° y 70° 2θ, con un paso de 0,02 ° y un tiempo conteo de 0,5 seg/paso.

4.2.1.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

Se utilizó un equipo Rigaku Thermo plus EVO2. Ambos análisis térmicos, Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TG) se llevaron a cabo simultáneamente a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire hasta 1050 °C usando alúmina α como referencia; y crisol de alumina.

4.2.1.3 La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó utilizando un espectrofotómetro Nicolet 380, obteniendo espectros de transmisión en el área $4000-400\text{ cm}^{-1}$; las muestras se prepararon en gránulos soportados con KBr.

4.2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se obtuvieron fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL CM-600 Neo Scope.

4.2.1.5 Potencial Zeta

Las medidas se llevaron a cabo utilizando un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS con la función movilidad electroforética, que convierte directamente los valores de movilidad electroforética en valores de potencial zeta empleando la ecuación de Helmholtz–Smoluchowski.

4.2.1.6 Porosimetría de Mercurio (PIM)

La porosimetría de intrusión de mercurio se realizó con el porosímetro Pascal-Thermo Fisher 440 y Pascal-Thermo Fisher 140.

4.2.1.7 Adsorción de N₂ (BET)

Se realizó en un análisis de superficies por adsorción de N₂ - ASAP2020 Micromeritics. El ASAP 2020 se aplica al estudio de superficies mediante la determinación de adsorción física (fisisorción) de N₂ por el método volumétrico. Fue posible determinar la superficie específica por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) multipunto y evaluar, a partir de las isothermas de adsorción, la distribución de porosidad aplicando diferentes modelos.

4.2.2 Ensayo de adsorción/desorción

Para el sistema de adsorción- desorción en continuo se utilizó una bomba peristáltica (MasterFlex C/L) como impulsora de los plaguicidas, permitiendo regular el caudal de entrada a la columna.

4.2.2.1 Cuantificación – Espectroscopia UV-visible.

En los ensayos de evaluación de eficiencia de las columnas (filtros), las concentraciones de cada uno de los plaguicidas eluidos se cuantificó mediante espectroscopia de UV-visible, utilizando un Espectrofotómetro Uv-visible Shimadzu UV-2600.

Referencias Bibliográficas

Aharonson, N., Kafkafi, U., 1975b. Adsorption of benzimidazole fungicides on montmorillonite and kaolinite clay surfaces 4.

Dragan, E., Press, C.R.C., Dragan, E.S., Sorbents, S., Cheaburu-Yilmaz, C.N., Yilmaz, O., Vasile, C., Thakur, V.K., Thakur, M.K., Dobos, A.M., 2014. 1. Biopolymers-zeolites composites as biosorbents for separation processes, in: *Advanced Separations by Specialized Sorbents*. CRC Press, pp. 145–175.

Lombardi, B., Baschini, M., Torres Sánchez, R.M., 2003. Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science, Clay Minerals and the Environment* 24, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.005>

Lombardi, M.B., 2004. Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagonia argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas (Doctor en Ingeniería). Universidad Nacional de La Plata. <https://doi.org/10.35537/10915/1394>

Magnoli, A.P., Tallone, L., Rosa, C.A.R., Dalcerro, A.M., Chiacchiera, S.M., Torres Sanchez, R.M., 2008. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. *Applied Clay Science* 40, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.07.007>

Rietveld, H.M., 2014. The Rietveld method. *Phys. Scr.* 89, 098002. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>

Scian, A.N., Marturano, M., Cagnoli, V., 2000. New porous composite material — characterization and properties, in: Sayari, A., Jaroniec, M. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis, Nanoporous Materials II*. Elsevier, pp. 701–710. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80274-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80274-8)

Scian, A.N., Suárez, G., Moyas, E., Lombardi, M.B., 2015. Tratamiento de efluentes líquidos agroindustriales. Presented at the II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental y II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental (SACyTA) (Buenos Aires, 2015).

Scian, A.N., Volzone, C., 2001. Novel SiO₂-C composite adsorptive material. *Nuevo material compuesto adsorbente SiO₂C* 40, no. 4.

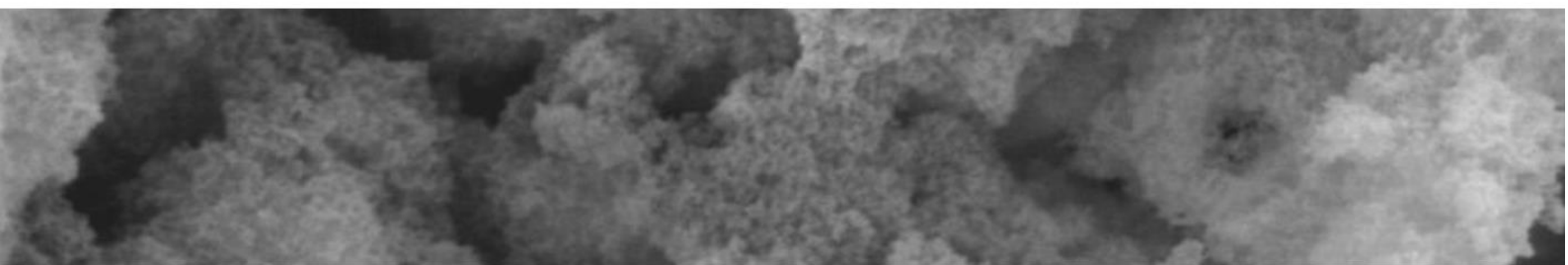
Seeni Meera, K.M., Murali Sankar, R., Murali, A., Jaisankar, S.N., Mandal, A.B., 2012. Sol–gel network silica/modified montmorillonite clay hybrid nanocomposites for hydrophobic surface coatings. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.018>

Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., 2002. Recent Advances in Synthesis and Catalytic Applications of Mesoporous Molecular Sieves, in: Pinnavaia, T.J., Thorpe, M.F. (Eds.), *Access in Nanoporous Materials, Fundamental Materials Research*. Springer US, Boston, MA, pp. 13–27. https://doi.org/10.1007/0-306-47066-7_2



CAPITULO 5

Síntesis y Caracterización de Compuesto Híbrido vía proceso Sol-Gel



Capítulo 5: Síntesis y Caracterización de Compuesto Híbrido vía proceso Sol-Gel

Introducción

El objetivo de este trabajo de tesis, tal como se plantea en el capítulo de introducción, fue lograr la síntesis de un material compuesto, al cual se le incorpore el material adsorbente bentonita (Bent), con el fin de obtener un filtro, sin que este sea la clásica columna de relleno. Las características de la montmorillonita, no permitiría ser utilizada como relleno de columna por sí misma, debido a:

- su pequeño tamaño de partícula (coloidal),
- su microestructura de apilamientos laminares,
- su hidrofobicidad originada por la presencia de ciertos cationes interlaminares hidratados, por lo que al entrar en contacto con el agua genera el hinchamiento de la intercapa formando un lecho casi impermeable que dificulta su utilización como lecho filtrante al impedir el paso y circulación de los fluidos.

Por lo antedicho es esencial que al incorporar el material Bent a algún diseño de sistema de filtración, esta no obstruya la porosidad y a la vez no pierda su capacidad de adsorción.

Para la síntesis se partió de un material base sintetizado a partir de la técnica sol-gel, el cual había sido estudiado previamente (Scian, 2001). Dicho material resultó ser poco permeable por lo cual se modificó el proceso de síntesis para que el material presente mayor porosidad, esto se logró incorporando agua destilada a la mezcla (Gun'ko et al., 2013), lo que permitió incorporar una mayor cantidad de Bent. Siempre buscando en el diseño del material incorporar la máxima cantidad posible de Bent para aumentar así la retención de los plaguicidas. Por ello se diseñaron y desarrollaron distintas versiones del material, evaluando su capacidad de adsorción hasta obtener el compuesto monolítico óptimo deseado.

A continuación, se describen como fueron los distintos procesos de síntesis, y la respectiva caracterización de los diferentes compuestos obtenidos.

5.1 Primera prueba de síntesis

5.1.1 Síntesis

Se utilizaron T (TEOS parcialmente hidrolizado – ya descrito-) y R (Resina fenólica -ya descrita-) tal como se recibieron, mientras que la bentonita se secó a 60 °C hasta obtener peso constante. El compuesto primario C₁₈₀ se preparó mezclando T, R y etanol comercial (96%) con agitador magnético hasta obtener un líquido translúcido de color ámbar, añadiendo agua destilada gradualmente hasta gelificación. El compuesto C-Bent₁₈₀ se preparó siguiendo los pasos de C₁₈₀ al que se le adicionó una suspensión de bentonita en 70% de agua y 30% de etanol la que se sonificó por 5 min para homogenizar el sistema. Las cantidades utilizadas se describen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Composición de los diferentes compuestos.

Compuesto	R (g)	T (ml)	Etanol (ml)	Agua (ml)	Bentonita (mg)	Bentonita (%) *
C ₁₈₀	10	20	23 + 3	7	No	0.00
C-Bent ₁₈₀	10	20	23 + 3	7	100	0.20

*Porcentaje sobre el total de gramos de la mezcla de precursores (R,T, etanol y agua)

El pre-gel se repartió en 10 frascos cilíndricos de 5 cm de altura por 1 cm de diámetro los cuales se taparon para lograr la gelificación a temperatura ambiente sin evaporación de los disolventes (alcohol y agua). Después de 24 horas, la mezcla se gelificó en forma estable y los moldes se destaparon permitiendo la evaporación de los disolventes por 72 horas. Luego de ese tiempo los geles ya conformados fueron desmoldados. Una vez, desmoldados, se secaron a temperatura ambiente y luego en una estufa a 60 °C durante 24 horas; finalmente se curaron en mufla a una velocidad de calentamiento de 10 °C/h hasta 180 °C, con un tiempo de permanencia a esa temperatura de 60min. Dicha temperatura es la necesaria para lograr la polimerización de la resina fenol-formaldehído utilizada, obteniéndose de esta forma un material polimérico con características termorrígidas. El compuesto C-Bent₁₈₀ obtenido se muestra en la figura 5.1.



Figura 5.1: Compuesto C-Bent₁₈₀

5.1.2 Caracterización y resultados

5.1.2.1 Difracción de rayos X

Los difractogramas para los compuestos (curados a 180°C) y bentonita natural secada a 60°C se muestran en la figura 5.2, en Bent hay reflexiones de los minerales puros: montmorillonita y minerales minoritarios como el yeso, el cuarzo y el feldespato. La reflexión d(001), característica del espaciado interlaminar de la montmorillonita, se encuentra en la posición $7.8^\circ 2\theta$ (11.2 Å) (Brown, 1982a).

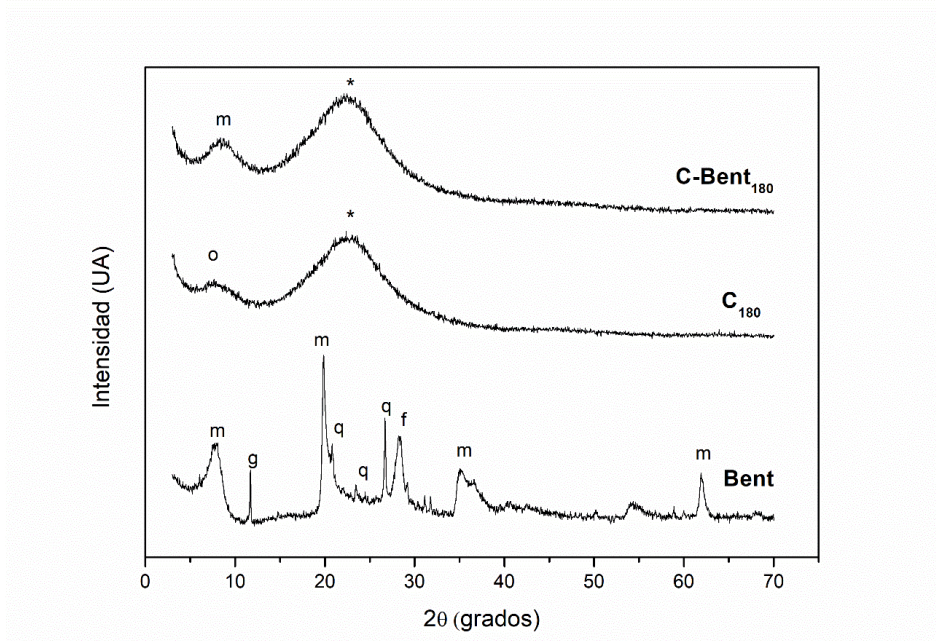


Figura 5.2: Difractogramas de rayos X de los compuestos Bent, C₁₈₀ y C-Bent₁₈₀. m: montmorillonita, q: cuarzo, f: feldespato, g: yeso, o: banda de carbón y *: banda silícea amorfa.

En los patrones DRX de los diferentes compuestos, solo se observan dos bandas, lo que indica una baja cristalinidad. A partir de C_{180} , la primera banda en $7.5^\circ 2\theta$ (11.8 \AA) se atribuye a los compuestos carbonosos orgánicos correspondientes a R y la segunda a $23.0^\circ 2\theta$ a los compuestos silíceos amorfos del T (Sadek et al., 2013). Se observa una diferencia entre C_{180} y $C\text{-Bent}_{180}$ en la primera banda donde se estrecha y se mueve a valores mayores $8.8^\circ 2\theta$ (10.0 \AA) respecto a la C_{180} como resultado de la adición de bentonita. La presencia de la montmorillonita desplaza la banda a ángulos mayores debido a la contracción del espaciamiento interlamilar producto de la interacción de los precursores compuestos con los cúmulos de montmorillonita. Se observa que la reflexión silícea permanece sin cambios. Debido a la baja proporción de bentonita en $C\text{-Bent}_{180}$, las reflexiones correspondientes no se muestran en los patrones del compuesto, aunque se observa mayor intensidad que en C_{180} . Lo que podría atribuirse a un solapamiento de la banda carbonosa con la de la bentonita que se ha contraído con el tratamiento químico y térmico a la que fue sometida con el intercambio Resina-Teos y temperatura, lo que hizo que se desplace la banda de la bentonita a valores algo mayores ángulos y además que se incremente un poco su intensidad en el nuevo material compuesto.

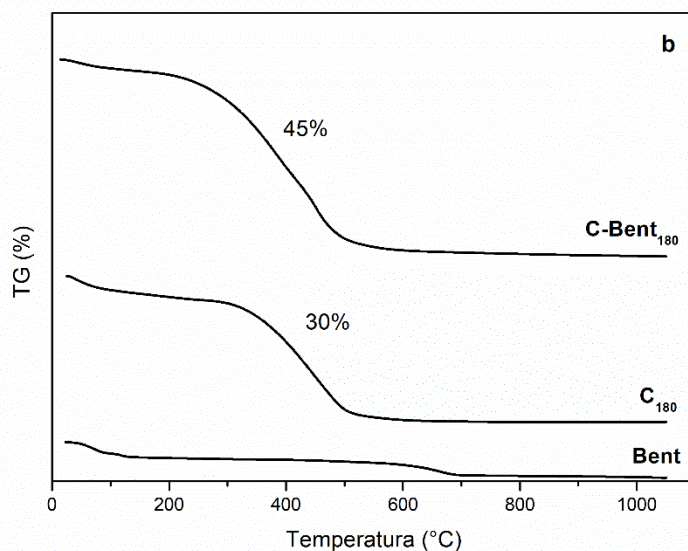
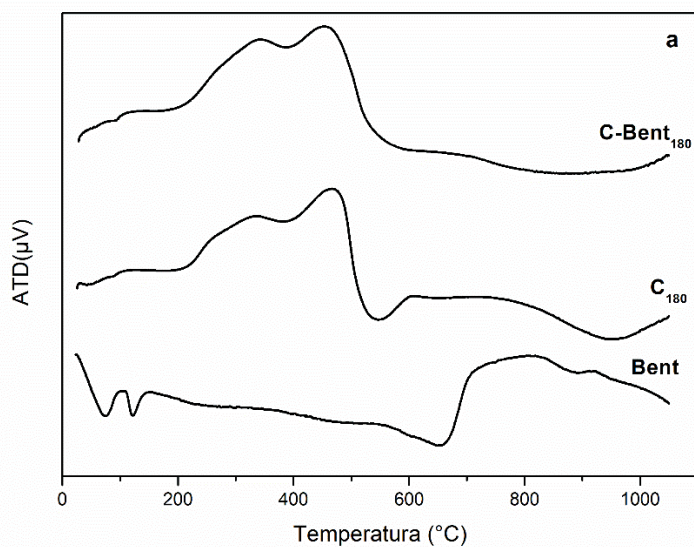
5.1.2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD/TG)

Las curvas ATD se muestran en la figura 5.3.a, se observan dos picos endotérmicos en $Bent$ correspondientes a la pérdida de agua de hidratación a 74.6°C y 122°C de yeso y montmorillonita respectivamente, mientras que a 657°C se observa otro pico endotérmico correspondiente a la deshidroxilación, pérdida de OH^- , en la estructura de montmorillonita.

El ATD de C_{180} muestran bandas exotérmicas debidas a la combustión del material orgánico tanto en ésta como en la $C\text{-Bent}_{180}$ con igual formato y en posiciones térmicas casi similares, salvo la C_{180} que a temperaturas cercana a 950°C muestra una banda endotérmica ligera no observada en el que tiene bentonita. Considerando que no hay otros compuestos y que la bentonita es prácticamente sódica y no cálcica no podría asociarse a carbonatos de calcio formados durante la combustión del material carbonoso y que descomponen a esa temperatura, pero sí a un reacomodamiento de estructuras carbonosas con consumo de energía.

Comparando los TG de la figura 5.3.b de los dos materiales C_{180} y $C\text{-Bent}_{180}$, no se observa en el $C\text{-Bent}_{180}$ la pérdida de agua de hidratación tal como se ve en $Bent$, lo que concuerda con el tratamiento térmico previo del material. Sí, se evidencia un aumento en la masa total perdida, de un 30 % a un 45 % en la primera etapa lo que se atribuye a la combustión de la fase carbonosa. Esa diferencia de 15 % podría interpretarse como que al ocurrir la combustión del material

orgánico a temperaturas menores a 500 °C, (visualizado en el pico exotérmico) la bentonita en C-Bent₁₈₀ podría estar alcanzando temperaturas superiores a la de deshidroxilación. Esto último, podría ser la razón por la cual no se observa el pico correspondiente a la pérdida de los OH⁻ estructurales de la bentonita en la curva C-Bent₁₈₀. Resumiendo, la mayor pérdida de masa del compuesto C-Bent₁₈₀ se atribuye a la suma de dos efectos, el de la pérdida por combustión de la masa carbonosa más la de la deshidroxilación de la bentonita.



Figuras 5.3: a) Curvas de análisis térmico diferencial y b) Curvas de análisis termogravimétrico de Bent, C₁₈₀ y C-Bent₁₈₀.

Obsérvese también en congruencia con lo discutido arriba, la curva del material C-Bent₁₈₀ posee el pico exotérmico mayor a 400 °C menos agudo y algo más aplanado que el correspondiente a C₁₈₀. Esto podría interpretarse como el pico exotérmico asignado a la combustión que se ve afectado por el endotérmico de la deshidroxilación de Bent, el cual ocurre a temperaturas globales menores porque localmente se estarían alcanzando en la bentonita temperaturas superiores a las correspondientes a su descomposición.

5.1.2.3 Espectroscopia FT-IR

Los espectros IR de Bent y los compuestos obtenidos se muestran en figure 5.4. En el caso de Bent el espectro es típico de la bentonita, una señal a 510 cm⁻¹ correspondiente con la deformación por estiramiento (SiO-Al/Fe/Mg), 790 cm⁻¹ relacionada con la vibración si-O característica del cuarzo y otra a 860 cm⁻¹ de las deformaciones Al-O 920 cm⁻¹ atribuidas a Mg-Al-OH. La señal a 1680 cm⁻¹ corresponde a la deformación H₂O (adsorbida entre capas de aluminio-silicato) y 3438 cm⁻¹ se debe a las vibraciones H-OH del agua adsorbida en la estructura de la capa intermedia y la banda a 3630 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento de Al-OH.

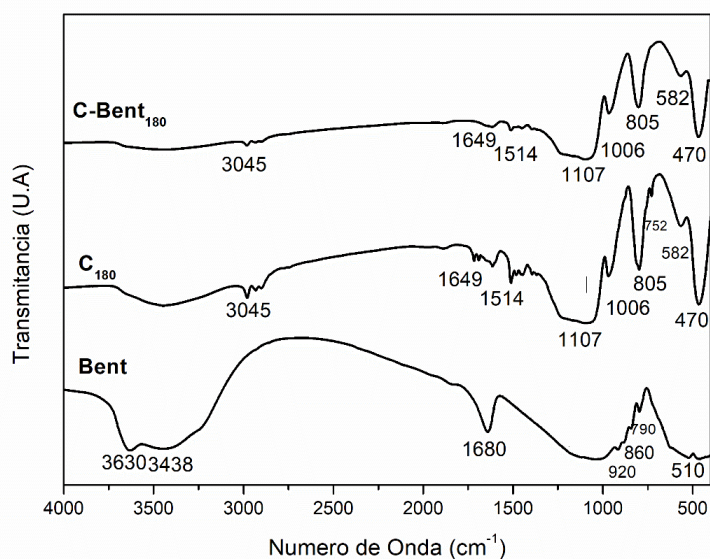


Figura 5.4: Espectros FTIR de Bent, C₁₈₀ y C-Bent₁₈₀

Los espectros de los compuestos son similares entre sí, y no se muestran diferencias significativas debido a que no se evidencia la presencia de Bent por diluirse en la matriz. La señal a 752 cm⁻¹, pertenece al C-H fuera de vibraciones planas, bandas débiles derivadas de vibraciones de estiramiento de CH a 3045 cm⁻¹, la banda a 1649 cm⁻¹ se deriva de la vibración

C=C en el anillo aromático, mientras que el número de onda 1514 cm^{-1} es una vibración del grupo CH_2 y también una señal amplia a 3450 cm^{-1} está relacionado con las vibraciones de estiramiento de OH en el anillo aromático (C-OH) provenientes de la resina. Las señales en 470, 582 y 805 cm^{-1} se relacionan con las uniones Si-O-Si de condensación de TEOS, una señal amplia de alrededor de 1107 cm^{-1} asignada a Si-O-R de TEOS, pero hay otras señales en el interior correspondientes a grupos de resina. La señal a 1006 cm^{-1} se relaciona con Si-O-C, pero Si-O-Si también se absorbe en esta región (Farmer, 1974; Socrates, 2004).

5.1.2.4 Análisis de texturas

La distribución del tamaño de los poros mediante la técnica de intrusión de mercurio se determinó para Bent y los compuestos C_{180} y C-Bent_{180} . Para este propósito, se utiliza un líquido no humectante, el mercurio, para penetrar en los poros del material mientras se aplica presión. En el equipo se obtienen datos de penetración de mercurio en los poros abiertos del material en función de presión aplicada sobre dicho metal líquido. Luego un algoritmo donde se tienen en cuenta los coeficientes de tensión superficial metal-sólido y modelos de geometría poral permite transformar esa información y reproducirla en gráficos donde se representa en abscisas el diámetro de poro y en ordenadas la cantidad de mercurio en cm^3 que han penetrado en forma acumulada al ir aumentando la presión.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos (IUPAC):

- Microporos: poros con diámetros medios inferiores a 2 [nm].
- Mesoporos: Poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 [nm].
- Macroporos: poros con diámetros medios superiores a 50 [nm].

La muestra Bent presenta una distribución continua en todo el rango, tal como se puede ver en la figura 5.5. La curva de distribución observada para el material Bent, muestra que no solo su volumen poral total es muy bajo, sino que aun intentando utilizarlo de esa forma su curva de distribución es prácticamente una recta lo que lo haría no selectivo para tamaños moleculares específicos si la aplicación de uso fuera como medio filtrante. Esto evidencia que los poros laminares adquieren el tamaño del ion inorgánico u orgánico, u otras moléculas que pudieran penetrar.

De acuerdo con lo observado en la figura 5.5, el compuesto C_{180} se diferencia del $C\text{-Bent}_{180}$ pues presenta una distribución más estrecha, con el diámetro promedio de poro más grande (~ 1000 nm) y el mayor volumen total (aprox. $1200 \text{ mm}^3 / \text{g}$). El compuesto $C\text{-Bent}_{180}$ presenta distribuciones cuyos valores de diámetro promedio disminuyen a ~ 400 nm con respecto al C_{180} , así como el volumen total de poros. La adición de la bentonita modifica el comportamiento de la distribución del tamaño de los poros en comparación con el compuesto C_{180} , aumenta la relación de los mesoporos respecto de los macroporos, lo que mejoraría la interacción y la adsorción de las moléculas contaminantes con tamaños moleculares relacionados a los observados en la curva $C\text{-Bent}_{180}$.

