



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

Trabajo de Tesis Doctoral:

**Remoción de pesticidas presentes en agua mediante
procesos de adsorción sobre carbón activado y sílica
funcionalizada**

Tesista: **Lic. Agustín Spaltro**

Directora: **Dra. Patricia E. Allegretti**

Codirectora: **Dra. Danila L. Ruiz**

Año: **2017**

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

Dedico este trabajo a mi abuela Ada Teresa Desclós,
a quien extraño todos los días.

Para vos Coquita!!

Y a mi mamá Laura Cygan, por haberme forjado como la persona que soy actualmente.

Agradecimientos

A mi directora, Patricia Allegretti, por su presencia incondicional, su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica siempre con confianza, afecto y amistad, fundamentales para la concreción de este trabajo. Por iniciarme en la investigación y en la docencia y abrirme las puertas del Laboratorio.

A mi co-directora, Danila Ruiz, por brindarme su conocimiento científico, su apoyo y su amistad y su ayuda siempre que la he necesitado.

A mis compañeros del CEDECOR del Grupo GEM: Jorge Furlong, Mercedes Schiavoni, Sergio Laurella, Matías Pila, Maricel Caputo y Diego Colasurdo, por la ayuda que me prestan todos los días y los muy lindos momentos en las jornadas de trabajo.

A todos los miembros que forman el CEDECOR: Alicia Cánepa, Agustín Ponzinibbio, Pedro Colinas, Rodolfo Bravo, Leandro Sasiambarrena, Omar Guaymas, Leonardo Riafrecha, Leticia Méndez, Leticia Lafuente, Darío Vargas, Agustín Rojas, Lucía Garritano Zendri y Stefanía Mateos por su compañerismo y buena onda.

A la Dra. Laura Villata, por su ayuda al prestarme espectrofotómetro.

Al Dr. Juan García Rodríguez y la Dra. Silvia Alvarez Torrellas de la Universidad Complutense de Madrid, por recibirme en su grupo y por el aporte de conocimientos que realizaron durante mi estadía en España.

A la Dra. Sandra Simonetti, del IFISUR, por las simulaciones teóricas de adsorción y toda la ayuda en nuestra última publicación.

A Nicolás Ronco, por ser tan buen amigo y por darme una mano con los espectros de masa

A mi mamá Laura por su amor y cariño y por incentivar me en todos mis emprendimientos, como también a su pareja Mario por ser buena persona, que es lo más importante.

A mi hermano Mariano, por sus consejos y su aliento incansable. Gracias Marian!

A mi novia Virginia, quien me apoyo y alentó para continuar siempre sin decaer, cuando yo no confiaba en mí mismo, por las risas y los momentos juntos, que hacen todo más fácil. Te amo!

A Lucrecia, por su amistad incondicional, por estar en todas.

A Marisa y Cintia por los buenos momentos compartidos y los mates que me permitieron desconectar.

A Gustavo Suarez, por su apoyo profesional y siempre estar cuando necesito un consejo.

A la Universidad Nacional de La Plata. Es un orgullo estudiar y trabajar en esta Casa de Altos Estudios.

Al CONICET, por la beca otorgada y a la Facultad de Ciencias Exactas por poder contar con una dedicación exclusiva como docente investigador.

Índice General

Resumen	1
Objetivos	6
1 – Introducción	7
1.1 – La problemática de los pesticidas	8
1.2 - Clasificación de pesticidas	10
1.3 - Agroquímicos en Argentina	14
1.4 - Legislación sobre agroquímicos en Argentina	17
1.5 - Eliminación de los contaminantes	18
1.5.1 - Tratamientos fisicoquímicos	19
1.5.2 - Procesos con membranas	19
1.5.3 - Procesos de oxidación avanzada y ozonización	20
1.6 - El fenómeno de la adsorción	20
1.7 - Factores que influyen en la adsorción en fase líquida	24
1.7.1 - Naturaleza del adsorbente	25
1.7.2 - Naturaleza del adsorbato	26
1.7.3 - pH del medio	26
1.7.4 - Fuerza iónica	27
1.7.5 - Naturaleza del solvente	27
1.7.6 - Temperatura	28
1.7.7 - Competencia con otros adsorbatos	28
1.8 - Interacciones intermoleculares	28
1.9 - Equilibrios de adsorción	29
1.10 - Cinética de adsorción	34
1.11 - Modelos cinéticos de adsorción	36
1.11.1 - Modelo de pseudo-primer orden	36
1.11.2 - Modelo de pseudo-segundo orden	37
1.11.3 - Modelo de Elovich	38
1.12 - Experimentos de adsorción en discontinuo	39
1.13 - Modelado de los sistemas de adsorción discontinua	39
1.13.1 - Modelo de Langmuir	40

1.13.2 - Modelo de Freundlich	41
1.13.3 - Modelo de Redlich-Peterson	41
1.13.4 - Modelo