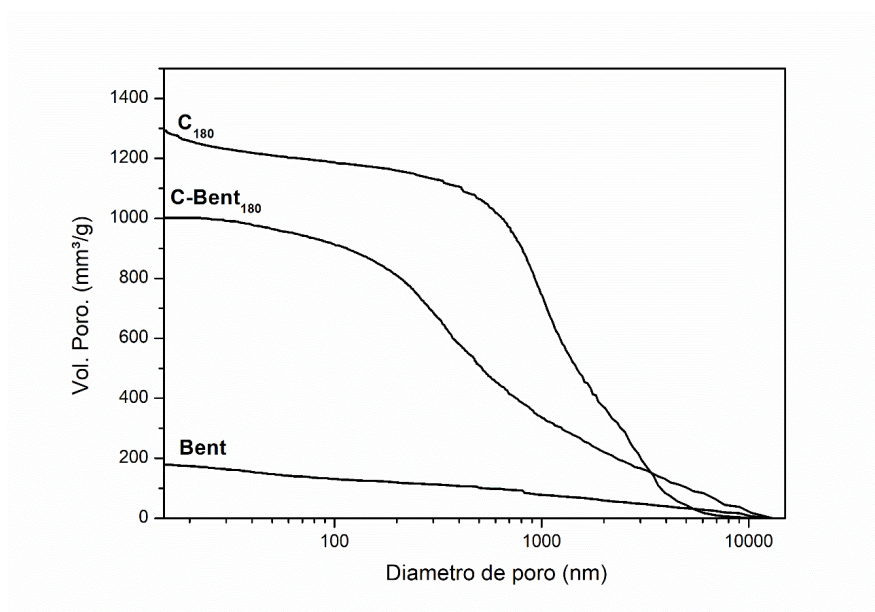


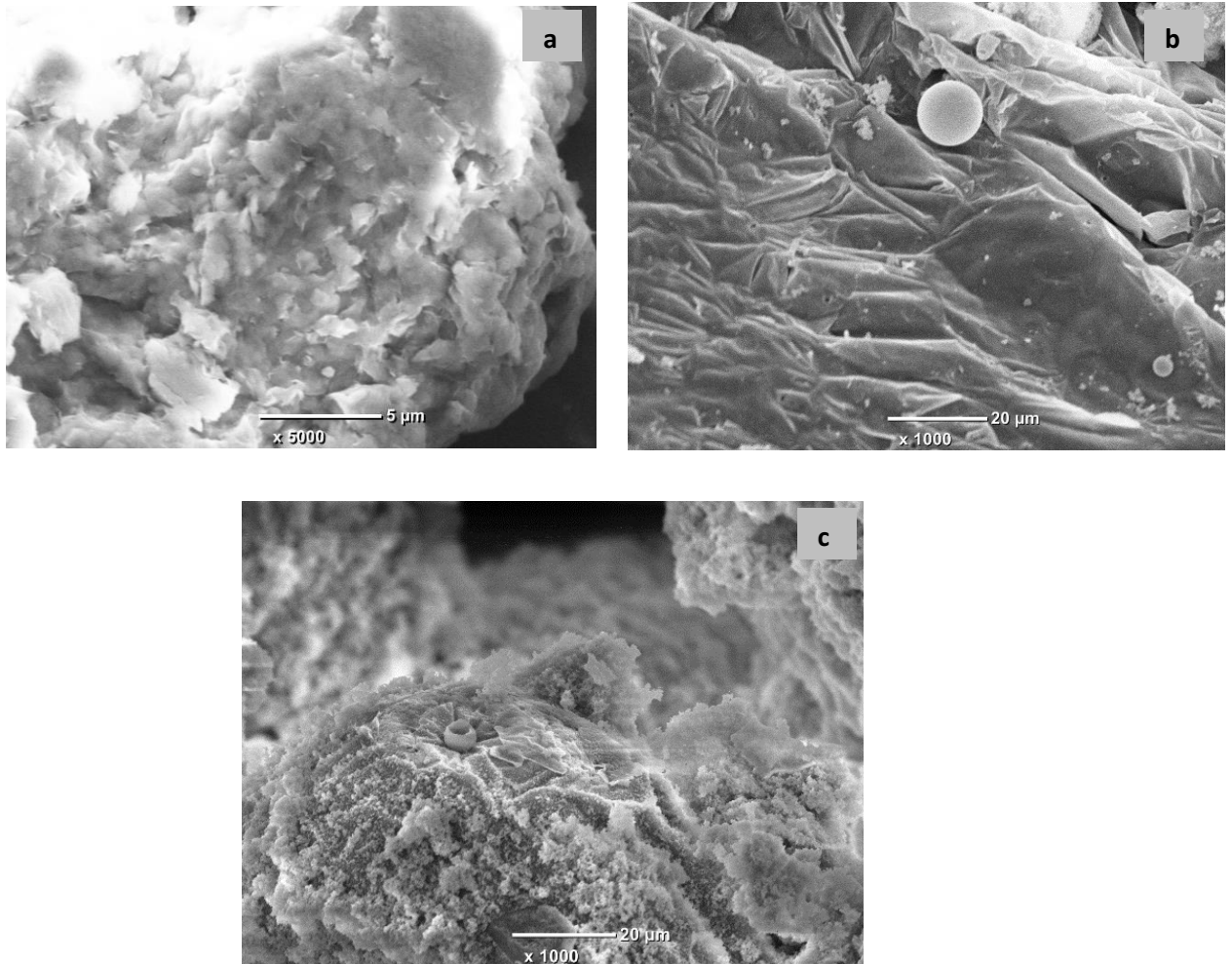
Figura 5.5: Distribución del tamaño de los poros de los compuestos Bent, C_{180} y $C\text{-Bent}_{180}$.

5.1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 5.6 (a, b y c) se observan las microfotografías electrónicas de la bentonita Bent, y los compuestos C_{180} y $C\text{-Bent}_{180}$. En el caso de Bent (Fig. 5.6.a) se observó la estructura laminar característica de una bentonita.

En la microfotografía de C_{180} (fig. 5.6.b) se ve la estructura del tipo de esponja del compuesto, también esferas con la textura esponjosa del compuesto, y otras lisas (el análisis EDS indica principalmente sílice) mostrando que se llevó a cabo el proceso de condensación. Además, en algunas zonas del compuesto se puede observar una concentración de esferas huecas que puede deberse a la evaporación de grupos ROH durante el proceso de secado.

La Figura 5.6.c muestra la microfotografía de C-Bent₁₈₀ con una estructura similar a C₁₈₀, en su mayoría muestra la estructura esponjosa del compuesto, la bentonita y las esferas huecas, pero no se ven con tanta frecuencia esferas cerradas de sílice.



Figuras 5.6 a, b y c: Microfotografía de Bent, C₁₈₀ y C-Bent₁₈₀

5.1.3 Prueba de adsorción

Se realizó una prueba de adsorción preliminar, utilizando como efluente la Difenilamina comercial (DC) a una concentración de 200 ppm, la misma se realizó en forma continua por al menos 8 horas, a un caudal de 1ml/min que eluyó a través de una columna de 5 cm de largo por 1 cm de diámetro aproximadamente, la cual se encapsuló en una goma termocontraíble para poder conectarla a una bomba peristáltica, que impulsó el paso del efluente (el sistema de adsorción continua se explicará y detallará en el próximo inciso 5.2.3) y se vio que la capacidad de adsorción del material era buena, evidenciado por valores superiores a 70% de remoción (determinado por espectrofotometría UV-visible a $\lambda = 280\text{nm}$). Pero también se observó durante

la colección de muestras un lixiviado color ámbar atribuible a vestigios de resina, por lo que se infirió y confirmó por los ensayos de caracterización realizados que el curado fue insuficiente durante el tratamiento térmico a 180°C.

En esta primera instancia no se llevó a cabo el ensayo de desorción dado que por lo explicado precedentemente el material se descartó.

5.1.4 Conclusión Parciales

Se aplicaron diferentes técnicas de caracterización de los materiales compuestos obtenidos, de las que se refleja que la cantidad de bentonita que se logró adicionar a la mezcla para formar C-Bent₁₈₀ fue insuficiente. Entre otras evaluaciones que lo verifican, no logra una detección significativa principalmente por medio de DRX.

Si bien, a la temperatura de curado utilizada (180 °C) la resina polimeriza y solidifica, se observó lixiviación de la misma al aplicar una corriente de agua o efluente. La presencia de bentonita podría interferir siendo necesaria una mayor temperatura de curado para polimerizar la totalidad de la resina.

Se denota que la adición de la bentonita en la obtención de compuestos del proceso sol-gel interfiere en el proceso de curado. Los grupos funcionales HO-Si(OR)₃ de TEOS y C-OH del anillo aromático de la resina, interactúan en la superficie externa y en los bordes de la montmorillonita, limitando el curado. Esto genera una menor macroporosidad en comparación con el compuesto primario C180 y una mayor mesoporosidad, como se distinguió en los ensayos de porosimetría.

Este material compuesto también fue sintetizado siguiendo el mismo procedimiento adicionando además de bentonita, carbón activado comercial de dos diferentes granulometrías. El objetivo de esta combinación de adsorbentes reconocidos fue evaluar si existía sinergia entre ambos, los resultados se muestran en el trabajo "Preparation and characterization of bentonite nanocomposites via sol-gel process" (Legarto et al., 2019) y "Bentonite / carbon composite development for the treatment of agroindustry effluents" (Legarto et al., 2020).

5.2 Segunda Síntesis de material, reformulación y escalado

Luego de una primera síntesis, donde se concluyó la factibilidad de incorporar bentonita a un material poroso vía proceso Sol-gel, el segundo paso fue optimizar la síntesis, con el fin de maximizar el agregado de bentonita. También con la finalidad a futuro de escalar el sistema se diseñaron columnas de mayores dimensiones que las anteriores. La relación de altura de lecho vs diámetro del mismo utilizada fue ($h/D=10/2,2=4,5$. Donde h es la altura y D es el diámetro). Existen numerosos estudios de diseño de columnas, con amplios márgenes en cuanto a la relación mencionada, pero podría promediarse en que la relación H/D óptima debe oscilar en un rango de 3 a 7 (Kannan et al., 2020; Mc Cabe y Smith, 2002).

5.2.1 Síntesis

La composición de las formulaciones de los nuevos compuestos **C₃₀₀** y **C-Bent₃₀₀** se detalla en la Tabla 5.2.

Table 5.2 Formulación de C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀.

Compuestos	R (g)	T (ml)	Ethanol (ml)	Agua (ml)	Bent (g)	Bent (%)
C ₃₀₀	6	12	12	6	0	0
C-Bent ₃₀₀	6	12	12	6	4.8	15.0%

Para la preparación del compuesto C₃₀₀, T y R descritas anteriormente se mezclaron en un agitador magnético hasta obtener una emulsión, luego se agregó alcohol etílico comercial (96%) gradualmente hasta obtener líquido ámbar translúcido y finalmente se agregó agua destilada.

Se siguió el mismo procedimiento para preparar el compuesto C-Bent₃₀₀, pero previamente, se decidió realizar un tratamiento térmico a 300 °C durante 72 horas a la bentonita. Esto con el objetivo de deshidratar la intercapa de la montmorillonita antes de agregarla al pre-gel, intentando reducir la capacidad de ésta para adsorber el agua disponible durante el periodo de reacción con el T y así favorecer el proceso de la gelificación.

Los diferentes líquidos pre-gelificados se colocaron en cartuchos cilíndricos de cloruro de polivinilo (PVC), a los cuales se les fabricó unos tapones (fáciles de colocar y extraer) para poder tapar la parte inferior para soportar al gel y en la parte superior para evitar la evaporación

de los solventes y favorecer la gelificación. Luego de 15 min, las muestras se gelificaron, se dejaron tapadas por 24 horas a 25°C sin evaporación de los disolventes (alcohol y agua). Pasado ese tiempo, los cartuchos fueron descubiertos permitiendo la evaporación de los disolventes entre 24 - 48 horas. Una vez finalizado el proceso de sinéresis las muestras estaban listas para ser retiradas del molde y una vez desmoldadas se dejaron envejecer a temperatura ambiente durante 24 horas más. Finalmente, el proceso de curado se llevó a cabo mediante un tratamiento térmico con una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min de 25 a 300 °C y manteniendo la temperatura final durante 60 min. Se escogió esta temperatura de curado ya que no afecta a la estructura de la montmorillonita y a la vez permite que la resina polimerice y solidifique, obteniendo finalmente los materiales compuestos monolíticos. En la figura 5.7 se muestra un diagrama esquemático de la síntesis de C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀.



Figura 5.7: Esquema de síntesis de los compuestos C-Bent₃₀₀ y C₃₀₀.

5.2.2 Caracterización

5.2.2.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de la bentonita tratada térmicamente a 60 °C y a 300 °C (Bent₃₀₀), fueron analizados y comparados por las reflexiones mostradas de la montmorillonita y los minerales acompañantes como el cuarzo (en las posiciones 20.8° y 26.8° 2θ), yeso (en 11.0° 2θ), que desaparece como resultado del tratamiento térmico en Bent₃₀₀, y feldespato (en 28.4°

2θ) en figura 5.8. La reflexión d(001) en la posición $7.9^\circ 2\theta$ característica de la montmorillonita secada a 60°C , en comparación con la de $9.1^\circ 2\theta$ debido al secado a 300°C indica la menor presencia de agua en el espacio interlaminar (variación de 11.2 \AA a 9.7 \AA respectivamente).

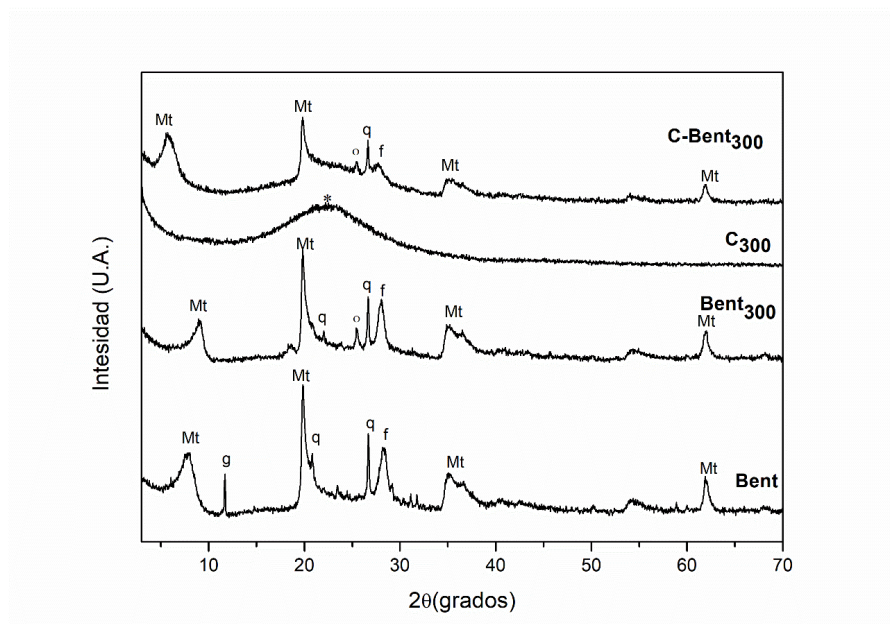


Figura 5.8: Difractogramas de Bent, Bent₃₀₀, C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀, m: montmorillonita, g: CaSO 4.2H₂O, q: cuarzo, f: feldespato, *: banda de sílice amorfa, y o: CaSO₄

El diagrama del compuesto C₃₀₀ (Fig. 5.8) presenta una sola banda que se atribuye a la sílice amorfa centrada en $23^\circ 2\theta$ debido al TEOS deshidratado que se superpone a la reflexión amorfa proveniente de la resina.

El diagrama de C-Bent₃₀₀ (Fig. 5.8) muestra el pico plano d(001), característico de la montmorillonita, desplazado a ángulos más bajos $5.6^\circ 2\theta$ (15.4 \AA) indicando la expansión del espacio interlaminar (Brown, 1982b). Esto evidencia una expansión-exfoliación significativa del espaciado entre capas durante la etapa de las reacciones sol-gel que después del curado térmico permanece fijo.

Hay numerosas reacciones involucradas en la formación del compuesto híbrido, como la hidrólisis completa de TEOS, la condensación de los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) en los precursores orgánicos e inorgánicos con los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) de las capas de montmorillonita en los bordes. La gran red continua a medida que crece probablemente penetra en la intercapa y expandiendo el espaciado d(001) que después de las etapas de envejecimiento y curado permanece fijo o pilareado.

Es de destacar y resaltar, el haber obtenido la montmorillonita pilareada ya que este sistema proporciona espacios, huecos o poros disponibles para los procesos de adsorción y al mismo tiempo mantiene fija la intercapa evitando el hinchamiento de la montmorillonita en el material compuesto. Como detallamos no podría operarse un sistema de este tipo si el material absorbente (bentonita) del filtro se hincha, ya que imposibilita el flujo en su interior por acontecer el taponamiento. Este último, era uno de los objetivos buscados para vislumbrar su aplicación como sistema filtrante.

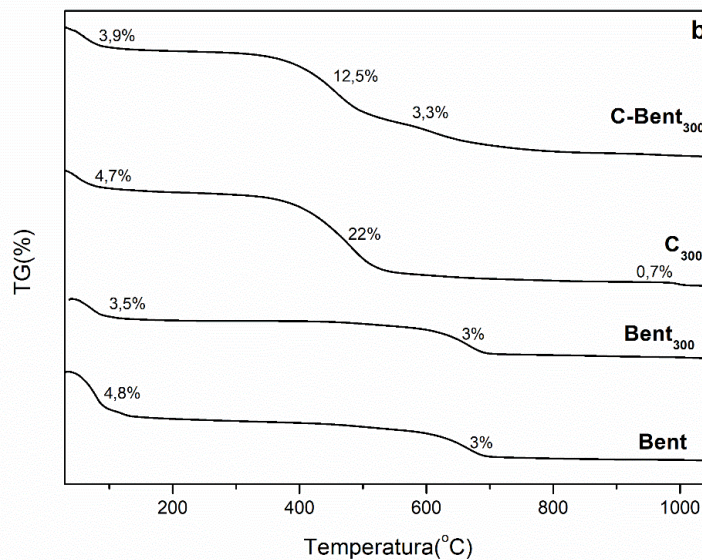
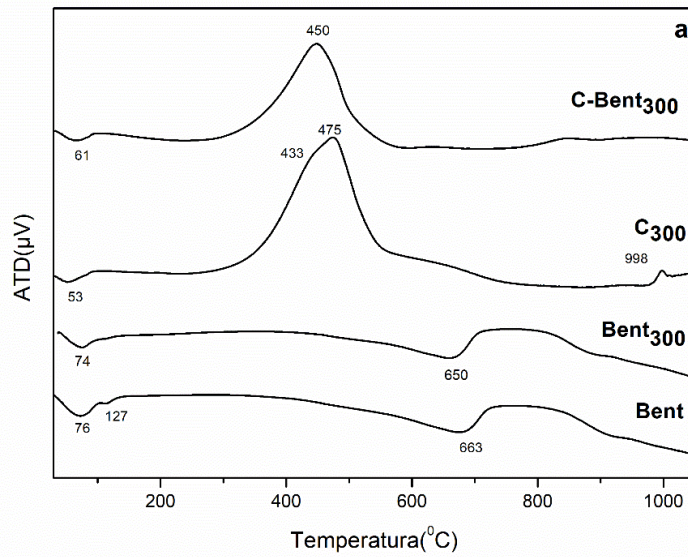
También se observó que los picos correspondientes a la bentonita, montmorillonita y otros minerales, aunque se superponen a la banda de sílice amorfa, conservaron su estructura.

En los difractogramas Bent₃₀₀ y C-Bent₃₀₀, ambas muestras tratadas a 300 °C, aparece un pico en la posición de 25.6° 2θ correspondiente a un mineral de anhidrita (CaSO₄) formado por la deshidratación de yeso (CaSO₄.2H₂O) ocurrida a temperaturas inferiores a 200 °C.

5.2.2.2 Análisis térmicos diferencial y termogravimetría

Se analizaron los ATD de Bent y los materiales compuestos en la figura 5.9.a, Bent presentó dos bandas endotérmicas que permiten explicar la correspondencia con la pérdida de agua de la intercapa de la montmorillonita a 76 °C y agua de hidratación del yeso a 127 °C. La banda endotérmica a 660 °C corresponde a la deshidroxilación (pérdida de OH⁻) de la estructura de la montmorillonita (Zuo et al., 2017).

En la curva correspondiente al compuesto C₃₀₀ (TEOS más resina) también se observa una primera banda endotérmica (53 °C) correspondiente al agua captada durante el acondicionamiento de las muestras, y una segunda banda exotérmica formada por dos picos a 433°C y 475°C producto de la descomposición y oxidación de los compuestos orgánicos procedentes de R y la parte principal de la combustión de la misma. También, un pico exotérmico a 998 °C con una pérdida de masa del 0,7%, que corresponde a la transformación de la sílice amorfa procedente del TEOS (T) a la fase cristalina cristobalita (SiO₂-cristobalita). Esto fue confirmado por DRX, llevando C₃₀₀ a un tratamiento térmico a 1050 °C durante una hora. La pérdida de masa de 0,7% en esta zona no se puede atribuir al cambio mencionado en la sílice, ya que este ocurre sin cambio de masa, pero sí a la combustión de algún posible resto de carbono procedente de la materia orgánica de la resina que no haya sido eliminado en la etapa de combustión.



Figuras 5.9: a) Curvas de análisis térmico diferencial, b) Curvas de análisis termogravimétrico de Bent, Bent₃₀₀, C₃₀₀, y C-Bent₃₀₀

La curva de C-Bent₃₀₀ es similar a la curva de C₃₀₀, con una banda endotérmica a 61 °C atribuible a la humedad captada por la muestra en el acondicionamiento. Y una gran banda exotérmica a 450 °C, compuesta por dos procesos exotérmicos con pérdida de masa del 12,5% y 3,3%, mostrados en el análisis TG, siendo la interpretación análoga al compuesto C₃₀₀, pero con una banda ampliada que involucra los dos procesos mencionados anteriormente.

De la Figura 5.9.b de análisis termogravimétrico, se observa que el compuesto C_{300} presenta una pérdida de masa del 22% en la banda entre 300-580 °C por la combustión de la materia orgánica proveniente de la resina según la descripción de ATD. En $C\text{-Bent}_{300}$, la pérdida de masa, entre 300-670 °C, es del 15,8% y los mismos dos picos procedentes de los procesos de combustión parcial de la resina (observados en C_{300}), en este caso se distinguieron claramente, porque están separados y debido a la interacción de la arcilla los picos se retrasan. El porcentaje de pérdida de masa en C_{300} y $C\text{-Bent}_{300}$ es coincidente considerando la proporción de resina en cada uno de ellos.

Al igual que la interpretación realizada en el TG de la serie anterior, no se ve el pico de deshidroxilación de la bentonita a la temperatura que corresponde en el compuesto $C\text{-Bent}_{300}$, sino que ocurre a una temperatura más baja y casi solapada con la de combustión del material orgánico (los valores medidos son muy similares dada la superposición mencionada (3,0 y 3,3%). O sea que la combustión de la materia orgánica en forma global ocurre a las temperaturas marcadas por la gran banda, pero deben existir zonas puntuales donde la temperatura es mayor y alcanza a descomponer a la bentonita, observándose eso en el termograma global a una temperatura algo menor. Obsérvese que en este caso tampoco en la curva de ATD del $C\text{-Bent}_{300}$ se ve el pico endotérmico de la deshidroxilación de la bentonita ya que debe solaparse debajo del pico exotérmico de la combustión.

Con el fin de una mejor interpretación de los resultados anteriores, se realizó el análisis ATD-TG de cada precursor R y T (bajo condiciones similares de curado) que se presentan en la figura 5.10. Al comparar el ATD de C_{300} con el de sus precursores, R y T, se observa que la descomposición de la resina pura se produce a temperaturas más altas que la descomposición de la materia orgánica en C_{300} . Esto podría atribuirse a la textura del compuesto C_{300} (compuesto por resina, TEOS, etanol y agua) que posee una estructura porosa obtenida de la liberación de los disolventes en la etapa de curado a diferencia de la resina curada dando como resultado una estructura cerrada y compacta. Por lo tanto, el O_2 se difunde más rápidamente a través de los poros de C_{300} , por lo que la combustión se produce a temperaturas más bajas que en el caso de la resina con una estructura compacta. En el caso de $C\text{-Bent}_{300}$, el retraso de temperatura en la degradación de la resina podría justificarse por una disminución de la porosidad dada por la adición de bentonita, lo que se verificó por porosimetría. A partir de las curvas TG se observó que la pérdida de masa hasta 300 °C dada por los precursores T y R se debe a la deshidratación, por lo que C_{300} y $C\text{-Bent}_{300}$, durante el curado térmico solo se secan sin modificar su estructura.

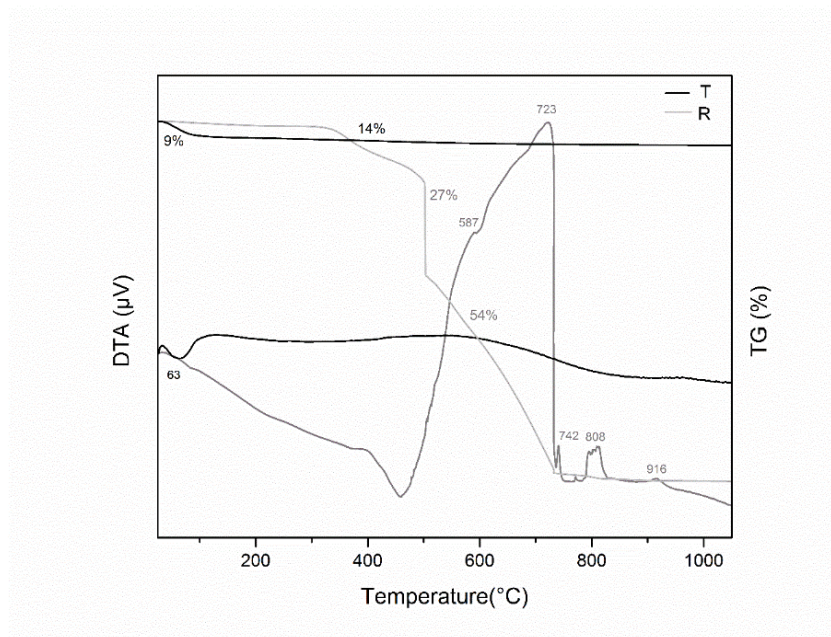


Figura 5.10: Análisis térmico diferencial y curvas de análisis termogravimétrico de los precursores R y T.

5.2.2.3 Espectroscopia FT-IR

Los espectros IR de Bent y de los compuestos obtenidos se muestran en la figura 5.11. En el caso de Bent el espectro es típico de la bentonita, con dos señales fuertes a 465 cm^{-1} y 518 cm^{-1} pertenecen a la vibración de Si-O en la capa tetraédrica y el Si-O-Al en la capa octaédrica respectivamente en la montmorillonita. Mientras que se observan señales débiles a 790 cm^{-1} relacionadas con la vibración si-O característica del cuarzo, y a 920 cm^{-1} atribuidas a grupos Al-OH en la capa octaédrica en la montmorillonita. La señal a 1045 cm^{-1} corresponde al Si-O de la capa tetraédrica en la montmorillonita. La banda a 3432 cm^{-1} se debe a las vibraciones H-OH del agua adsorbida en la estructura de la capa intermedia y la banda a 3630 cm^{-1} se atribuye al estiramiento Al-OH de la capa octaédrica, ambos en la montmorillonita (Gammoudi et al., 2012).

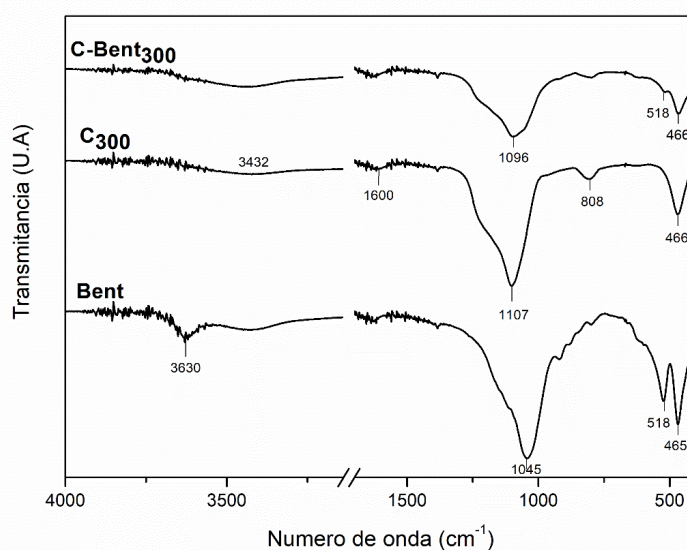


Figura 5.11: Espectros FTIR de los compuestos Bent, C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀

Los espectros de los compuestos son similares entre sí, aunque se evidencia el efecto de una ligera dilución de la bentonita adicionada. En el compuesto C₃₀₀ las señales en 466 cm⁻¹ y en 808 cm⁻¹ se relacionaron con las uniones Si-O-Si de la condensación de TEOS, la señal a 1107 cm⁻¹ se asigna a Si-O-R de TEOS, pero hay otra señal en el interior (1230 cm⁻¹) correspondiente al grupo C-C=O de la resina fenólica. También se observan andas débiles derivadas de vibraciones de estiramiento de CH a 3045 cm⁻¹. Las diferencias encontradas en el espectro C-Bent₃₀₀ de C₃₀₀ es la señal a 518 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de Si-O en la capa tetraédrica de la montmorillonita y también una banda aún más ancha a 1096 cm⁻¹ que está compuesta por la señal (1107 cm⁻¹) del grupo Si-O-R de TEOS, la señal (1230 cm⁻¹) correspondiente al grupo C-C=O de la resina fenólica y la señal (1045 cm⁻¹) de Si-O de la capa tetraédrica en la mmontmorillonita (Farmer, 1974; Socrates, 2004; Poljanšek and Krajnc, 2005).

5.2.2.4 Análisis de texturas

5.2.2.4.1 Porosimetría del mercurio

Las curvas de distribución del tamaño de los poros evaluadas por intrusión acumulativa de mercurio vs. el tamaño de los poros se presentaron en la figura 5.12. Bent mostró una distribución continua entre 10-10000 nm y un volumen total de poros por debajo de los demás (200 mm³/g). Mientras que C₃₀₀ mostró una amplia distribución del tamaño de los poros en el rango de meso-macroporos entre 50-14000 nm con tres modas, a 120 nm, 2000 nm y uno

significativo a 30.000 nm. Cuando estos se compararon con C-Bent₃₀₀, el volumen de poros disminuyó debido a la adición de Bent. Probablemente, ocurre porque los poros de C₃₀₀ se llenaron con la bentonita homogeneizando la amplia distribución del tamaño de los poros, disminuyendo la porosidad total y corriendo la moda significativa de 30.000 nm a 4.500 nm.

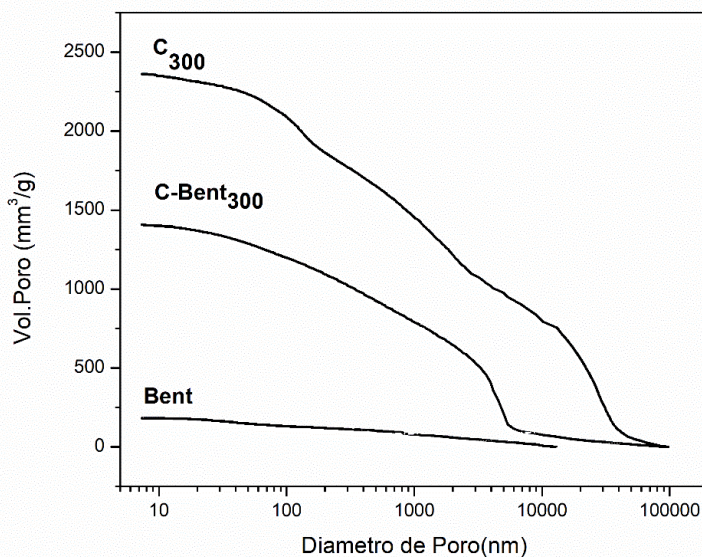


Figura 5.12: Volumen de poro acumulado (mm³/gr) vs tamaño de poro (nm) de Bent, C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀

5.2.2.4.2 Adsorción de nitrógeno

Los análisis de las isothermas experimentales de adsorción-desorción de nitrógeno de Bent, C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀ se llevaron a cabo para investigar la textura de la superficie de los compuestos. En la figura 5.13 se muestran las curvas de adsorción-desorción de los materiales correspondientes, las que pueden asimilarse dentro de la clasificación tipo IV (Abou Khalil et al., 2015; Zivica and Palou, 2015). Se muestra la curva de adsorción-desorción de Bent y esta presenta el típico ciclo de histéresis de los poros laminares como es el caso de la montmorillonita. La forma de las isothermas C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀ indican un tipo de poro estrecho y amplio, donde C₃₀₀ adsorbe una mayor cantidad de N₂ que C-Bent₃₀₀ y la interacción de bentonita en C-Bent₃₀₀ modifica el comportamiento de la isoterma mostrando un ciclo de histéresis con cierta laminaridad en el poro.

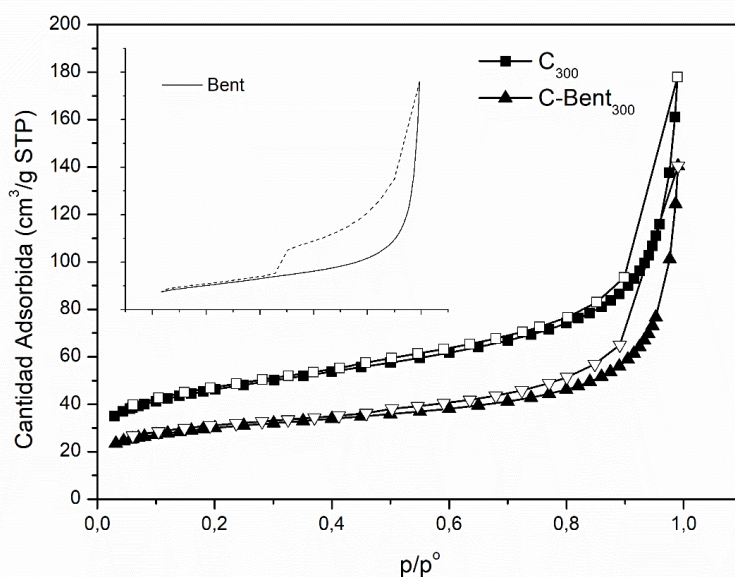


Figura 5.13: Isothermas de adsorción-desorción de Bent, C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀

Las características texturales (Tabla 5.3) muestran que el compuesto C₃₀₀ presenta el mayor valor de superficie específica BET (164 m²/g), mientras que la adición de bentonita en C-Bent₃₀₀ genera una disminución en la evaluación de la misma. Cabe considerar que esta técnica de evaluación mediante N₂, dada la apolaridad de la molécula, subvalúa la superficie de la montmorillonita específicamente ya que como se discutió previamente presenta cargas, mayoritariamente negativas en la intercapa. Los análisis BET no permiten dar un diámetro medio de poro porque presentan una distribución continua en la región de mesoporos. Pero, la constante c relacionada con la interacción energética entre adsorbato – absorbente, presenta el valor más alto para C-Bent₃₀₀ y podría atribuirse a la concentración de densidad de carga de la montmorillonita en los poros.

5.2.2.4.3 Adsorción de agua

Se llevó a cabo la evaluación de la superficie específica por vapor de agua, como medida indicativa de la capacidad de interacción del compuesto con el agua para tener una medida más aproximada del sistema de trabajo. Se realizó en atmósfera controlada de 53% de humedad (solución saturada de Na₂Cr₂O₇) a 25 °C durante 72 horas donde se alcanzó peso constante. La humedad relativa utilizada se corresponde con la formación de una monocapa de agua en la

superficie del sólido (Cases et al., 1992; Hatch et al., 2012; Rouquerol et al., 2013) y los resultados se presentan en la tabla 5.3.

El valor más alto de superficie específica por adsorción de agua lo presenta Bent siendo $1187 \text{ m}^2 / \text{g}$, y se atribuye a la polaridad de la molécula de agua para sondear la superficie cargada de la montmorillonita. La superficie total de la montmorillonita está compuesta por la superficie interna (o de intercapa) donde se encuentran los cationes hidratados, y la superficie externa. La determinación de la superficie interna se realiza como diferencia entre la superficie total, y la superficie externa obtenida por la clásica adsorción con N_2 (método BET) y que corresponde a un 3- 10% de la $\text{S.H}_2\text{O}$ (Morantes et al., 2015).

Se observa que Bent es la muestra que presenta el mayor valor de superficie específica, y luego C-Bent₃₀₀ si bien presenta un valor mayor a C₃₀₀ los valores son semejantes. Si, es interesante destacar que los materiales compuestos presentan superficies específicas cuyos valores prometen un buen comportamiento en un medio acuoso.

Tabla 5.3 Parámetros texturales evaluados por N_2 , S.BET (superficie específica), V_t (volumen total de poros) y c (constante energética); y $\text{S. H}_2\text{O}$ (superficie específica medida por H_2O).

Compuesto	S. BET (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	c	S. H_2O (m^2/g)
C ₃₀₀	167	0.22	265	648
C-Bent ₃₀₀	95	0.13	330	667
Bent	110	0.05	160	1187

5.2.2.5 Microscopia de barrido electrónico SEM

De acuerdo con el microscopio electrónico utilizado y para poder comparar entre las estructuras de la muestra, las micrografías se tomaron con un aumento de 1000x. Cabe señalar que con este aumento no fue posible observar la estructura laminar típica de la montmorillonita debido a su tamaño nanométrico.

La Figura 5.14 muestra la estructura coralina generada por la liberación de disolvente, dando como resultado una estructura con aspecto esponjoso constituido por el compuesto (T/R) donde se observan canales esféricos/cilíndricos o huecos de dimensiones entre 1000-5000 nm. Por otro lado, en figura 5.15 se puede ver una estructura más compacta sin ser la estructura laminar característica de la arcilla, pero tampoco la que se observa en la figura 5.14 con respecto

a la composición de C₃₀₀. En este caso, los espacios vacíos que se observan en la estructura esponjosa son de aproximadamente 2000 nm en una morfología híbrida entre láminas (como las presentadas por las arcillas) y una estructura esponjosa (como la presentada por C₃₀₀).

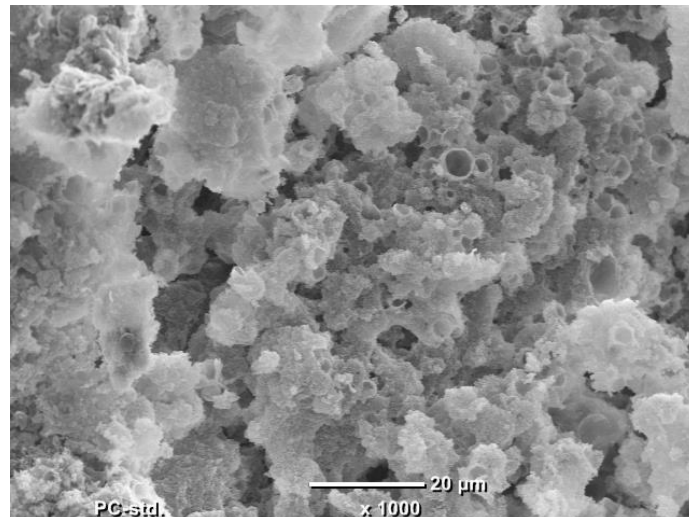
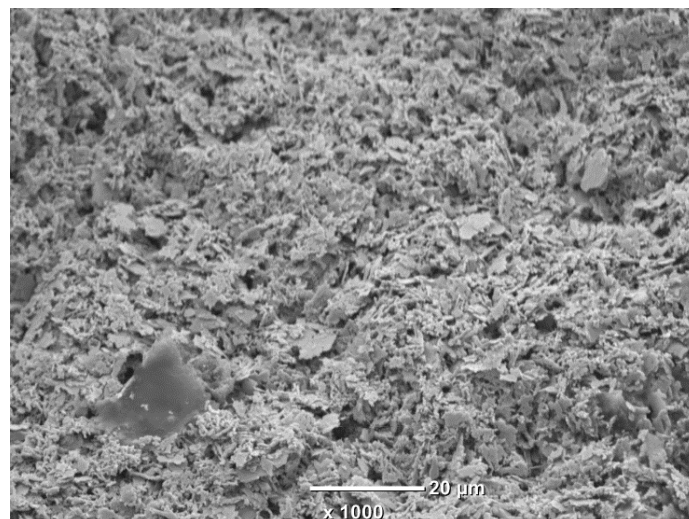


Figura 5.14: Imagen SEM de C₃₀₀ x1000



Figuras 5.15: Imágenes SEM de C-Bent₃₀₀ x1000

5.2.3 Evaluación comparativa preliminar de la capacidad de adsorción

Los compuestos monolíticos C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀ se obtuvieron como cilindros de 10 cm de longitud por 2,2 cm de diámetro, siendo el contenido de masa en C₃₀₀ = 7,6 g, mientras que en C-Bent₃₀₀ = 11,2 g (contenido de masa de bentonita = 4,8 g) por lo tanto posee un **42,8 % p/p**

de bentonita luego del proceso de curado a diferencia de la proporción inicial de la mezcla que fue de un 15%.

Los compuestos C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀ se probaron como lechos filtrantes eluyendo una solución de DC (Difenilamina comercial) con una concentración de 200 ppm a un caudal de 1 ml/min. Para ello, el compuesto se introdujo en una manguera termocontraíble que se conectó a su estructura externa, obligando al efluente a pasar solo por el interior del compuesto y también permitió adaptar la columna a la manguera (Dint= 0.889 mm, Dext= 2.565 mm) de la bomba peristáltica (MasterFlex C / L) a través de la cual se suministra el efluente. Para unir los diferentes diámetros de la manguera y de la columna, se utilizó un tip de pipeta automática P1000 tal como se muestra en la figura 5.16. La prueba de adsorción se diseñó en forma continua por 8 horas para simular una aplicación industrial, y posteriormente se realizó la desorción, cambiando la solución de difenilamina por agua destilada y manteniendo las mismas condiciones operativas durante 4 horas.

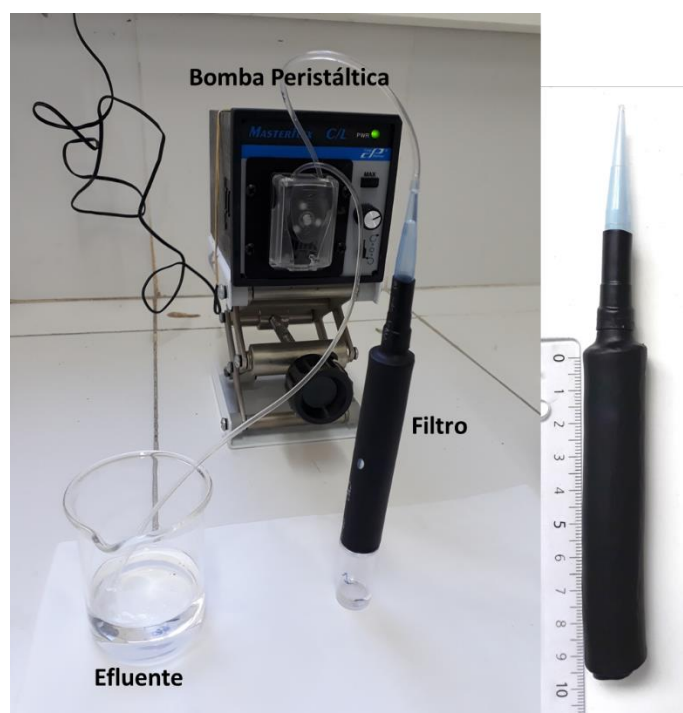


Figura 5.16: Sistema de adsorción

La concentración eluída se cuantificó mediante espectroscopia UV-Visible con un Hewlett Packard 8453.

El porcentaje de adsorción-desorción también se comparó entre los compuestos y los resultados se muestran en Table 5.4. La capacidad de adsorción de C-Bent₃₀₀ alcanza valores

máximos en un rango de 73-90% mientras que C₃₀₀ alcanza en un rango de 65-78%. Esta diferencia en el rango de la capacidad de adsorción viene dada por una sumatoria de dispersiones inherente al trabajo experimental como son:

- Las variaciones de flujo debidas a aspectos mecánicos y
- Las variaciones texturales de la columna debido a la distribución de la bentonita durante la síntesis y curado.

La gran diferencia se encontró en la capacidad de desorción donde el máximo fue del 15% para C-Bent₃₀₀ y del 70% para C₃₀₀ alcanzado en 1 hora de operación. Esto revela que la adsorción en C-Bent₃₀₀ presentó un enlace más fuerte entre el adsorbato y los sitios de unión del adsorbente. Mientras que ocurre una adsorción física en C₃₀₀, dada por la estructura esponjosa y porosa del material sin generar interacción fuerte con el adsorbente, por lo que se desorbe fácilmente en contacto con el flujo de agua. Se pretende destacar que esto puede ser beneficioso si se pretende recuperar el adsorbato, o no si se pretende la disposición final de la columna.

Por otro lado, C-Bent₃₀₀, como material híbrido, podría tener un efecto de adsorción sinérgico en el que se produce la adsorción física y química. La adsorción física dada por el compuesto primario y la química dada por la bentonita, predominando esta última en el proceso de desorción.

Tabla 5.4 Resultados comparativos de adsorción-desorción de difenilamina en C y C-Bent.

Columna	Máximo tiempo operado (hs)	Máxima adsorción (%)	Desorción (%)
C₃₀₀	4	65-78	70
C-Bent₃₀₀	6	73- 90	15

Cabe señalar que estructuralmente el monolito C-Bent₃₀₀ permaneció operativo (caudal constante continuo durante más de 6 horas) mientras que el monolito C₃₀₀ alcanzó las 4 horas de funcionamiento y disminuyó drásticamente el caudal. Asimismo, también se observó en las primeras muestras recolectadas (comienzo del ensayo), un lixiviado color ámbar tenue correspondiente a vestigios de resina.

5.2.4 Conclusiones Parciales

Se preparó mediante la técnica Sol-Gel un compuesto híbrido monolítico poroso, C-Bent₃₀₀, y a pesar de la baja repetitividad de otros productos obtenidos en general por esta técnica, este se reprodujo varias veces sin diferencias significativas. A partir de la caracterización realizada de los materiales compuestos C₃₀₀ y C-Bent₃₀₀, se demostró que Bent interactúa con los precursores durante el proceso de Sol-Gel y curado. Siendo, el resultado final de esa interacción el pilareado del espaciado interlaminar de la montmorillonita en material compuesto. Se observó que la bentonita tiende a ubicarse en los macros/mesoporos de la estructura otorgada por la red T/R y debido a una concentración de densidad de carga en los poros potencia su capacidad de adsorción. Se destaca que, aunque C₃₀₀ presenta una superficie específica del orden de la de C-Bent₃₀₀, es la montmorillonita en C-Bent₃₀₀ la responsable de maximizar la capacidad de adsorción. Esto último, se verificó en los ensayos realizados utilizando como prueba el adsorbato difenilamina (agroquímico contaminante relevado en cursos de agua efluentes de agroindustrias nacionales).

Se logró que la montmorillonita en el monolito C-Bent₃₀₀ mantenga su capacidad de adsorción con un hinchamiento controlado y fijo.

Por otro lado, al observarse el lixiviado de la resina durante la operación evidenció que aún no se logró la temperatura de curado óptimo del material. Por lo que fue necesario ajustar nuevamente el tratamiento térmico de curado del material compuesto.

Se destaca que este trabajo de síntesis y caracterización fue evaluado por revisores internacionales y publicado en la revista Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio bajo el título "Obtention and characterization of a hybridnanocomposite monolith by sol-gel process" (Legarto et al., 2021).

5.3 Compuesto Optimizado

En base a los resultados anteriores se decidió, modificar el proceso de curado del material con el fin de lograr la combustión total de la resina y/o su estabilización, para que tanto ésta como los subproductos de la reacción de polimerización o reactivos sobrantes no lixivien durante la operación.

Para esto se analizaron los ensayos de ATD/TG ya realizados donde la combustión de R se evidenció a 450 °C aproximadamente, por lo tanto, realizar el tratamiento térmico a 500 °C podría ser efectivo para tal fin. Al mismo tiempo podría no afectar la estructura interna de la bentonita, ya que la misma se descompone alrededor de los 600 °C. Si bien podría esperarse una desnaturalización de la estructura de la resina polimerizada al superar ampliamente su intervalo natural para el proceso, es sabido que a lo sumo la parte que se descompone de la estructura resinosa se carbonizaría. De ser así podría contribuir también interaccionando en el proceso de adsorción tal como ocurre con un carbón activado. Aunque técnicamente no lograría la misma eficiencia que estos, podría generarse una sinergia entre estos nuevos materiales carbonosos, los restos de resina no alterada y alterada, y la bentonita.

A continuación, se describe el proceso de síntesis de este nuevo material y su respectiva caracterización, tanto para el compuesto base **C₅₀₀** y el compuesto con bentonita **C-Bent₅₀₀**.

5.3.1 Síntesis

Se procedió del mismo modo con la síntesis Sol-Gel que para los compuestos **C₃₀₀** y **C-Bent₃₀₀** como se describe en el inciso 5.2.1.

Para ambos compuestos el proceso de envejecimiento y curado esta vez se hizo de la siguiente manera; se dejaron tapados por 24 horas a 25°C sin evaporación de los disolventes (alcohol y agua). Pasado ese tiempo, fueron descubiertos permitiendo la evaporación de los mismos entre 24 - 48 horas, hasta la sinéresis para poder desmoldar. El proceso de envejecimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente las primeras 24 horas y posteriormente 24hs a 60 °C en estufa. Finalmente, el proceso de curado se llevó a cabo mediante un tratamiento térmico a una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min de 25 a 500 °C y manteniendo esta temperatura final durante 180 min.

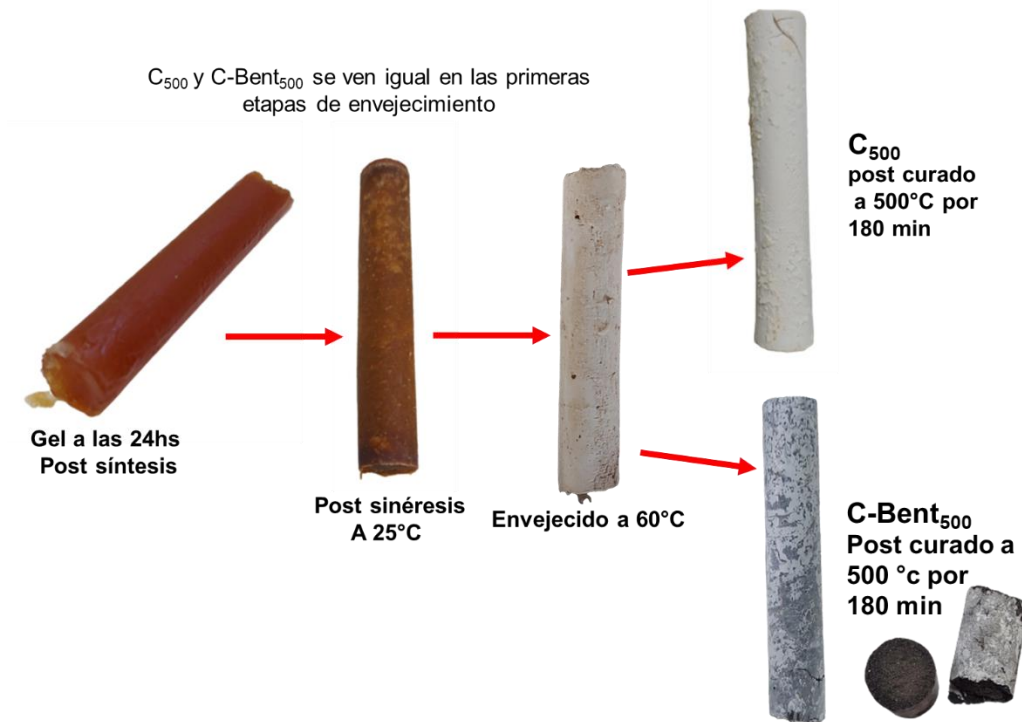


Figura 5.17: Etapas de curado de los compuestos C₅₀₀ y C-Bent₅₀₀

Como muestra la figura 5.17, el compuesto **C₅₀₀** es totalmente blanco, en cambio el compuesto que contiene bentonita, **C-Bent₅₀₀** es negro con una fina capa por fuera blanquecina formada por estar en contacto con el oxígeno durante el proceso de curado. Esto es indicativo que la incorporación de bentonita en la matriz interfiere en el proceso de curado cuando el mismo se da por encima de la temperatura a la cual combustiona la resina.

En las síntesis anteriores que se realizaron a menor temperatura, no había diferencia entre ambos compuestos luego del curado, y ambos tenían una coloración marrón dada por la resina.

5.3.2 Caracterización

5.3.2.1 Difracción de rayos X

El análisis del difractograma de la figura 5.18, Bent y Bent₃₀₀ se encuentran descritos en la sección 5.2.2.1. El difractograma correspondiente al compuesto C₅₀₀ presenta una ancha banda entre los 20° y 30° 2θ que se atribuye a la sílice amorfa debido al TEOS deshidratado (Ying-Mei et al., 2010).

El compuesto C-Bent₅₀₀ (Fig. 5.18) muestra el pico del plano d(001), característico de la montmorillonita, desplazado a ángulos menores de 6,8 °2θ (15.4 Å) indicando la expansión del espacio interlaminar. Esto evidencia una expansión significativa del espaciado entre capas durante la etapa de las reacciones sol-gel que después del curado térmico permanece fija y pilareada.

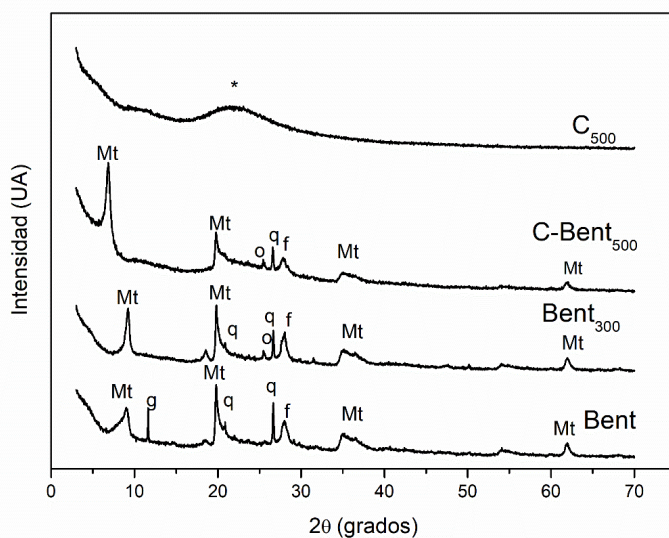
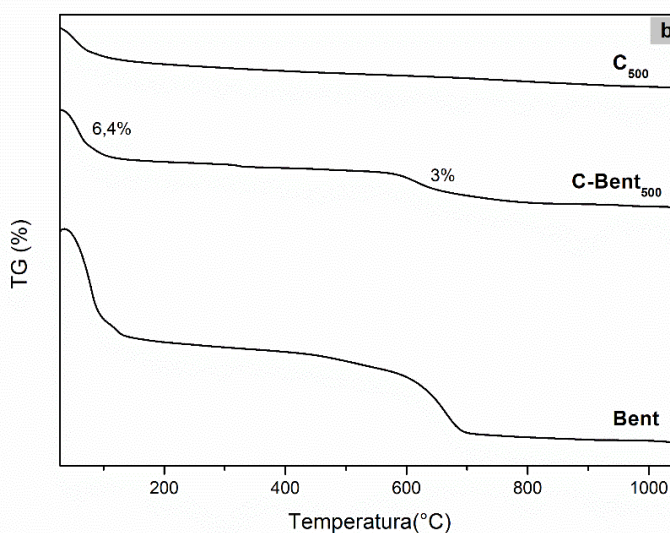
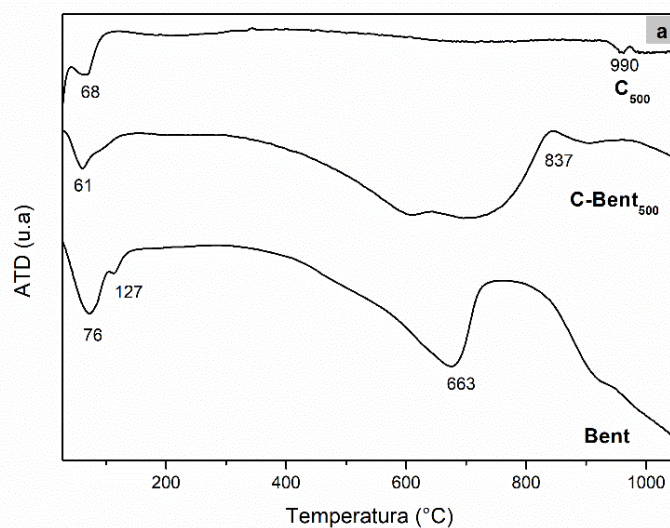


Figura 5.18: Difractogramas de Bent, Bent₃₀₀, C₅₀₀ y C-Bent₅₀₀, Mt: montmorillonita, g: CaSO 4.2H₂O, q: cuarzo, f: feldespato, *: banda de sílice amorfa, y o: CaSO₄

Como se puede observar, la montmorillonita permanece intacta en C-Bent₅₀₀ y mantiene sus picos característicos, salvo el plano basal de la intercapa que se mueve hacia ángulos menores indicando una expansión de ese espaciado, sugiriendo netamente un pilareado y estabilización del mismo.

5.3.2.2 Análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos

Se analizaron las curvas de ATD y TG de los compuestos C-Bent₅₀₀ y C₅₀₀, que se muestran en las figuras 5.19.a y b ya que las curvas correspondientes a Bent, ya fueron analizadas en las secciones anteriores.



Figuras 5.19: a) Curvas de análisis térmico diferencial, **b)** Curvas de análisis termogravimétrico de Bent, C-Bent₅₀₀ y

C₅₀₀

La curva de ATD de C-Bent₅₀₀ a diferencia de la curva del compuesto anterior C-Bent₃₀₀, no se ve un pico exotérmico a los 450 °C, lo cual se puede atribuir a la carbonización de R durante el proceso de curado. Comparando la curva C-Bent₅₀₀ con la Bent, vemos un primer pico endotérmico a 61 °C correspondiente a la pérdida de agua de hidratación de la capa interlamilar de la montmorillonita. Asociando con lo ya interpretado con C-Bent₃₀₀, se puede observar que en la C-Bent₅₀₀ la curva de ATD que muestra la zona de deshidroxilación de la bentonita está ensanchada respecto a la de Bent y desdoblada en dos bandas con temperaturas centrales diferentes a las de Bent. Este comportamiento se debe la suma de los dos efectos el de

deshidroxilación de la Bentonita (proceso endotérmico) y la carbonización de la resina remanente, la que no se carbonizó durante el curado (proceso exotérmico). Se evidencia por las bandas observadas que predomina el efecto del proceso endotérmico de la bentonita. Por último puede atribuirse el pico exotérmico de 837 °C a la cristalización de una nueva fase de montmorillonita (Frazao-Ndumba et al. 1993).

La curva de ATD de C₅₀₀ presenta un pico endotérmico a 68°C correspondiente al agua captada durante el acondicionamiento de las muestras, y un segundo pico exotérmico a 990 °C que corresponde a la transformación de sílice amorfa (de T) a cristobalita (SiO₂). Por su parte la curva de TG no muestra una pérdida de masa significativa a diferencia de lo analizado para C₃₀₀, lo que confirma que casi totalidad de la resina se perdió como tal durante el proceso de curado.

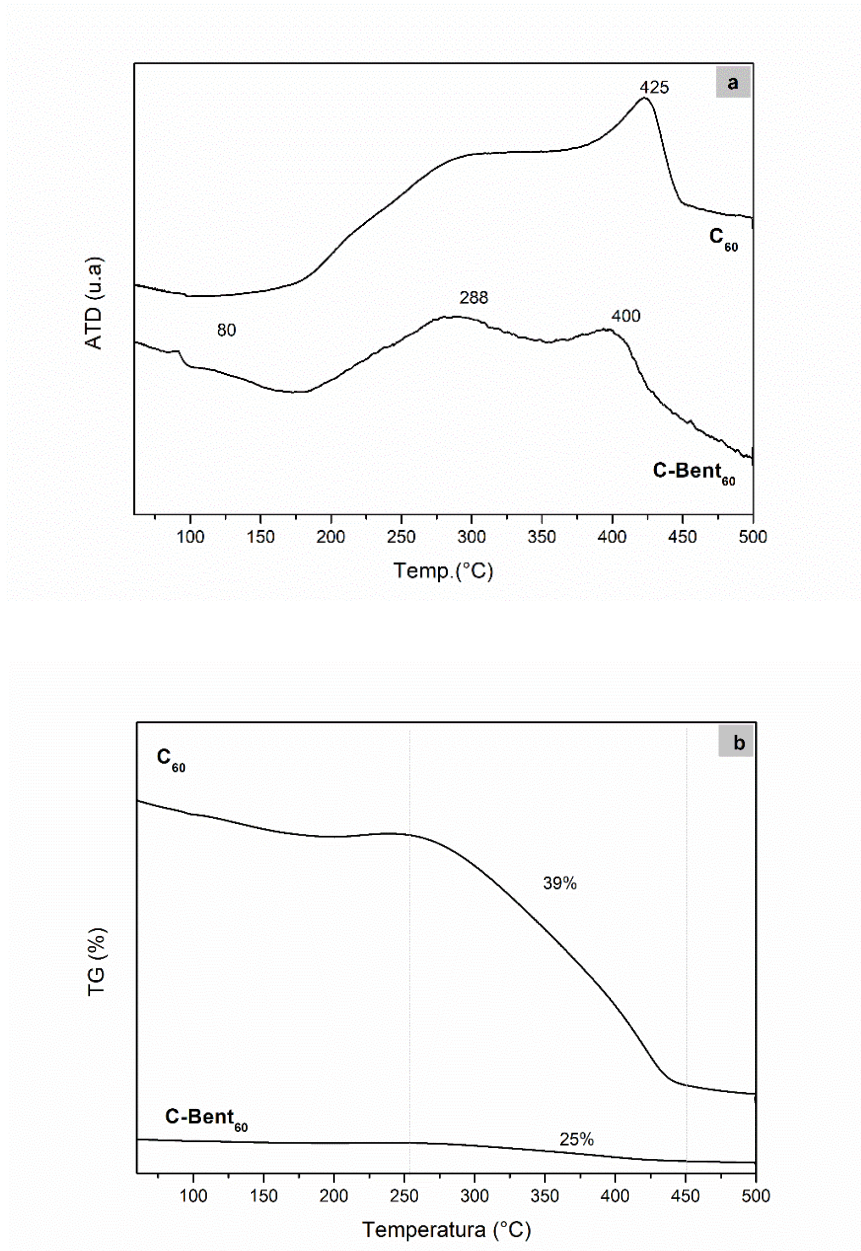
Tanto la curva TG del C₅₀₀ como del C-Bent₅₀₀ muestran una ligera tendencia a la pérdida de masa leve y continua (sin picos ni bandas), indicando que la resina se ha carbonizado y no combustionado. Esto, evidenciado por la leve pérdida de masa al aumentar la temperatura debido a una suave combustión de la estructura carbonosa generada, la cual es también visualizada en la figura 5.17, donde se observa el cuerpo interno del compuesto de color negro.

Con el fin de analizar correctamente las diferencias entre C₅₀₀ y C-Bent₅₀₀ durante el proceso de curado, se tomaron muestras de ambos compuestos, luego del primer proceso térmico de curado a 60°C, para llevarlos al ATD/TG y someterlo a protocolo térmico similar al del curado en mufla. El cual fue 2°/min de 60 a 500°C y luego 180 min a 500°C, en la figura 20.a se muestran las curvas ATD en función de la temperatura (a), y TG en función de la temperatura (b).

Así mismo esta información se comparó con los porcentajes de masa perdidos en cada etapa de la síntesis, los cuales se obtuvieron pesando el gel luego de la mezcla en el molde, el compuesto luego del tratamiento a 60°C y el compuesto final posterior al curado a 500°C. Se vio que los valores para las diferentes copias de C-Bent₅₀₀ fueron todas similares entre sí, lo que da cuenta de la eficiencia del protocolo de síntesis en la reproducción del material.

El compuesto C₅₀₀ perdió durante el proceso de envejecimiento y curado a 60°C el 70% de su peso inicial, esta pérdida se debe a la evaporación de los solventes y del agua de hidratación. Durante el curado a 500°C, a causa de la combustión total de la resina, eliminó el 50% de la masa restante (lo cual concuerda con la relación R-T 50-50 de la reacción sol-gel (Scian, 2001)). Al finalizar el proceso de curado el C₅₀₀ pierde el 85% de su masa inicial.

Por su parte C-Bent₅₀₀ durante la primera etapa de envejecimiento y curado a 60°C perdió el 60% de su masa inicial por eliminación de solventes y agua de hidratación y posteriormente durante el curado a 500 °C eliminó el 35% de la masa restante por carbonización de la resina. El porcentaje total de pérdida de masa respecto a la masa inicial fue para C-Bent₅₀₀ de 74%.



Figuras 5.20: a) Curvas de análisis térmico diferencial, **b)** Curvas de análisis termogravimétrico de C-Bent₆₀ y C₆₀ imitando protocolo de curado en mufla de 60 a 500°C

Podemos suponer que la pérdida de masa de C-Bent₅₀₀ es menor que la pérdida de masa de C₅₀₀ ya que parte de la resina queda retenida dentro del espacio interlaminar de la montmorillonita, lo cual se puede relacionar con el corrimiento del plano d(001) a ángulos inferiores por aumento del espacio interlaminar (Fig. 5.18).

De estos datos y teniendo en cuenta que la bentonita agregada permanece intacta podemos estimar que C-Bent₅₀₀ posee aproximadamente un **54%** de bentonita.

Ambos compuestos muestran una banda exotérmica entre los 400 a 450 °C correspondiente a la carbonización de R, y comparando los resultados de pérdida de masa por TG y por gravimetría los resultados son concordantes.

Debe tenerse en cuenta que se trata de la carbonización de R y no de la combustión, ya que se ha observado que el interior de los cilindros del material C-Bent₅₀₀ la coloración es negra, sin embargo, la superficie de los mismos (solo décimas de mm) es blanquecina, siendo solo en esa pequeña capa superficial donde se puede mencionar el fenómeno de combustión.

5.3.2.3 Espectroscopia FT-IR

Los espectros IR de Bent y de los compuestos obtenidos se muestran en la figura 5.21. En el caso de Bent el espectro es típico de la bentonita, tal como se describió en la sección 5.2.2.4.

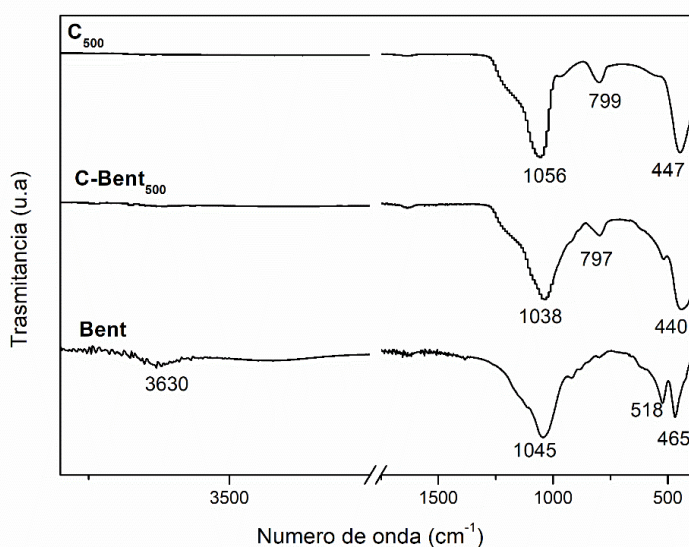


Figura 5.21: Espectros FTIR de los compuestos Bent, C-Bent₅₀₀ y C₅₀₀

El espectro que presenta C_{500} es el característico de SiO_2 amorfo. El pico observado a 447 cm^{-1} es de la vibración de flexión del enlace Si-O-Si mientras que los picos en 797 y 1038 cm^{-1} son los enlaces vibratorios de Si-O (Tinío et al., 2015).

El espectro de $C\text{-Bent}_{500}$ presenta similitudes con los dos anteriores, ya que se produce un solapamiento entre las bandas características de la sílice correspondiente al TEOS y los de la montmorillonita, pero con la diferencia que la banda a 3630 cm^{-1} la cual se atribuye al estiramiento Al-OH de la capa octaédrica, ambos en montmorillonita, disminuida por el efecto de dilución.

5.3.2.4 Potencial Zeta

La determinación del punto isoeléctrico (IEP) y del punto de cero cargas (PZC) del adsorbente de interés permiten establecer la distribución de cargas global sobre su superficie y con ello su capacidad particular para retener contaminantes iónicos.

El Punto Isoeléctrico de Bent, $C\text{-Bent}_{500}$ y C_{500} graficado en la figura 5.22 se determinó mediante medidas de potencial Zeta. El IEP, corresponde al valor del pH en el cual el potencial zeta es cero. Se define como el valor correspondiente a las cargas superficiales externas del material. Este parámetro es muy valioso para determinar la afinidad particular de un determinado adsorbente por un adsorbato específico (Babić et al., 1999). Para la determinación del IEP se dispersaron 40 mg de muestra en 40 ml de una solución de KCl 10^{-3} M , utilizada como electrolito inerte, y se agitó la suspensión. Para generar las curvas de potencial zeta versus pH, se ajustó el pH de la suspensión utilizando gotas de HCl o KOH de diferentes concentraciones seguido de agitación magnética hasta alcanzar el equilibrio (10 min).

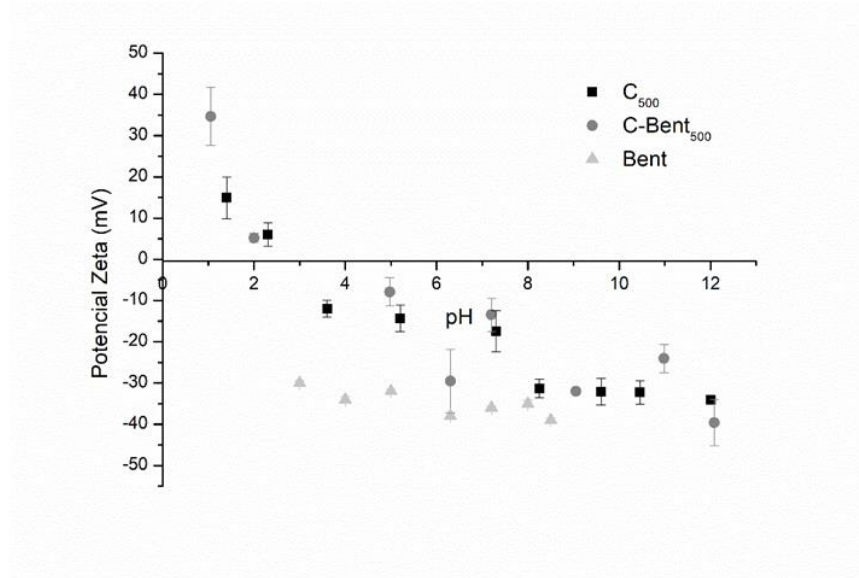


Figura 5.22: IEP Bent, C-Bent₅₀₀ y C₅₀₀

El punto de cero carga señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica. El punto de cero carga, PZC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Franks and Meagher, 2003). Para determinar el PZC de C-Bent₅₀₀ y C₅₀₀. Se tomaron 50 ml de agua destilada en erlenmeyers de 100 ml, ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades, adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M. A estas soluciones se añadió 0.5 g de muestra del material adsorbente y transcurridas 24 horas bajo agitación y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH final en función del pH inicial donde corta la diagonal trazada (Villa, 2013) como podemos observar en la figura 5.23. Los valores obtenidos de IEP Y PZC para los compuestos, y Bent se detallan en la tabla 5.5.

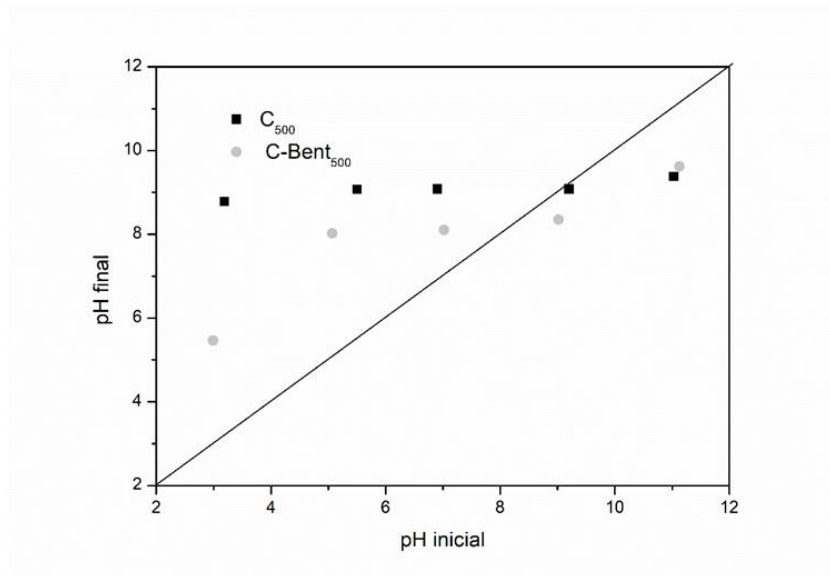


Figura 5.23: Potencial de cero cargas (PZC) de C-Bent₅₀₀ y C₅₀₀

Tabla 5.5: Medidas de Punto Isoeléctrico y Punto de carga cero

Material	IEP	PZC
C-Bent ₅₀₀	pH=2,5	pH _{pzc} =8,3
C ₅₀₀	pH=3	pH _{pzc} =9

La muestra de Bent presentó pH independiente al comportamiento del potencial zeta (alrededor de -30mV) durante un amplio rango (de 2 a 8) dando lugar a una curva plana originada por un potencial de superficie constante (estructura o sitios basales) y carga variable (sitios de borde) (Gamba et al., 2015). Esto, como resultado de los ajustes entre la capa Stern y la capa difusa, tal como se describe en el capítulo 3, sección 3.1.

Para el caso de los materiales compuestos, no vemos diferencias significativas (leve corrimiento a pH ácido en C-Bent500 atribuible a la montmorillonita) por lo que podría decirse que se rige la distribución de carga global del material frente a la de la bentonita.

5.3.2.5 Análisis Textural

5.3.2.5.1 Porosimetría de Mercurio

Las curvas de distribución del tamaño de los poros evaluadas por intrusión acumulativa de mercurio vs. el tamaño de diámetro de poros se presentaron en la figura 5.24. En este gráfico

las curvas acumulativas se corresponden con las de las derivadas donde la mayor variación de pendientes de las curvas acumulativas es donde se ven los picos que concentran los valores modales. En la curva de C_{500} se observa una amplia distribución del tamaño de los poros en el rango de meso-macroporos entre 50 - 55000 nm con tres modas, a 200 nm, 2000 nm y una significativa a 30.000 nm. Cuando estas se compararon con $C-Bent_{500}$, el volumen de poros disminuyó debido a la adición de bentonita. Probablemente ocurre porque los poros de C_{500} se rellenan parcialmente con la bentonita, homogeneizando la amplia distribución del tamaño de los poros para $C-Bent_{500}$ en un solo moda de aproximadamente 4500 nm.

Si comparamos C_{300} y C_{500} tienen una distribución de tamaño de poro similar, pero C_{500} alcanzó un mayor volumen de poro, esto se puede atribuir a la combustión total de la resina.

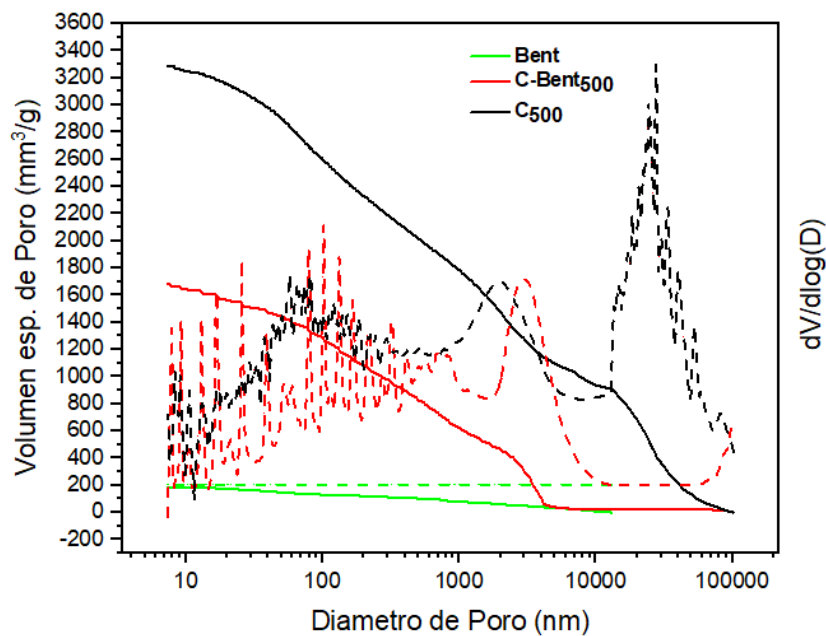


Figura 5.24: Distribución de tamaño de poro de Bent, $C-Bent_{500}$ y C_{500}

En cuanto a comparar $C-Bent_{300}$ y $C-Bent_{500}$ se observa una diferencia en el centro de la moda donde $C-Bent_{500}$ denota un corrimiento hacia valores menores de diámetro de poro (en este último caso fue de 3500 nm y el anterior de 4500 nm). Además, $C-Bent_{500}$ alcanza mayor volumen de poro respecto a $C-Bent_{300}$ al igual que como explicamos en C_{500} por la combustión/carbonización de R.

5.3.2.5.2 Adsorción de nitrógeno

Las isothermas experimentales de nitrógeno de adsorción-desorción se grafican para C_{500} y $C-Bent_{500}$ en la figura 5.25, los comportamientos encontrados se pueden clasificar como tipo IV. La forma de las isothermas C_{500} y $C-Bent_{500}$ indican un tipo de poro en forma de rendija, donde C_{500} adsorbe una mayor cantidad de N_2 que $C-Bent_{500}$ y la interacción de bentonita en $C-Bent_{500}$ modifica el comportamiento de la isoterma mostrando un ciclo de histéresis que confirma cierta laminaridad en el poro.

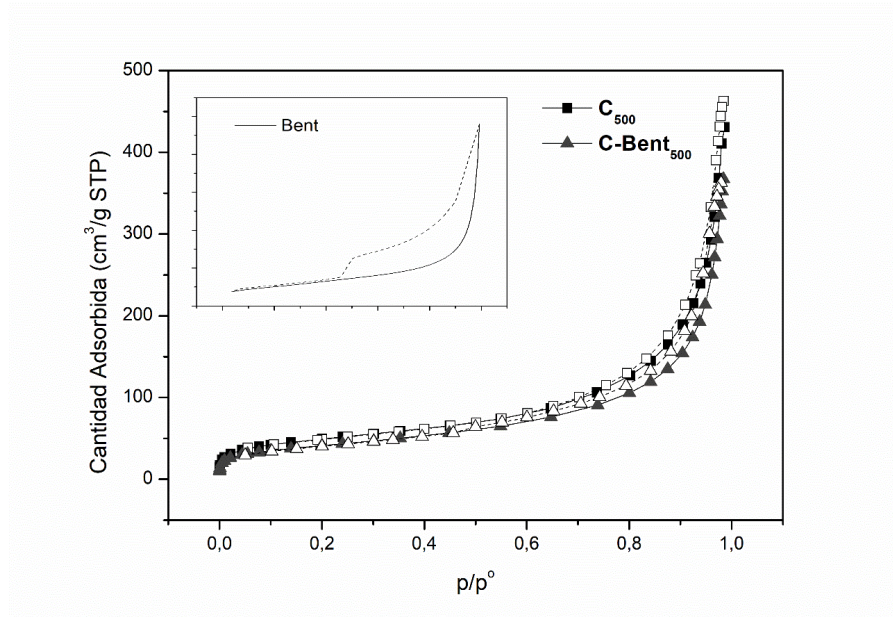


Figura 5.25: Isothermas de Adsorción – Desorción de C_{500} y $C-Bent_{500}$

Con el fin de analizar detalladamente las isothermas de $C-Bent_{500}$ estas se compararon con las obtenidas para $C-Bent_{300}$ como se puede ver en la figura 5.26. Se observan diferencias significativas entre ambas donde en $C-Bent_{500}$ el comportamiento de las curvas refleja un mayor llenado de poros logrando completar la curva. Esta mayor y mejor disponibilidad para el llenado de poros se atribuye a la carbonización de la resina por la temperatura de curado del material.

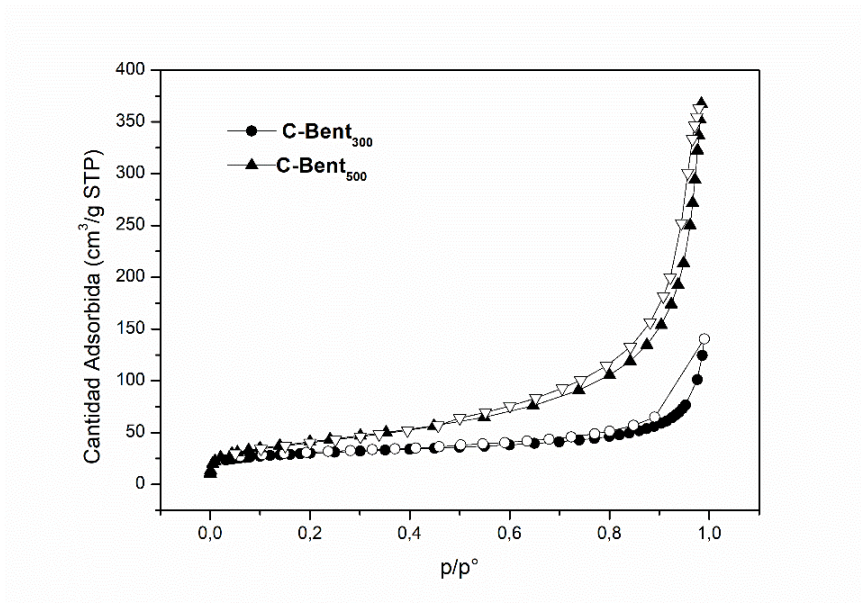


Figura 5.26: Comparación isoterma de adsorción-desorción de C-Bent₃₀₀ y C-Bent₅₀₀

Las características texturales se muestran en la Tabla 5.6 donde el compuesto C₅₀₀ presenta el mayor valor de superficie específica BET siendo 177 m²/g, mientras que la adición de bentonita genera una disminución en la evaluación del área de superficie específica a 147 m²/g al igual que ocurre con el volumen de poro, esto se da como se discutió anteriormente por el lugar que ocupa la bentonita dentro de la matriz. Pero, si se compara este último con el valor de 95 m²/g obtenido para C-Bent₃₀₀ hubo un incremento en la superficie evaluada atribuible a la carbonización de la resina.

5.3.2.5.3 Adsorción de agua

Este ensayo a diferencia del anterior que se realizó con Na₂Cr₂O₇, se utilizó K₂Cr₂O₇ para generar una atmósfera controlada de humedad. Esto se debió a que no fue posible conseguir la misma droga para realizar el ensayo de forma similar. La humedad relativa alcanzada fue de 80% a 25°C. Los valores de superficie específica obtenidos a partir de este ensayo se detallan en la tabla 5.6. se observa, que Bent es la muestra que presenta el mayor valor de superficie específica, luego C-Bent₅₀₀ si bien presenta un valor mayor a C₅₀₀ los valores son semejantes. Cabe señalar, que el incremento de superficie observado para C-Bent₅₀₀ por adsorción de N₂, no se refleja para adsorción de agua. Esto evidencia que dicho incremento se debió a la pérdida de la resina.

Tabla 5.6: Parámetros texturales evaluados por N₂, S.BET (superficie específica), Vt (volumen total de poros) y c (constante energética); y S. H₂O (superficie específica medida por H₂O).

Composite	S. BET (m ² /g)	Vt (cm ³ /g)	c	S. H ₂ O(m ² /g)
C ₅₀₀	177	0.62	122	656
C-Bent ₅₀₀	147	0.55	128	673
Bent	110	0.05	160	1187

5.3.2.6 Microscopia de barrido electrónico SEM

Para este nuevo material, se decidió utilizó un equipo que permitiera tomar imágenes de mejor calidad, así como observarlos con mayores aumentos. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental, FEI Quanta 200 obteniendo las imágenes SEM de las figuras 5.27 a, b y c.

Se tomaron imágenes a 5000 X para analizar a esta magnificación la estructura de los compuestos, C-Bent₅₀₀ (Fig. 5.27.a), C₅₀₀ (Fig. 5.27.b) y Bent. (Fig. 5.27.c). Estas microfotografías fueron elegidas como representativas de las muestras correspondientes.

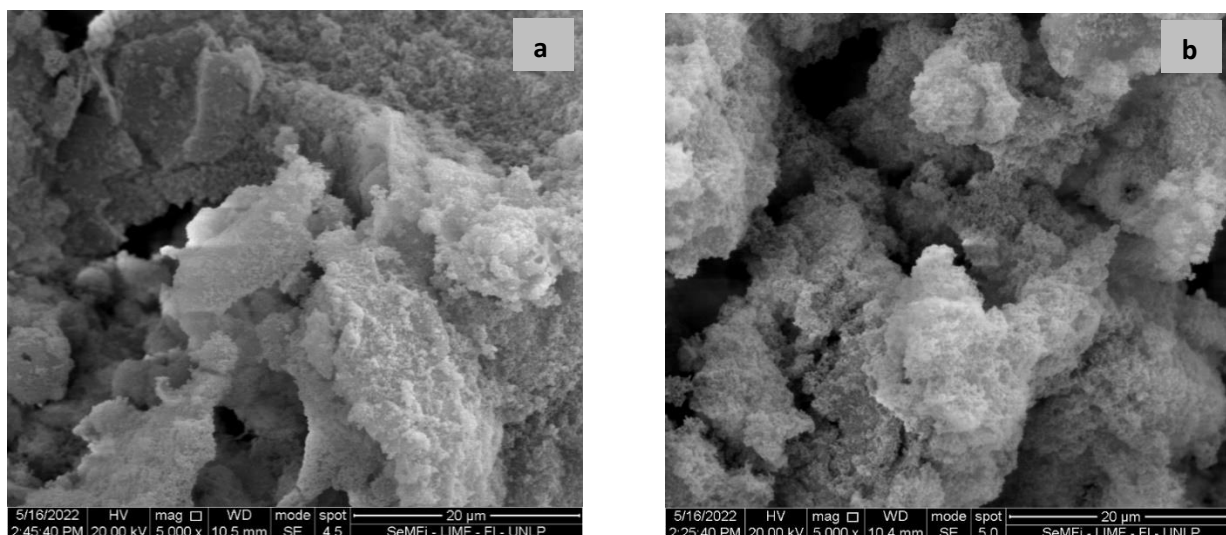
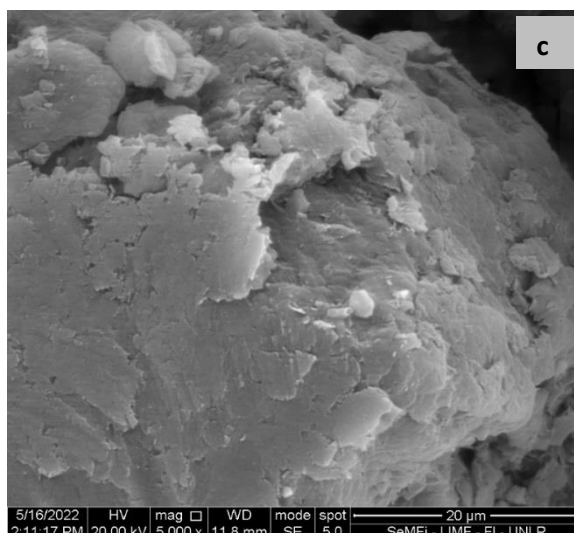


Figura 5.27: Imagen SEM a) C-Bent₅₀₀, b) C₅₀₀ y c) Bent



En la micrografía de Bent a estos aumentos (5000x) se puede apreciar la estructura característica en láminas de la montmorillonita.

Para el caso de C_{500} (Fig. 5.27.b) se puede observar una estructura amorfa característica del SiO_2 (Peña et al., 2008), de la evaluación por EDS (Espectrómetro de rayos X dispersivo en energías EDAX SDD Apollo 40) (véase Anexo II), se corrobora la presencia únicamente de Si y O como elementos mayoritarios.

Una estructura amorfa similar a la anterior también se puede ver en $C-Bent_{500}$ (Fig. 26.a). Si bien, no se pudo llegar a distinguir la estructura de las láminas de la montmorillonita inmersa dentro de la matriz del material, al analizar la composición elemental cualitativa, evidenciamos los elementos característicos de la misma, Al, Na, Fe, Ca y Mg (verse en Anexo II) y también se observa presencia de carbón (este como resultado de la carbonización parcial de R).

En la figura 5.28 perteneciente a otra área tomada al azar del material $C-Bent_{500}$ se midió el diámetro de los canales o poros, los cuales miden entre 5 a 10 μm , siendo concordante con el tamaño de poro descrito en el ensayo de porosimetría de mercurio (Fig. 5.25). Por lo que se confirma que $C-Bent_{500}$ presenta una estructura esponjosa homogénea meso y macro porosa.

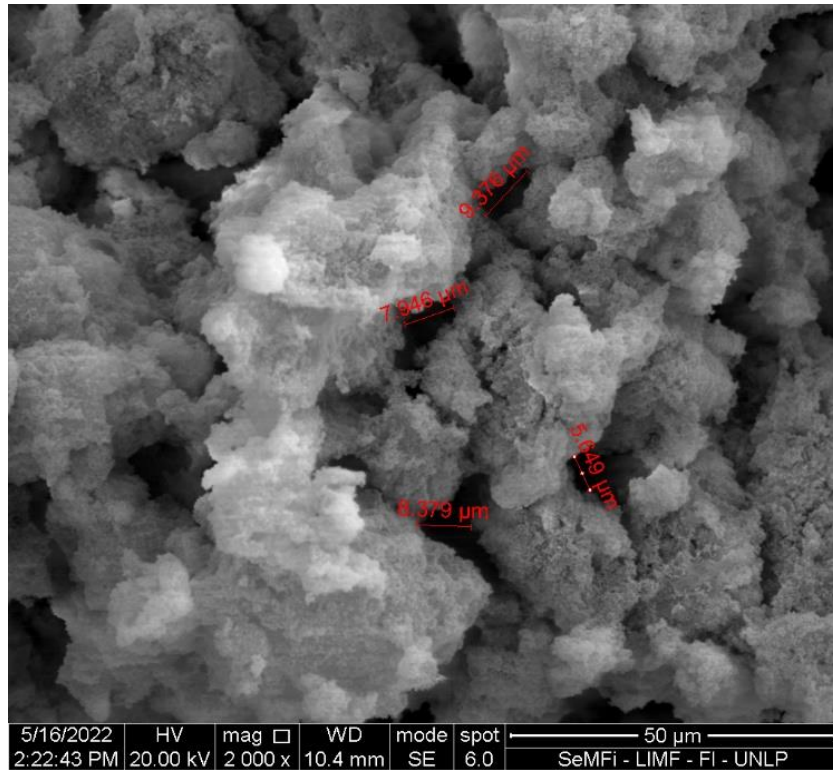


Fig 5.28: Imagen SEM de C-Bent₅₀₀, medidas de diámetro de poro

Se analizó la estructura de Bent a 15000 x se puede ver en la figura 5.29 con más claridad la distribución laminar, además de una disposición en forma paralela entre ellas indicando la primacía de asociaciones del tipo cara-cara (Lombardi, 2004). También se observa, la estructura típica de la montmorillonita que presenta superficies del tipo de finas laminillas en forma de hojuelas de maíz (corn flakes) con bordes irregulares y planos. El análisis por EDS es concordante con la composición elemental de la montmorillonita obtenida por análisis químico expuesto en la sección 4.1.1.

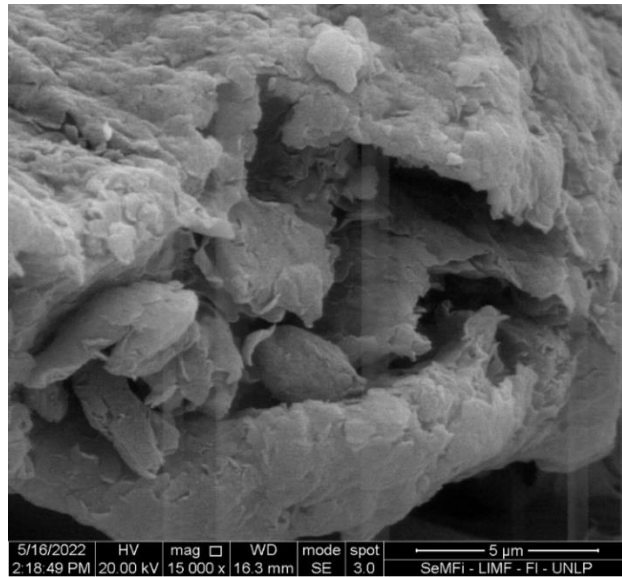


Figura 5.29: Imagen SEM de Bent 15000x

5.3.3 Evaluación comparativa preliminar de la capacidad de adsorción

A ambos materiales C-Bent₅₀₀ y C₅₀₀ se les realizaron las pruebas de adsorción-desorción las cuales se explican en detalle en el próximo capítulo 6. Se pretende mencionar que el compuesto C-Bent₅₀₀ no generó lixiviados durante los ensayos operativos de adsorción-desorción, debido a la optimización del proceso de curado. Por su parte, el compuesto C₅₀₀ se operó por 2hs en forma continua con una corriente de IMZ sin lograr retener una cantidad significativa del adsorbato.

5.3.4 Conclusión Parciales

Dado que la incorporación de bentonita en la matriz interfiere en el proceso de curado se logró la optimización del mismo, evitando lixiviados, llevando a 500 °C el tratamiento térmico logrando así la carbonización de la resina, y obteniendo el material compuesto C-Bent₅₀₀ .

Se obtuvieron ambos materiales compuestos C-Bent₅₀₀ y C₅₀₀, notoriamente diferentes en composición, textura, y otras caracterizaciones realizadas discutidas anteriormente. El compuesto C-Bent₅₀₀ con un contenido de 54% en peso de bentonita, siendo esta la máxima cantidad posible de adicionar, que a su vez conserva su estructura y propiedades durante el proceso de síntesis, se distribuye de forma homogénea en el material, consolidando un filtro monolítico. Mientras que el compuesto sin bentonita C₅₀₀ forma un material poroso de SiO₂ dado que a la temperatura de curado se combustionó completamente R.

La síntesis y caracterización para las diferentes copias del material, demuestra una alta replicabilidad de la técnica de síntesis Sol-Gel, lo que es alentador para las aplicaciones proyectadas.

Finalmente, se escoge este material compuesto C-Bent₅₀₀ como material compuesto para ser evaluado en el próximo capítulo como filtro adsorbente.

Referencias Bibliográficas

Abou Khalil, T., Ben Chaabene, S., Boujday, S., Blanchard, J., Bergaoui, L., 2015. A new method for elaborating mesoporous SiO₂/montmorillonite composite materials. *J Sol-Gel Sci Technol* 75, 436–446. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3716-2>

Babić, B.M., Milonjić, S.K., Polovina, M.J., Kaludierović, B.V., 1999. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon* 37, 477–481. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4)

Brown, G., 1982a. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.

Brown, G., 1982b. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.

Carrado, K.A., 2000. Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications. *Applied Clay Science* 17, 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00005-3)

Carrado, K.A., Xu, L., Csencsits, R., Muntean, J.V., 2001. Use of Organo- and Alkoxysilanes in the Synthesis of Grafted and Pristine Clays. *Chem. Mater.* 13, 3766–3773. <https://doi.org/10.1021/cm010104o>

Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730–2739. <https://doi.org/10.1021/la00047a025>

Farmer, V.C. (Ed.), 1974. The Infrared spectra of minerals, Mineralogical Society monograph. Mineralogical Society, London.

Franks, G.V., Meagher, L., 2003. The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 214, 99–110. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00366-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00366-7)

Frazao-Ndumba, M., Melgar, G.O., Coello-Velázquez, A.L., Menéndez, J.M.A., 1993. Caracterización mineralógica de tobas zeolitizadas del yacimiento Caimanes para su beneficio por molienda diferencial.

Gamba, M., Flores, F.M., Madejová, J., Torres Sánchez, R.M., 2015. Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 1529–1538. <https://doi.org/10.1021/ie5035804>

Gammoudi, S., Frini-Srasra, N., Srasra, E., 2012. Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Clay Science* 69, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.011>

Gun'ko, V.M., Bogatyrov, V.M., Turov, V.V., Leboda, R., Skubiszewska-Zięba, J., Urubkov, I.V., 2013. Structural features of resorcinol–formaldehyde resin chars and interfacial behavior of water co-adsorbed with low-molecular weight organics. *Applied Surface Science* 283, 683–693. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.165>

Hatch, C.D., Wiese, J.S., Crane, C.C., Harris, K.J., Kloss, H.G., Baltrusaitis, J., 2012. Water Adsorption on Clay Minerals As a Function of Relative Humidity: Application of BET and Freundlich Adsorption Models. *Langmuir* 28, 1790–1803. <https://doi.org/10.1021/la2042873>

Kannan, P., Pal, P., Banat, F., 2020. Design of adsorption column for reclamation of methyldiethanolamine using homogeneous surface diffusion model. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 75, 82. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020073>

Legarto, C.M., Scian, A., Lombardi, M.B., 2019. Preparation and characterization of bentonite nanocomposites via sol–gel process. *SN Appl. Sci.* 1, 770. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0801-0>

Legarto, M. c., Scian, A., Lombardi, M. b., 2020. Bentonite/carbon composite development for the treatment of agroindustrial effluents. *International Journal of Environment and Health* 10, 107–115. <https://doi.org/10.1504/IJENVH.2020.115804>

Legarto, M.C., Benito, D., Scian, A., Lombardi, M.B., 2021. Obtention and characterization of a hybrid nanocomposite monolith by sol–gel process. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.10.001>

Lombardi, M.B., 2004. Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagonia argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas (Doctor en Ingeniería). Universidad Nacional de La Plata. <https://doi.org/10.35537/10915/1394>

McCabe, W. L. y J. C. Smith, 2002 "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química", Sexta Edición, Editorial Mc Graw Hill, México.

Peña, J., Cardona, E., Rios, L., 2008. SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE SILICIO DE ALTAS ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD EMPLEANDO EL METODO SOL-GEL EN PRESENCIA DE GLICEROL Y MONOESTEARATO DE GLICERILO COMO ESTRUCTURANTES 10.

Fernández Morantes, C., Flores, F. M., Maggi, J., & Torres Sánchez, R. M. (2015). Aplicaciones tecnológicas de montmorillonita y nano-montmorillonita: cargas eléctricas. In *II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental y II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental (SACyTA)(Buenos Aires, 2015)*.

Poljanšek, I., Krajnc, M., 2005. Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy. *Acta Chim. Slov.* 7.

Qian, Z., Hu, G., Zhang, S., Yang, M., 2008. Preparation and characterization of montmorillonite–silica nanocomposites: A sol–gel approach to modifying clay surfaces. *Physica B: Condensed Matter* 403, 3231–3238. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.008>

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K.S.W., 2013. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press.

Sadek, O.M., Reda, S.M., Al-Bilali, R.K., 2013. Preparation and Characterization of Silica and Clay-Silica Core-Shell Nanoparticles Using Sol-Gel Method 2013. <https://doi.org/10.4236/anp.2013.22025>

Scian, A.N., 2001. Novel SiO₂-C composite adsorptive material 40, 6.

Socrates, G., 2004. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. John Wiley & Sons.

Tinio, J.V.G., Simfroso, K.T., Peguit, A.D.M.V., Candidato, R.T., 2015. Influence of OH⁻ Ion Concentration on the Surface Morphology of ZnO-SiO₂ Nanostructure. *Journal of Nanotechnology* 2015, e686021. <https://doi.org/10.1155/2015/686021>

Villa, F.A.A., 2013. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *RIAA* 4, 27–36.

Ying-Mei, X., Ji, Q., De-Min, H., Dong-Mei, W., Hui-Ying, C., Jun, G., Qiu-Min, Z., 2010. PREPARATION OF AMORPHOUS SILICA FROM OIL SHALE RESIDUE AND SURFACE MODIFICATION BY SILANE COUPLING AGENT. *Oil Shale* 27, 37. <https://doi.org/10.3176/oil.2010.1.05>

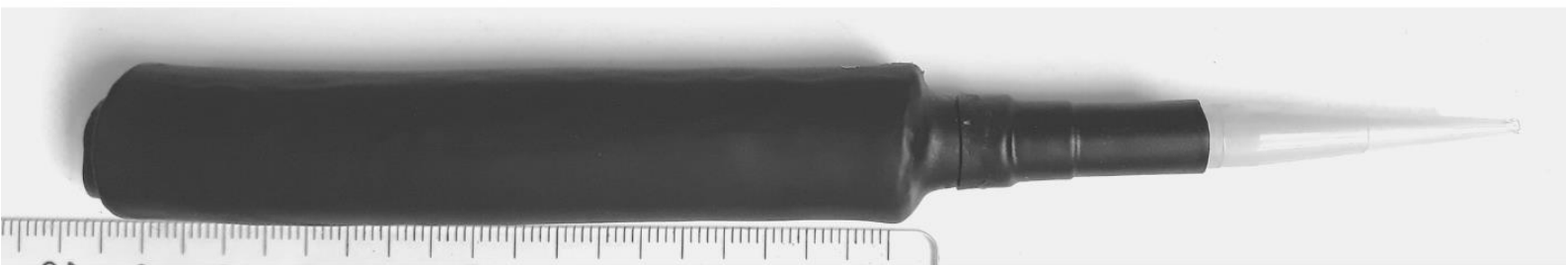
Zivica, V., Palou, M.T., 2015. Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite. *Composites Part B: Engineering* 68, 436–445. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.019>

Zuo, Q., Gao, X., Yang, J., Zhang, P., Chen, G., Li, Y., Shi, K., Wu, W., 2017. Investigation on the thermal activation of montmorillonite and its application for the removal of U(VI) in aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 80, 754–760. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.016>



CAPITULO 6

Aproximación a la aplicación Tecnológica



CAPITULO 6: Aproximación a la aplicación Tecnológica

Introducción y Objetivos Específicos

A partir de haberse seleccionado el material compuesto óptimo por sus propiedades adsorbentes **C-Bent₅₀₀**, se elaboraron los filtros monolíticos que operarán a modo de columnas de adsorción de IMZ y TBZ. Cabe remarcar que estas no se encuadran dentro de la clasificación de columnas rellenas de lecho fijo como las clásicamente conocidas. Estas son columnas cilíndricas monolíticas (autoportantes) porosas en cuanto a su estructura mecánica y compuestos híbridos adsorbentes en cuanto su composición, por lo que las denominamos filtros monolíticos híbridos adsorbentes. Vale recordar que estos cumplen con las condiciones requeridas tales como:

- mantener intacta las propiedades adsorbentes de la montmorillonita dentro de la estructura del filtro,
- mantener la porosidad del lecho durante la operación,
- poseer la suficiente resistencia mecánica para mantener el conformado durante el proceso,
- poseer una estructura físico-química estable tal que no se eluyan lixiviados de la composición del lecho.

Se diseñaron diferentes ensayos a escala de laboratorio que simularon el tratamiento de efluentes, a semejanza de lo que podría llevarse a cabo en las plantas empaquetadoras de cítricos. Dado que la finalidad de este trabajo de tesis es una aproximación a la aplicación tecnológica, se pretende que los ensayos de laboratorio puedan a futuro servir como base para un escalado industrial. Por esto último, los componentes utilizados en la síntesis del filtro fueron materias primas comúnmente utilizadas por las industrias a las que habitualmente denominan “commodities” y estas pueden adquirirse a gran escala a un precio relativamente accesible.

Se comenzó estudiando y evaluando experimentalmente la adsorción del agroquímico difenilamina en la bentonita, dado que esta había sido estudiada previamente en el trabajo de tesina de grado del autor, pero para el sistema en batch. Luego de esta primera etapa de

evaluación y comparación con el adsorbato conocido se continuó evaluando los plaguicidas de interés para la industria de poscosecha de cítricos IMZ Y TBZ.

Armado de la columna y del sistema de adsorción

Previamente a la descripción del armado de la columna y del sistema de adsorción, para evitar confusiones llamaremos en adelante “filtro” al material compuesto monolítico optimizado (C-Bent₅₀₀) y “columna” al filtro encapsulado en el material soporte que lo contiene.

El principal desafío fue la obtención del sistema de adsorción o sistema filtrante, ya que el armado de la columna requiere que el filtro quede fijo sin intersticios o espacios que canalicen el líquido a eluir (efluente simulado) ya que es una condición necesaria que todo el efluente atraviese únicamente el filtro. Por ello se optó por utilizar una manguera de goma termocontraible, la cual por medio de calor se pudo reducir hasta un 50% de su tamaño, lo que permitió introducir el filtro con comodidad en su interior y luego adaptarla o moldearla a la superficie del filtro.

El siguiente inconveniente a resolver fue la conexión entre las partes para el armado final del sistema filtrante, dado que había que conectar la columna (D= 20,0 mm) a la manguera (D_{int}= 0,9 mm, D_{ext}= 2,6 mm) de la bomba peristáltica, con una importante diferencia en los diámetros. Para ello se utilizó, como puede verse en la figura 6.1, una punta de pipeta automática P1000 y esta última se empalmó a la columna con la ayuda de una goma termocontraible de menor diámetro que la utilizada para encapsular el filtro.



Figura 6.1: Columna armada C-Bent₅₀₀ (10 cm de largo efectivo por 2 cm de diámetro)

En todos los ensayos se utilizó el sistema descrito en la sección 5.2.3 el cual cuenta con una bomba peristáltica (MasterFlex C / L) para controlar el caudal de entrada del efluente a la columna. La misma se operó conectada en un extremo a un tanque reservorio del efluente simulado y en el otro extremo a la columna, tal como se ve en la figura 6.2. A diferencia del que se muestra en la figura 5.16 como tanque reservorio del efluente se empleó un vaso de

precipitado de 2lt con agitación constante en agitador magnético, con el fin de que la solución de adsorbato permanezca en todo momento homogénea.



Figura 6.2: Sistema de adsorción en continuo.

6.1 Remoción de Difenilamina

6.1.1.1 Ensayo de Adsorción - Desorción en ciclos consecutivos de DC

Con el fin de recrear una jornada laboral tal como ocurre en una agroindustria por ejemplo las frigoríficas-empaquetadoras de frutas, se operó en ciclos de adsorción de 8 horas y posteriormente de desorción por 3 horas, durante 3 ciclos consecutivos. En el caso de los ensayos de desorción, la finalidad fue estudiar la generación de lixiviados y a su vez la retención del adsorbato. Durante la adsorción se tomaron muestras cada 30 min, y durante la desorción cada 15 min. Cada muestra fue analizada por espectroscopia UV-Vis a $\lambda = 280 \text{ nm}$ (Lewis et al., 2016a) cuantificando indirectamente la concentración de DC removida.

El adsorbato en el efluente simulado consistió en una solución de DC de 200 ppm de concentración, la que se eluyó a un caudal de 1ml/min en una columna de 9,25 cm de largo y 1,90 cm de diámetro.

Para la desorción, se cambió la manguera que conecta la bomba por una nueva, y se utilizó agua destilada como desorbente. El lixiviado se midió por UV-visible a $\lambda = 280\text{nm}$ para determinar la presencia de Difenilamina desorbida por el filtro.

Al día siguiente, se repitió el mismo ciclo de adsorción-desorción con la misma columna, y una nueva solución de DC de similar concentración, dado que la DC se degrada con la radiación UV de la luz solar.

Al tercer día, se repitió nuevamente el ciclo, pero esta vez el ensayo de desorción se llevó a cabo hasta la desorción total del filtro, lo que se dio al cabo de 7 horas de operación.

6.1.1.2 Ensayo de Adsorción - Desorción DC

Este ensayo de adsorción, a diferencia del anterior se realizó hasta saturación del adsorbente, se llevó a cabo eluyendo el adsorbato DC de 200 ppm de concentración a un caudal de un 1ml/min. Se preparó un volumen de 2lt de solución, la cual se fue reponiendo a medida era necesario. Se utilizó una columna de 10,0 cm de largo por 1,7 cm de diámetro*. Las muestras se tomaron cada 1 hora, excepto durante las horas nocturnas en las cuales no era posible permanecer en el laboratorio para tomar las mismas.

Posteriormente se realizó la desorción, se hizo como mencionamos anteriormente, cambiando la manguera por una nueva, y reemplazando el adsorbato por agua destilada (en un nuevo vaso de precipitado).

6.1.1.3 Ensayo de Adsorción - Desorción DP

Se realizó un ensayo similar al anterior, esta vez utilizando la droga pura (DP), para evaluar la adsorción de la molécula del plaguicida sin la interferencia del resto de los componentes presentes en el producto comercial. Como es ampliamente conocido las

*Las diferencias en el largo y diámetro de las columnas utilizadas a lo largo de los ensayos se deben exclusivamente a la etapa de sinéresis (contracción del material) durante la síntesis.

formulaciones comerciales son sistemas multicomponentes donde entre ellos se encuentran surfactantes y demás aditivos no descritos por el fabricante. Se preparó una solución de DP con una concentración de 200 ppm utilizando como disolvente una mezcla de agua etanol 70/30 debido a la baja solubilidad de la difenilamina en agua. Las dimensiones de la columna utilizada fueron de 9,0 cm de largo y 1,8 cm de diámetro y se operó a un caudal de 1ml/min.

Posteriormente a la saturación del filtro se tomó una muestra de esta, y se dejó secar en estufa a 60°C por 24hs, con la finalidad de analizar por DRX (solamente se midió el intervalo de interés de 3 a 15 grados de 2θ) el corrimiento del pico del plano d(001) característico del espacio entre capas de la montmorillonita.

La desorción, se llevó a cabo con la misma modalidad que las anteriores, aunque esta vez se operó durante 21horas.

Para poder estudiar la adsorción de la molécula de DP por la técnica de potencial zeta se utilizó una columna nueva (duplicado) repitiendo lo descrito arriba para la adsorción hasta alcanzar la saturación de la columna. Luego, el filtro se retiró de la manguera termocontraible y se dejó por 24 horas, en estufa a 60°C, posteriormente se midió el IEP Y PZC de la muestra.

6.1.2 Resultados y Discusión

6.1.2.1 Ensayo de Adsorción - Desorción en ciclos consecutivos para DC

En la figura 6.3 se muestran las curvas de ruptura parciales de los tres ciclos consecutivos resultantes de la adsorción de DC. Se pudo evaluar que el tiempo de los ciclos no era suficiente para lograr la curva de ruptura completa, es decir que lo que se observa en el gráfico es la etapa inicial de la adsorción.

Se pretende aclarar que pueden ocurrir una sumatoria de fenómenos dentro del filtro por lo que para ser más estrictos se debe referir al fenómeno de remoción que engloba a todos los fenómenos participantes entre ellos la adsorción. Por simplicidad y haciendo la salvedad, se seguirá utilizando el término de adsorción.

En la tabla 6.1 se detallan los porcentajes de adsorción y desorción de cada ciclo.

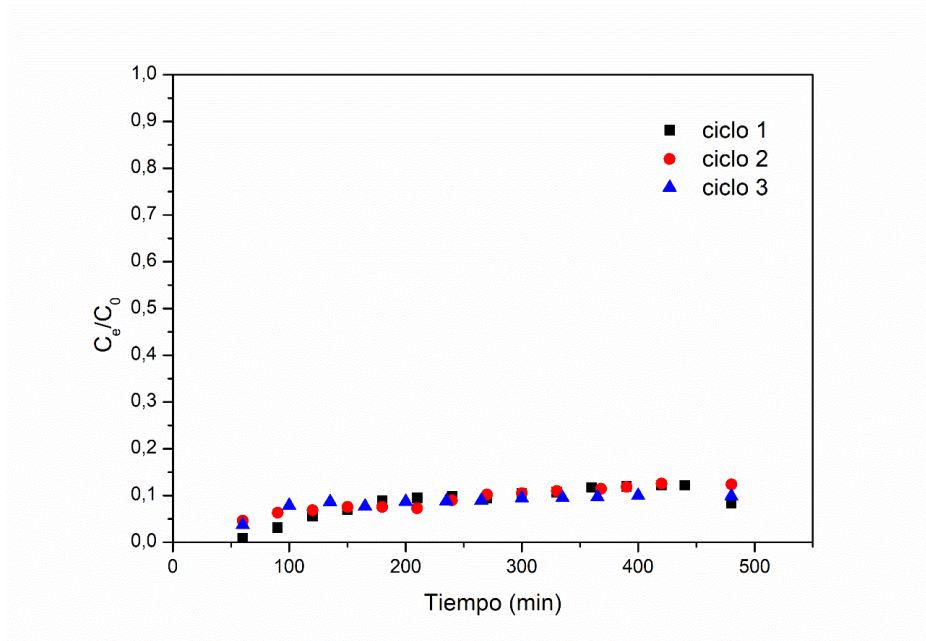


Figura 6.3: Curvas de ruptura parcial de Adsorción de DC en ciclos

Tabla 6.1: Porcentajes de adsorción y desorción para cada ciclo

Ciclos	% de adsorción	% de desorción
1	87	12
2	87	10
3	89	10

Los resultados de estos ensayos visualizados en la tabla 6.1 denotan la alta capacidad de adsorción que presenta el filtro. Además, se evidencia en la figura 6.3 que el filtro tiene capacidad de ser reutilizado con similar eficacia en diferentes ciclos de adsorción – desorción cuando se encuentra lejos de la saturación como en el caso observado.

Respecto a la capacidad de desorción del filtro se interpreta que lixivia en cada ciclo una cantidad baja de adsorbato dado que en ninguno de los ciclos se alcanzó el punto de saturación del material. Cabe destacar que la regeneración de los filtros sería factible si la aplicación industrial de este sistema fuera en jornadas de 8 horas, como se diseñó el ensayo.

Durante los ciclos, la columna no presentó problemas de flujo es decir disminución del caudal por taponamiento, así como el filtro conservó su estructura monolítica evidenciando la resistencia mecánica del material compuesto.

6.1.2.2 Ensayo de Adsorción - Desorción DC

Este ensayo se realizó hasta la saturación del filtro lo que ocurrió a las 86 horas de operación donde alcanzó un 88% de saturación. El caudal se mantuvo constante durante las primeras 73 horas de operación, luego comenzó a disminuir por lo que se aumentó la velocidad de la bomba para mantener un caudal constante de salida a 1ml/min. Pero en todo momento el filtro conservó su estructura monolítica sin evidencias de pérdida de material.

De los datos colectados se calculó a partir del volumen eluído en el tiempo de operación y a la concentración correspondiente de flujo que se adsorbieron **183,96 mg de DC por gramo de bentonita**.

De los modelos descritos en el capítulo 3 el modelo que mejor describe las curvas obtenidas a partir de los datos experimentales fue el Modelo de Thomas. A partir de la ecuación del modelo se ajustaron los datos presentados en la figura 6.4 y se estimaron los parámetros correspondientes: la constante de velocidad $K_{TH}=0,0043$ ($\text{ml min}^{-1}\text{mg}^{-1}$) y la capacidad máxima de adsorción $q=133,51$ (mg g^{-1}).

De los resultados experimentales se hizo una estimación de la masa adsorbida, la que comparando con el valor de q del modelo teórico evidencia diferencias significativas inherentes al trabajo experimental, al modelado de los datos y a las numerosas variables del complejo sistema de trabajo.

Es importante mencionar que el modelo Thomas postula que solo considera que la sorción está controlada por la transferencia de masa en la interfase, descartando la dispersión axial. Por esto último se buscó en el diseño de la columna filtrante reducir al mínimo posible las canalizaciones al sellar el filtro a la columna mediante calor. También, que el caudal de operación sea lo suficientemente bajo permite inferir que se cumple con que el control de la transferencia sea la difusión en la interfase.

Del ensayo de desorción se obtuvo que la columna desorbe un 23% en promedio a las 24 horas.

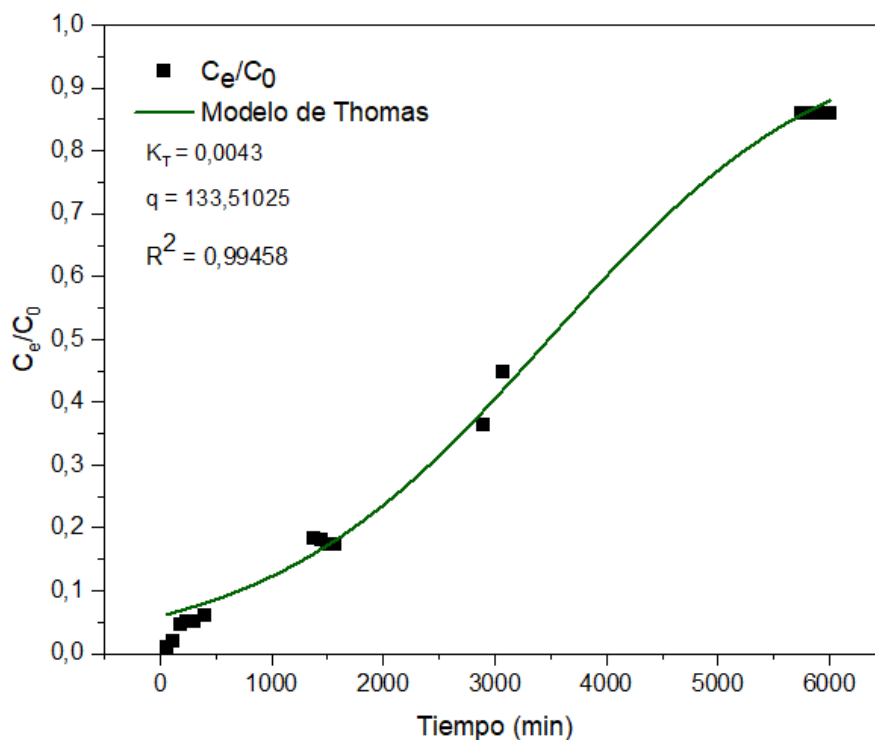


Figura 6.4: Curva de ruptura de DC vs Tiempo

6.1.2.3 Ensayo de Adsorción - Desorción DP

Del ensayo de adsorción de DP se obtuvo un 74 % de remoción máxima a las 60 horas de operación, así como un 7% de desorción a lo largo de 21hs. Si bien, se observa una tendencia de los datos como se muestra en la figura 6.5, no pudo modelarse la curva de ruptura por no poder ajustarse al modelo matemático de Thomas.

La comparación del DRX del compuesto C-Bent₅₀₀ y del mismo post-adsorción que denominaremos C-Bent₅₀₀Post-Ad se muestra en la figura 6.6. Se puede observar un corrimiento del plano d(001) a ángulos menores de 2θ , lo que indica un incremento en el espaciado interlamilar de la montmorillonita, que pasa de 12,59 Å a 13,17 Å. Esto evidencia el ingreso, en este caso, de los cationes orgánicos de DP a la intercapa. La molécula de DP tiene dimensiones estimadas de 10,5 Å de largo y 5,3 Å de ancho, lo que sería indicativo que la misma ingresa a la intercapa en forma paralela a la superficie del mineral.

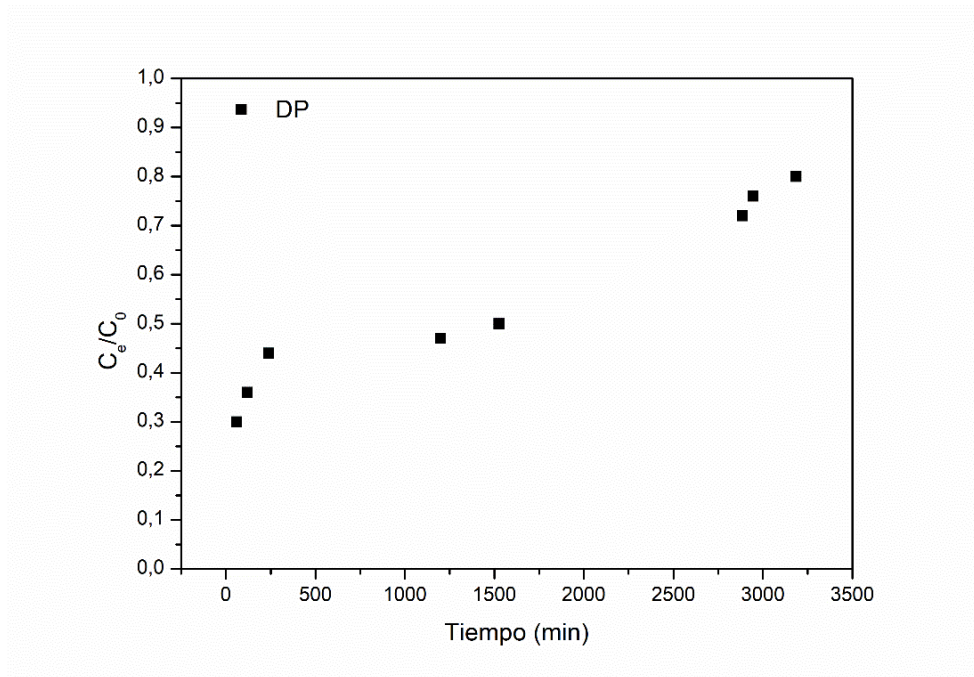


Figura 6.5: Curva de ruptura de DP vs Tiempo

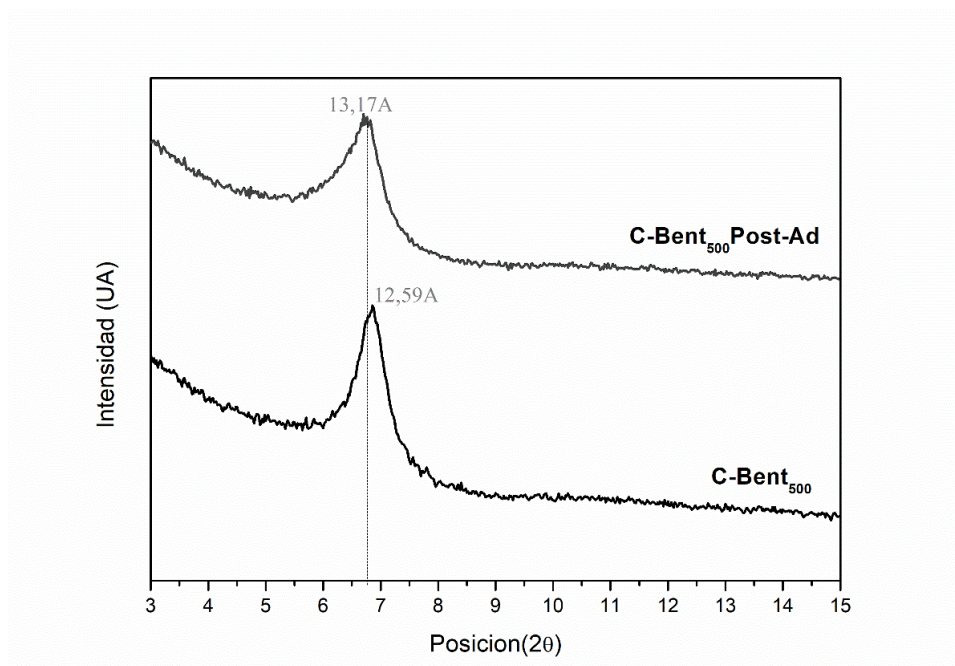


Figura 6.6: DRX comparativo de C-Bent500 y C-Bent₅₀₀Post-Ad.

Se comparó el compuesto pre y post adsorción por potencial zeta (IEP) y potencial de carga cero (PZC), los resultados se muestran en las figuras 6.7 a y b. Se observa una diferencia, evidenciada en el corrimiento a un pH más ácido en la muestra saturada con DP, esto coincide

con lo observado en la DRX, donde los cationes orgánicos se adsorben en la superficie del mineral.

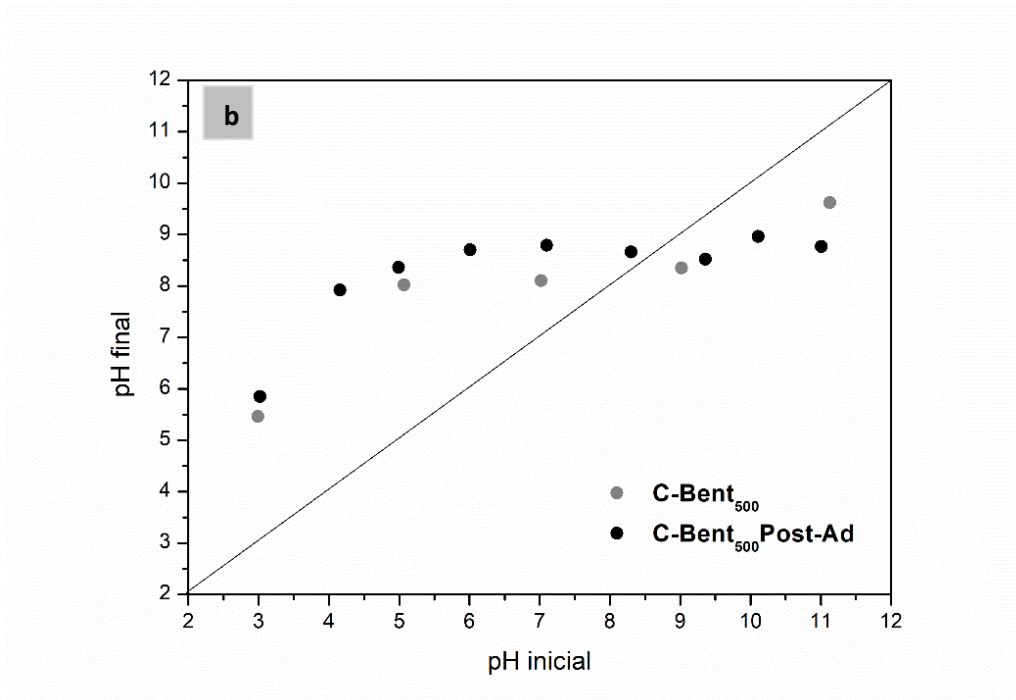
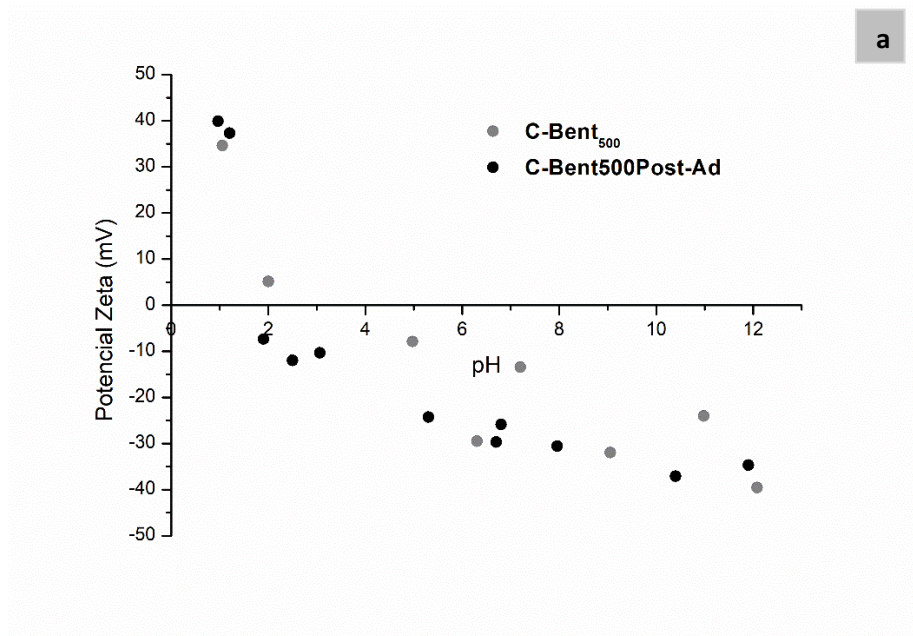


Figura 6.7: a) IEP b) PZC para C-Bent₅₀₀ y C-Bent₅₀₀Post-Ad

En la figura 6.7.b no se observan diferencias notorias que permitan inferir una conclusión respecto a la adsorción de DP.

6.1.3 Conclusiones Parciales

De la comparación de los resultados de los ensayos de adsorción-desorción de DC y DP se evidencia que se comportan como adsorbatos disimiles. Si bien, la molécula del principio activo es la misma es decir difenilamina tanto para DC como para DP, la diferencia se encuentra en la formulación de DC donde los surfactantes y aditivos juegan un papel significativo en el proceso de adsorción. Se detallan los motivos que explican las diferencias evaluadas en DC:

- Existen una sumatoria de variables que juegan a favor en el proceso de adsorción donde los multicomponentes podrían interaccionar con los componentes del filtro (sinergia), así como competir por los sitios de adsorción y otras interacciones posibles que potencian el fenómeno.
- Los fenómenos mencionados varían conforme la operación va avanzando, inicialmente gobierna la transferencia de materia intraparticular siendo el mecanismo controlante hasta que la fuerza impulsora disminuye, pudiendo luego existir por ejemplo coprecipitación hasta llegar a la saturación final.

El resultado final para la operación con DC fue de una remoción máxima promedio de 90% y la desorción de un 10 a 23%.

Si lo comparamos con la droga pura DP, esta adsorbe menor porcentaje frente a la droga comercial DC, pudiendo explicarse, (tal como se vio en el trabajo de tesis de grado del autor) que los aditivos principalmente surfactantes presentes en el producto comercial facilitan la entrada de éste al adsorbente, tal como lo hacen en la piel de la fruta. Es casualmente el motivo por el cual se aditiva con surfactantes a los agroquímicos. La desorción, también es menor para la DP comparando con la de DC. Esto permite suponer analizando los resultados del DRX que DC se adsorbe en mayor medida químicamente.

En cuanto al material adsorbente, es también un sistema multicomponentes donde en principio suponemos que solo adsorbe el material adicionado para tal fin, bentonita, aunque también podría interactuar, como se discutió en el punto 5.3.4 el material compuesto de la matriz.

Respecto a los caudales utilizados experimentalmente, los mismos son evidentemente bajos, lo que motivaría a asignarle al mecanismo de difusión el gobierno de la transferencia de materia para la adsorción. Por lo que, la convección o dispersión axial de existir como mecanismo en serie, sería poco relevante.

6.2 Remoción de Imazalil

6.2.1 Ensayo de Adsorción - Desorción IMZ

La concentración de la solución del adsorbato IMZ utilizada es 370 ppm, la misma se escogió a partir de un relevamiento bibliográfico (Bovi Mitre et al., 2004; Lado et al., 2011; Sanfèlix, 2012; Ladino Portilla, 2020), de donde se infiere que el rango de uso del IMZ para cítricos poscosecha varia en un rango de 450 a 2000 ppm. La concentración utilizada para este ensayo fue inferior al rango anterior ya que no fue posible mantener una solución homogénea durante el transcurso del ensayo a concentraciones superiores.

La columna utilizada, fue de 9,5 cm de largo y 2,0 cm de diámetro, y pesó 8,0 gr (4,8gr de bentonita).

El caudal promedio fue de 0,5ml/min, las muestras para cuantificación se tomaron cada 1 hora durante el inicio del ensayo mientras que al finalizar este fue cada 12 horas aproximadamente.

Se cuantificó la concentración del efluente de la columna mediante espectrofotometría UV-Visible a $\lambda = 270$ nm (Batista and Bécquer, 1999; Lewis et al., 2016b); previamente se realizó una curva de calibración a partir de la droga pura, provista por Chem service de un 99,3% de pureza, de donde se obtuvo su respectiva ecuación para la recta de calibración.

El ensayo de desorción se realizó del mismo que el anteriormente descrito, esta vez midiendo el lixiviado a $\lambda = 270$ nm.

Los ensayos de adsorción-desorción de IMZ se realizaron por triplicado.

6.2.2 Resultados y Discusión

De los datos colectados se calculó a partir del volumen eluído en el tiempo de operación y la concentración utilizada que se adsorbieron **437,0 mg de IMZ por gramo de bentonita**. La curva de ruptura correspondiente se muestra en la figura 6.8.

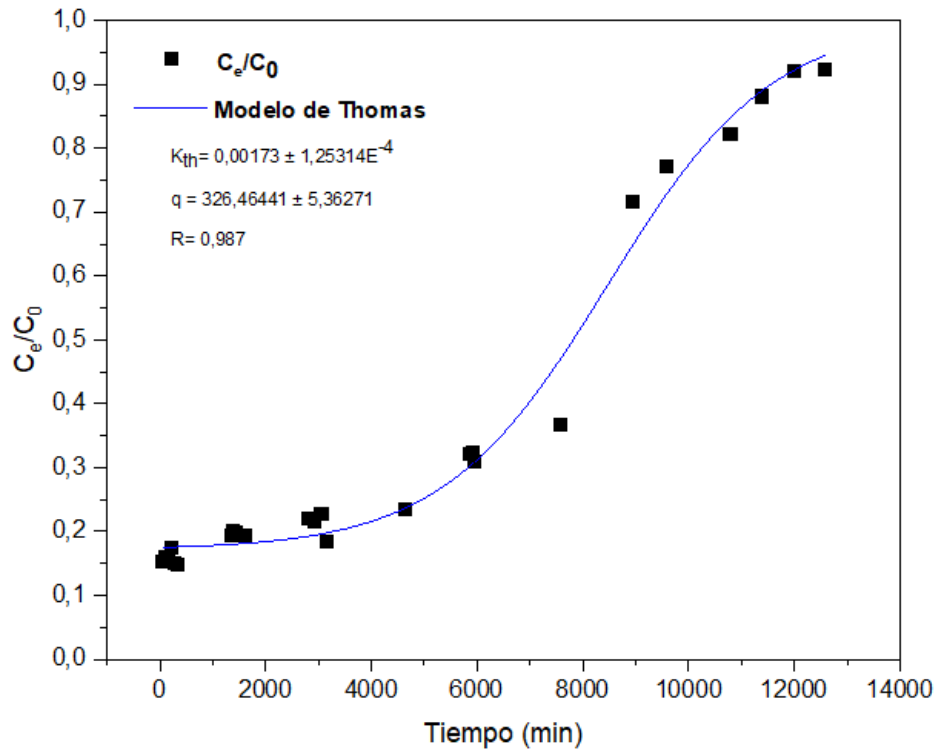


Figura 6.8: Curva de ruptura del IMZ vs tiempo

Del modelo matemático de Thomas aplicado a los datos del ensayo se halló el valor de $K_{th}=0,0017$ y $q=326,46$, lo que indica que 326,46 mg de IMZ se adsorbieron por gramo de bentonita durante el tiempo de operación.

De los resultados experimentales se hizo una estimación de la masa adsorbida, la que comparando con el valor de q del modelo teórico de Thomas evidencia diferencias significativas inherentes al trabajo experimental, al modelado de los datos y a las numerosas variables del complejo sistema de trabajo como ya se mencionara.

El caudal de salida de 0,5 ml/min se mantuvo constante, pero si se lo compara con los de los ensayos de DC Y DP, este disminuyó, aunque las características estructurales de los filtros fueron las mismas.

El porcentaje de desorción máximo evaluado fue del 30 %, si bien la misma fue disminuyendo paulatinamente hasta 9 % a las 24hs.

6.2.3 Conclusiones Parciales

Las conclusiones que pueden sacarse para IMZ son semejantes a las arrojadas para DC, respecto a que es un adsorbato también multicomponente donde solamente estamos considerando y cuantificando la adsorción de la molécula de imazalil. También son similares las conclusiones respecto al material adsorbente, sistema multicomponente, donde en principio suponemos que solo adsorbe la bentonita presente en el filtro. Si bien, podría participar en la adsorción el carbón remanente de la carbonización de la resina en un menor porcentaje, con una adsorción del tipo física. Cabe señalar que según lo observado en el capítulo 5.3.3 el compuesto C_{500} (conformado íntegramente por SiO_2) se descarta su participación en la adsorción.

La operación se mantuvo continua por **210 horas**, alcanzando un porcentaje de saturación del filtro mayor al 90 %. Durante ese tiempo la columna respondió de forma óptima manteniendo un caudal constante, sin desprendimiento de material y sin taponamientos.

6.3 Remoción del Tiabendazol

6.3.1 Ensayo de Adsorción-Desorción TBZ

Se partió de una solución de TBZ comercial de 1200 ppm, dicha concentración fue elegida por estar dentro del rango de uso de aplicación de las empresas poscosecha cítricas (Colodner A. y Plaza P., 2012; Sanfèlix, 2012; Baixauli, n.d.; "Citrosol, n.d.; "GRUPO FOMESA ,n.d.).

La columna utilizada tenía las dimensiones de 9,5 cm de largo, 2,0 cm de diámetro, y peso 8,3 gr (4,8gr de bentonita). El caudal promedio fue de 1 ml/min. Las muestras de efluente de la columna se tomaron cada 1 hora durante las primeras 10 horas y transcurridas 12 horas (por cuestiones operativas) se retoma el muestreo cada una hora hasta saturación. El TBZ del efluente fue determinado por espectroscopía UV-visible a los $\lambda = 237$ nm (Lewis et al., 2016c). Previamente se había realizado la curva de calibración a partir de la droga pura provista por Sigma, con un porcentaje mayor a un 99% de pureza.

Una vez alcanzada la saturación, se procedió a cambiar el efluente por agua destilada y se llevó a cabo la desorción por 5 horas.

Este ensayo de adsorción-desorción de TBZ se realizó por duplicado.

6.3.2 Resultados y discusión

De los datos colectados se calculó a partir del volumen eluído en el tiempo de operación y la concentración utilizada que se adsorbieron **226,0 mg de TBZ por gramo de bentonita**.

Del modelo matemático matemático de Thomas aplicado a los datos del ensayo se halló el valor de $K_{TH}=0,023$ y $q=225,72$, lo que indica que 225,72 mg de TBZ se adsorbieron por gramo de bentonita durante el tiempo de operación. En la figura 6.9 se representa la curva de ruptura y su respectivo modelado.

De los resultados experimentales se hace una estimación de la masa adsorbida, la que comparando con el valor de q del modelo teórico presenta coincidencia, indicando que el modelo matemático describe correctamente lo evaluado experimentalmente.

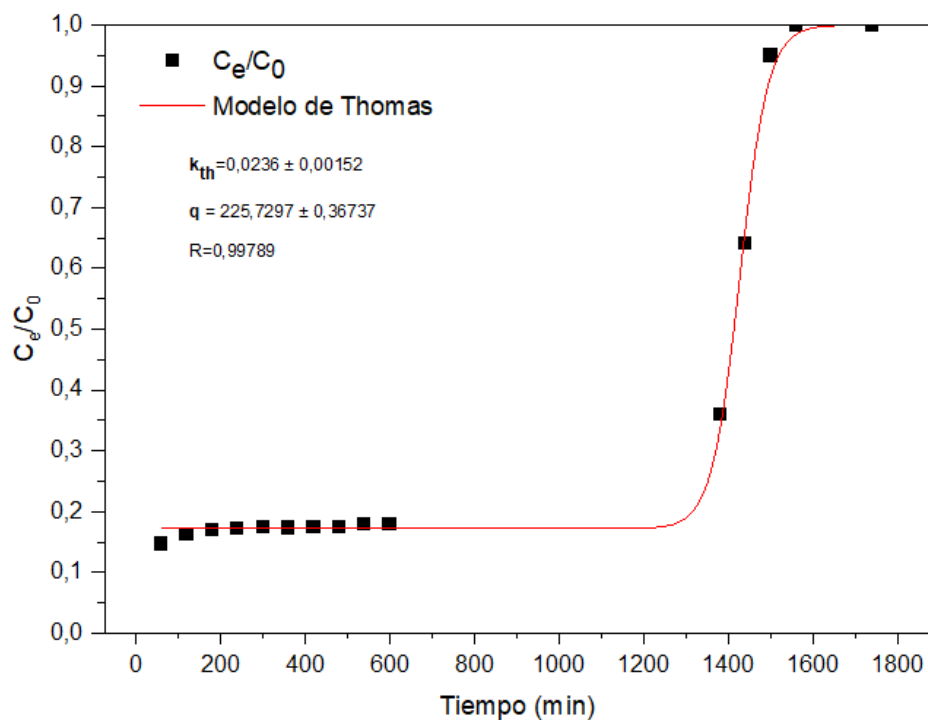


Figura 6.9: Curva de ruptura TBZ vs. Tiempo

Con respecto a la desorción, se observó una desorción máxima a los 30 min de 18%, la cual a la hora descendió al 8% y continuó hasta que al cabo de las 4 horas de operación disminuyó al 1 %. Por lo que podemos suponer que la adsorción se trata mayoritariamente de una adsorción química del adsorbato TBZ en el adsorbente bentonita.

6.3.3 Conclusiones Parciales

Son válidas las conclusiones arrojadas anteriormente, respecto a que son los agroquímicos comerciales en general, y específicamente los utilizados en este trabajo DC, IMZ, TBZ, adsorbatos multicomponente. En las evaluaciones de adsorción-desorción realizadas, solamente se cuantificó la adsorción de la molécula de difenilamina, imazalil y tiabendazol respectivamente. De igual modo, se puede concluir respecto al material adsorbente que, si bien es un sistema multicomponente, adjudicamos a la bentonita la capacidad de adsorción.

El caudal utilizado en todos los casos, se mantuvo constante a lo largo de los tiempos de ensayo y la columna no evidenció desprendimientos ni inconvenientes operativos, por lo que el sistema filtrante resultó ser el óptimo.

Los porcentajes de saturación del filtro, con las cantidades de DC, IMZ, TBZ adsorbidas indican alentadores resultados para los fines propuestos en este trabajo de tesis.

De la comparación entre la remoción de IMZ (inciso 6.2) y de TBZ, podríamos decir que la remoción más efectiva se dio para el IMZ según los valores obtenidos por el modelado realizado. Puede destacarse que se remueven 437 mg de IMZ por gramo de bentonita y 260 mg de TBZ por gramo de esta misma. Mientras que respecto a la desorción de TBZ es menor (porcentualmente) que la del IMZ.

Referencias Bibliográficas

Baixauli, H., n.d. Evolución histórica de las materias activas fungicidas de postcosecha [WWW Document]. URL <https://www.phytoma.com/la-revista/phytohemeroteca/201-agosto-septiembre-2008/evolucion-historica-de-las-materias-activas-fungicidas-de-postcosecha> (accessed 9.19.22).

Batista, R., Bécquer, A., 1999. Determinación del contenido de imazalil por espectrofotometría UV-Visible. Fitosanidad.

Bovi Mitre, M.G., Wierna, N.R., Retamozo, Z., Ruggeri, M.A., 2004. Curva de Degradación del Plaguicida Imazalil en Frutos Maduros de Pomelos durante el Almacenamiento en Frio. Información tecnológica 15, 67–70. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642004000300010>

Citrosol - Soluciones profesionales en tratamiento postcosecha: ceras, fungicidas, detergentes y desinfectantes., n.d. <https://www.citrosol.com/nuevos-recubrimientos-para-el-manchado-por-dano-por-frio/>

Colodner Adrián, Plaza Pilar, 2012. EFECTIVIDAD DE CONTROL DE ENFERMEDADES MEDIANTE UN SISTEMA DE DUCHA DE BINES. Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha 13, 160–164.

GRUPO FOMESA - TRATAMIENTOS EN LOS ALMACENES [WWW Document], n.d. URL http://www.fomesa.net/Calidad/Factores/F_02_11_2.htm (accessed 9.18.22).

Ladino Portilla, E.D., 2020. Evaluación del fungicida imazalil en el control de *Penicillium* spp., en limón Meyer (*Citrus meyerii* Y.).

Lado, J., Luque, E., Blanco, O., Pérez Faggiani, E., 2011. Evaluación de alternativas para el control poscosecha de aislamientos de *Penicillium digitatum* resistentes a imazalil. Agrociencia (Uruguay) 15, 55–63.

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016a. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22, 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016b. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22, 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., 2016c. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22, 1050–1064. <https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242>

Sanfèlix, A.C., 2012. Beneficios de tiabendazol en conservación de cítricos. ENCUENTRO DE LOS PROFESIONALES EN SANIDAD VEGETAL 104–105.



CAPITULO 7

Conclusiones

CAPITULO 7: Conclusiones

7.1 Síntesis del filtro monolítico

Se logró diseñar, sintetizar y optimizar mediante el proceso sol-gel un material compuesto híbrido adsorbente, **C-Bent₅₀₀**, que cumplió con los objetivos y requisitos planteados para poder conformar un filtro monolítico.

El material compuesto C-Bent₅₀₀ contiene 54% en peso de bentonita, siendo esta la máxima cantidad posible de incorporar tal que mantenga su capacidad de adsorción y a su vez conserve su estructura. Además, la bentonita interacciona con los precursores durante el proceso de curado resultando el espaciado de la intercapa fijo o pilareado.

Las diferentes copias de los materiales compuestos obtenidos demuestran una alta replicabilidad de la técnica sol-gel para esta síntesis, siendo esto una ventaja competitiva y alentadora para las aplicaciones proyectadas.

El material compuesto sin Bentonita C₅₀₀ por su parte, formado íntegramente por SiO₂, no presenta capacidad de adsorción, pero sí es de interés estudiar posibles aplicaciones en futuros trabajos de investigación.

7.2 Aproximación a la aplicación Tecnológica

Se estudió la remoción de tres diferentes agroquímicos, Difenilamina, Imazalil y Tiabendazol (estos dos últimos son los más frecuentemente utilizados en las agroindustrias de poscosecha citrícola nacional). De las evaluaciones de adsorción-desorción se concluyó que:

a-El efluente simulado, que eluyó por la columna es un sistema multicomponente del que solamente se evaluó cuantificando la adsorción del principio activo (las moléculas de los agroquímicos). Debido a que se trabajó con agroquímicos comerciales, los que en su formulación contienen una sumatoria de aditivos, tensioactivos y otros que al no ser descriptos en el etiquetado del producto no pueden evaluarse, los resultados obtenidos al comparar la DP y la DC confirmaron que el efecto de estos aditivos es una sinergia con el principio activo, observándose que se favoreció la adsorción en la bentonita.

b-El material compuesto adsorbente C-Bent₅₀₀ es también un sistema multicomponente donde se le atribuye solamente a la bentonita la capacidad de adsorción. Si bien también podría hacerlo el carbón remanente de la carbonización de la resina en un porcentaje no cuantificado.

c-Los fenómenos involucrados en la adsorción o retención de DC, IMZ Y TBZ en el material compuesto C-Bent₅₀₀ son varios y además a medida que la operación va avanzando estos cambian en el tiempo conforme ocurre la saturación del filtro. Inicialmente, dada la gran fuerza impulsora, controla la transferencia de materia intraparticular hasta que ésta disminuye, pudiendo luego existir otros mecanismos como por ejemplo la coprecipitación hasta llegar a la saturación final.

Si bien existen resistencias en serie a la transferencia de materia, luego de modelar los datos según la ecuación de Thomas, podemos concluir que la etapa controlante es la difusión a través de la superficie externa del adsorbente, $q_s(t)$, al interior de la partícula adsorbente.

d-En la tabla 7.1 se muestran los resultados de los diferentes ensayos de adsorción-desorción en C-Bent₅₀₀

Tabla 7.1: Resultados de los ensayos de adsorción-desorción para los diferentes plaguicidas

Agroquímico	Concentración inicial (ppm)	Modelo de Thomas	% Adsorción máxima	Tiempo de saturación (hs)	% Desorción	
		Kth(ml/minmg)	Q(mg/g)			
DC	200	0,0043	133,51	95%	100	≥ 23%
IMZ	370	0,0017	326,45	86%	210	≥ 30%
TBZ	1200	0,023	225,72	83%	26	≥ 10%

De la comparación entre la remoción de IMZ y de TBZ, la remoción más efectiva se dio para el IMZ según los valores obtenidos por el modelado realizado. Puede destacarse que se remueven 326 mg de IMZ por gramo de bentonita y 226 mg de TBZ por gramo de esta misma. Mientras que respecto a la desorción de TBZ es menor (porcentualmente) que la del IMZ.

e-Del análisis de los resultados de adsorción-desorción y comparando los mismos con los ensayos realizados al material compuesto C₃₀₀ (Tabla 5.4), se evidencia que la adsorción en

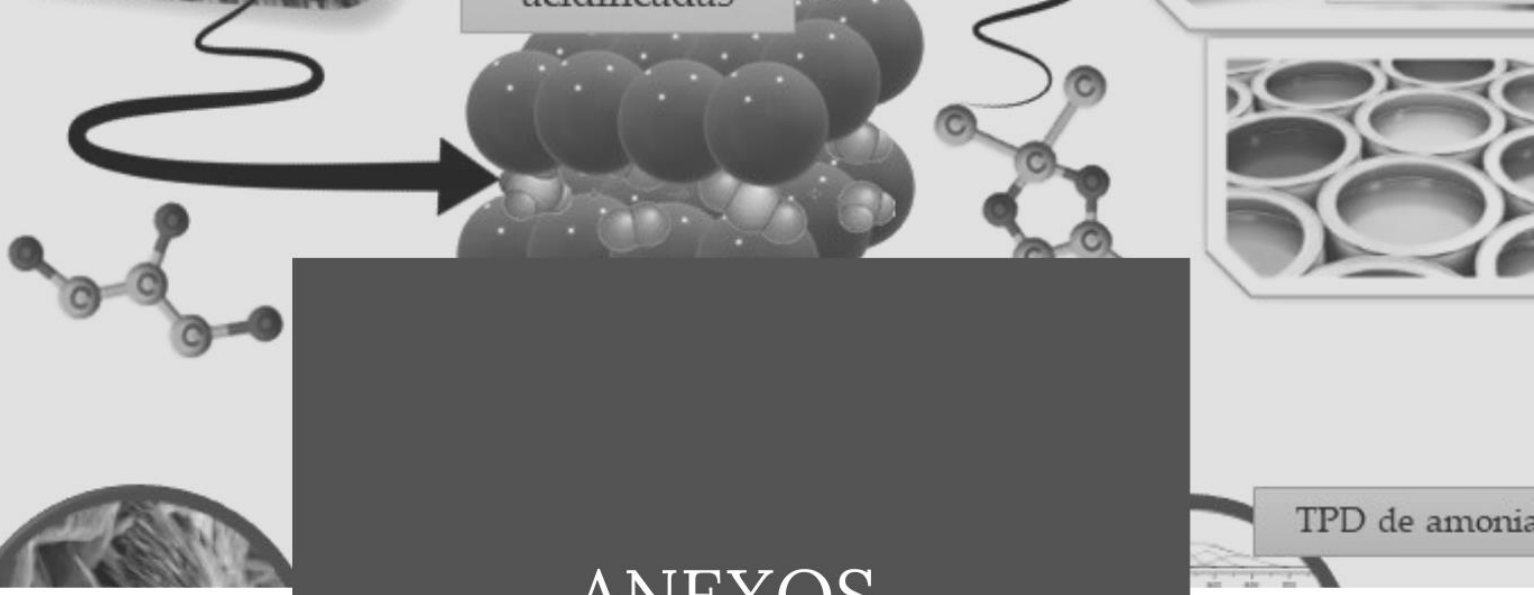
este último es únicamente fisisorción. Mientras que, en C-Bent₅₀₀ la adsorción es quimisorción por ello los porcentajes de desorción son mínimos.

Principales Ventajas del filtro logradas

Como se evidenció, el compuesto C₅₀₀ no tiene propiedades adsorbentes como sí es el caso de C-Bent₅₀₀, por lo que puede afirmarse que se produce una sinergia entre el precursor resina con la bentonita. Esto implica que por un lado la matriz le brinda una contención a la montmorillonita, pilareándola y con ello, evitando que esta se hinche y pierda permeabilidad la columna. Y a su vez, la resina que logra ingresar a las capas de la montmorillonita durante el proceso de curado se carboniza, y el remanente de carbón en la columna mejora la capacidad de adsorción.

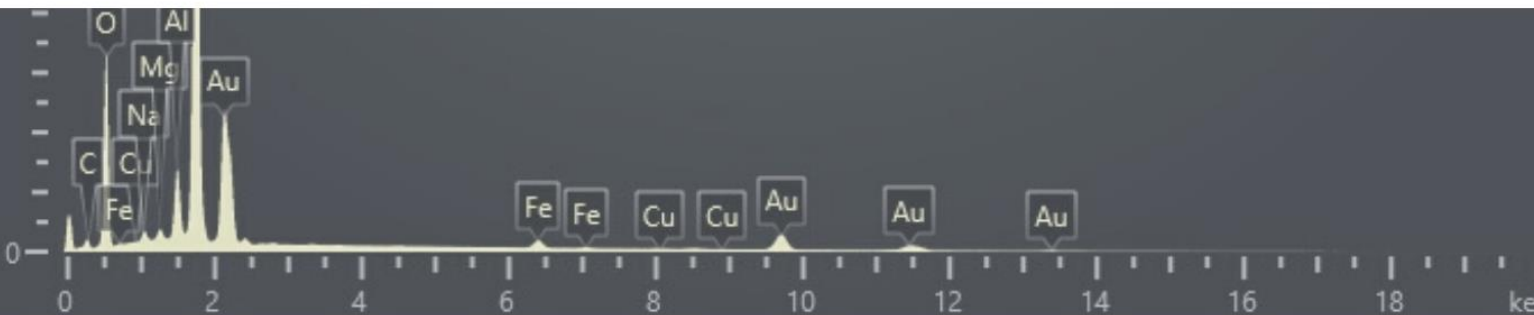
El material sintetizado a partir de las materias primas (commodities) tiene la ventaja de poder ser escalable y accesible de producir, por lo que resulta prometedor implementar en una próxima etapa una escala piloto.

acometidos



TPD de amoníaco

ANEXOS



Caracterización de minerales arcillosos en explotación de la República Argentina

En función del primer objetivo planteado para este trabajo de tesis doctoral: *“Caracterizar de minerales arcillosos en explotación de la República Argentina y evaluación de su potencial como adsorbente y componente estructural para el desarrollo de filtros con aplicación en el tratamiento de efluentes acuosos provenientes de agroindustrias”*, además de cómo se ha desarrollado a lo largo de esta tesis la caracterización de la bentonita (Bent) en explotación de yacimientos ubicados en Lago Pellegrini, Río Negro; se caracterizó y estudio la capacidad de adsorción de una arcilla proveniente de la provincia de Buenos Aires.

Esta última se estudió en el marco del trabajo de tesis de grado titulado **“Estudio de la capacidad de retención de una arcilla de la provincia de Buenos Aires”** (defendida el 31 de mayo del 2021) de la estudiante Marilina Cathcarth, a la cual asistí como tutora.

Se planteó el estudio de la arcilla AAL provista por el Área de Geología y Mineralogía del CETMIC, en el marco del Programa Fortalecimiento de Centros (BENTR FC 16) otorgada por la Comisión de Investigaciones Científicas como parte del Proyecto institucional C.I.C. "Revalorización y aplicación tecnológica de minerales no metalíferos y roca de aplicación de la provincia de Buenos Aires". Se relevaron diferentes materias primas minerales (arcillas) de la provincia de Buenos Aires, para evaluar su posible uso como adsorbentes para el tratamiento de efluentes concentrados en difenilamina, para la sustitución de materiales artificiales y/o naturales de otras provincias o importados.

De la caracterización por DRX, y análisis químicos se determinó que la muestra de arcilla AAL presenta en su composición 48% de Illita + I/S, 26% de caolinita, 21% de cuarzo y 3% de esméctica. Además, se realizaron ensayos de caracterización como ATD-TG, BET y porosimetría donde se evaluaron dos granulometrías diferentes, #-100 y #-30/+40. Se estudiaron los sistemas de adsorción tipo batch, y en continuo utilizando como adsorbato la Difenilamina pura (DP).



Figura AI.1: Fotos de las dos granulometrías utilizadas

La mayor adsorción en batch la presentó la muestra de granulometría #-100, la cual no pudo ser evaluada en sistemas de adsorción en columnas por la obstrucción del lecho asociada al hinchamiento de la arcilla. Las variables de adsorción optimizadas para la mayor adsorción de difenilamina fueron el tiempo de contacto 2 horas, altas concentraciones iniciales de difenilamina (187 ppm) y baja relación sólido/líquido (2 mg/ml).

Se realizó la adsorción en columnas de lecho fijo rellenas con la muestra de granulometría #-30/+40, se operaron por gravedad y por presión, resultando más eficiente ésta última. La tendencia generalizada fue que la adsorción aumentó (50%) al aumentar la concentración inicial de difenilamina (90 ppm) y al disminuir el caudal eluído (1,4ml/min). Esto permitió concluir, si bien cabe remarcar que es un estudio preliminar, que es factible el uso de la arcilla AAL como adsorbente en columnas de lecho fijo para las concentraciones de difenilamina evaluadas. De este modo se cumpliría con las consideraciones de límite máximo admisible de 45 ppm de difenilamina en los efluentes acuosos, siendo la operación en columnas la que presentó mayor eficiencia en la retención.



Figura AI.2: sistema de adsorción por columna en continuo utilizado.

Espectroscopía de Rx dispersiva en Energía (EDS)

C₅₀₀

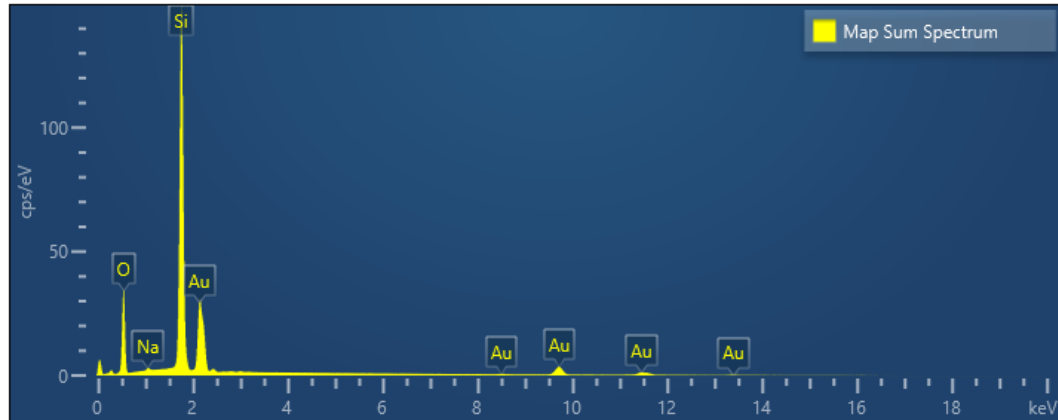


Figura AII.1: mapeo de espectro EDS C₅₀₀ *

Tabla AII.1: Mapeo de espectro C₅₀₀

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	69.69	0.08	80.08
Si	K series	29.78	0.08	19.49
Na	K series	0.53	0.03	0.42
Total		100.00		100.00

* Las señales de oro (Au), en las tres muestras, corresponden a la capa de metalización necesaria para la observación de las estructuras en el microscopio.

C-Bent₅₀₀

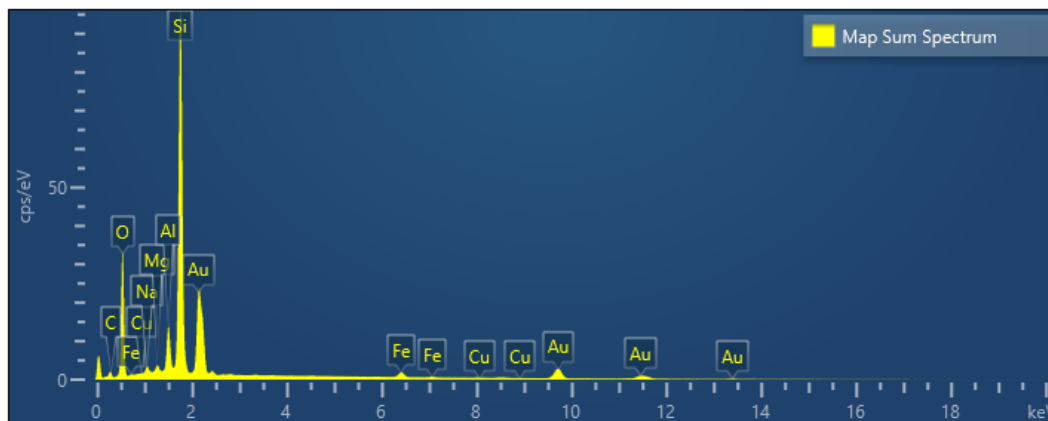


Figura AII.2: mapeo de espectro EDS C-Bent₅₀₀

Tabla AII.2: Mapeo de espectro C-Bent₅₀₀

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	63.98	0.27	65.99
Al	K series	2.22	0.02	1.36
Si	K series	15.12	0.07	8.88
Fe	K series	0.91	0.01	0.27
Na	K series	0.76	0.02	0.54
Mg	K series	0.44	0.01	0.30
C	K series	16.47	0.34	22.63
Cu	K series	0.10	0.02	0.02
Total		100.00		100.00

Bent

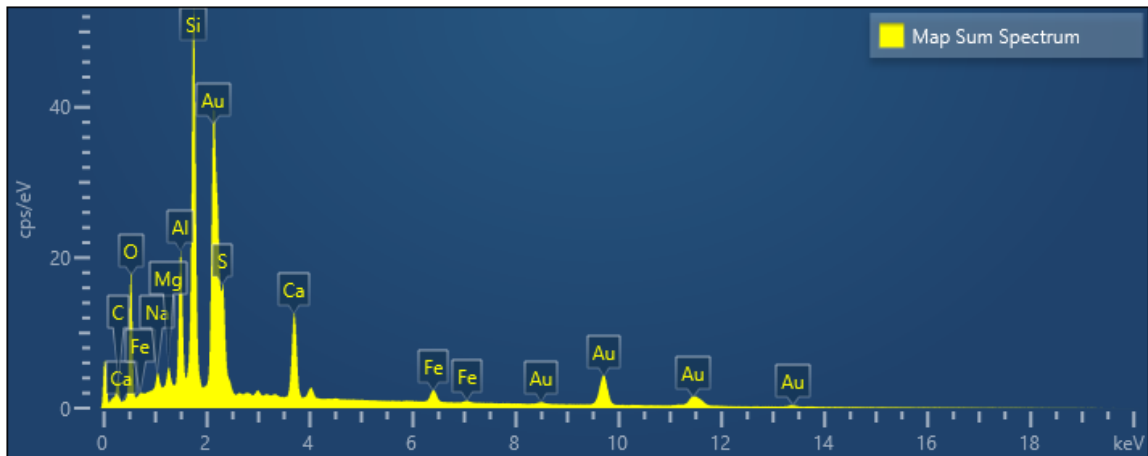


Figura AII.3: mapeo de espectro EDS Bent

Tabla A3: Mapeo de espectro Bent

Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
O	K series	50.59	0.34	50.70
Na	K series	0.92	0.03	0.64
Al	K series	3.30	0.03	1.96
Si	K series	7.92	0.06	4.52
Ca	K series	3.26	0.03	1.30
Fe	K series	1.15	0.02	0.33
Mg	K series	0.62	0.02	0.41
S	K series	3.47	0.03	1.74
C	K series	28.77	0.45	38.40
Total		100.00		100.00

Aplicación alternativa al material sintetizado C-Bent: Nanocompuesto de bentonita activada para la síntesis de Solketal a partir de glicerol en fase líquida.

En colaboración con el grupo de investigación de la Dr. Nora N. Nichio, del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, en el marco del trabajo de tesis doctoral del Ing. Federico Martín Pérez, denominada: “Valorización catalítica de derivados de la biomasa para la obtención de combustibles líquidos y aditivos”. Se planteó el desarrollo de un compuesto híbrido monolítico con la mayor carga de bentonita posible, para la aplicación del mismo en la síntesis del solketal, mediante bentonita acidificada la cual actúa como catalizadora de la reacción.

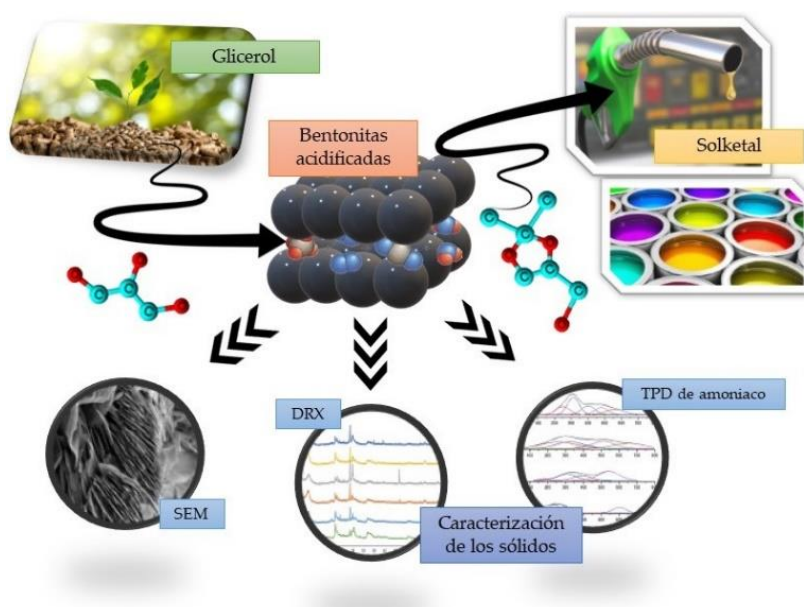


Figura. AIII1: Resumen gráfico del trabajo de tesis doctoral: *Valorización catalítica de derivados de la biomasa para la obtención de combustibles líquidos y aditivos*

*Solketal: Es un compuesto oxigenado ramificado (2,2-dimetil-1,3-dioxalan-4-il)metanol, puede ser utilizado como aditivo para combustibles para reducir la emisión de particulados, reducir la formación de gomas y aumentar el octanaje de naftas. Emulsionante en la industria farmacéutica y como solvente y plastificante en la industria de polímeros.

Como es ya descrito anteriormente, la bentonita en medio acuoso genera suspensiones coloidales muy difíciles de separar, por lo tanto, se optó por utilizar el material C-Bent, el cual contiene a la bentonita sin modificar su estructura, capacidades catalíticas y facilitando incluso el proceso de acidificación. Por lo cual se sintetizaron muestra de C-Bent con diferentes cargas de bentonita (8, 9,6 y 16 gr), ya que el objetivo era encontrar la relación óptima de bentonita que permita mayor poder de catálisis para llevar a cabo la reacción. El material elegido fue el de 16 gr de arcilla, curado a 300°C. (Cabe aclarar que este material fue probado como adsorbente en continuo, pero dado la alta carga de bentonita, la columna era poco permeable al paso del efluente.)

El mismo se caracterizó por las técnicas habituales de DRX, FTIR, BET, ATD-TG y SEM. Para luego ser modificadas por el tratamiento con ácido nítrico en el CINDECA. Para establecer una relación entre la actividad de los catalizadores y sus propiedades físico-químicas se utilizan FTIR y DRX, titulación potenciométrica, etc.

La reacción de síntesis de Solketal, se pasa a detalla en la figura AIII.2,

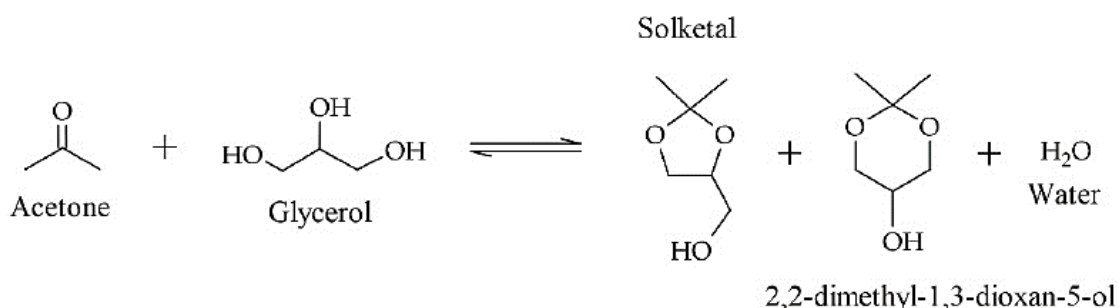


Figura AIII.2: Reacción de síntesis de Solketal.

Los resultados mostraron que, en condiciones óptimas de acidificación (90°C, 0,5 M de HNO₃ y 1 h) se alcanza una conversión del 66% de glicerol en 30 minutos de reacción, a 40°C, una relación molar acetona/glicerol de 6 y un 1,25% de catalizador con respecto a la masa del glicerol. facilitando incluso el proceso de acidificación. La actividad catalítica del material compuesto acidificado es equivalente a la actividad de la bentonita acidificada.

Este trabajo en colaboración, participo de la jornada de **Encuentros Temáticos en Y-TEC**, en el año 2020. Y también fue presentado como publicación científica, en la revista internacional Catalysts en el año 2022, bajo el título: “Activated Bentonite Nanocomposite for the Synthesis of Solketal from Glycerol in the Liquid Phase”.

Los desarrollos y resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de tesis doctoral fueron publicados y expuestos en revistas académicas internacionales y en eventos académicos, como así también permitieron presentar una patente que actualmente se encuentra bajo análisis del Instituto Nacional de la Propiedad industrial Argentina (INPI).

Trabajos publicados en revistas académicas

Legarto, C.M., Scian, A., Lombardi, M.B., 2019. Preparation and characterization of bentonite nanocomposites via sol–gel process. *SN Applied Sciences* 1, 1–7.

Legarto, M. C., Scian, A., Lombardi, M. b., 2020. Bentonite/carbon composite development for the treatment of agroindustrial effluents. *International Journal of Environment and Health* 10, 107–115. <https://doi.org/10.1504/IJENVH.2020.115804>

Legarto, M.C., Benito, D., Scian, A., Lombardi, M.B., 2021. Obtention and characterization of a hybrid nanocomposite monolith by sol–gel process. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.

Perez, F.M., **Legarto, C.**, Lombardi, M.B., Santori, G.F., Pompeo, F., Nichio, N.N., 2022. Activated Bentonite Nanocomposite for the Synthesis of Solketal from Glycerol in the Liquid Phase. *Catalysts* 12, 673. <https://doi.org/10.3390/catal12060673>

Trabajos publicados en congresos y eventos académicos

“Desarrollo de filtro para tratamiento de efluentes agroindustriales” (poster) 8th Workshop Applications of Advanced Sol-Gel and Hybrid Materials, realizado en la Fundación de Nanotecnología UNSAM, Bs. As- Argentina, September 2017.

“Preparación y caracterización de nanocomposito cerámico via proceso Sol-Gel”
(poster) 3° Simposio sobre Adsorción Adsorbentes y sus Aplicaciones (SAASA), Neuquen,
Febrero 2018.

“Retención del antiescaldante difenilamina en una columna de lecho fijo de arcilla”
(poster) 3° Simposio sobre Adsorción Adsorbentes y sus Aplicaciones (SAASA), Neuquen,
Febrero 2018.

“Preparación y caracterización de composito cerámico via proceso Sol-Gel”
(poster/exposición oral) 8° Jornada de Pasantes y Becarios del CETMIC Gonnet, Bs As- Argentina,
Diciembre 2018.

“Incorporación de bentonita en un composito monolitico. Estudio de estructura y textura.”. (poster) 4° Jornadas de Investigación Cerámica JONICER, Rosario - Santa Fe –
Argentina, Octubre 2019.

“Desarrollo de composito de Bentonita/carbón para el tratamiento de efluentes agroindustriales”. (poster) AA2019. IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental.
Florencio Varela, Argentina, Diciembre de 2019.

“Obtención y caracterización de un compuesto hibrido monolítico con carga de bentonita vía proceso Sol-Gel”. (poster). 5° Jornadas de Investigación Cerámica JONICER, La Plata- Buenos Aires – Argentina, Noviembre2022.

Patente

“Un procedimiento sol-gel para la preparación de un nanocomposito cerámico y nanocomposito cerámico obtenido por dicho procedimiento, y columna de adsorción que lo comprende útil para la remoción de contaminantes en efluentes”. Patente en análisis (INPI)
Octubre 2018.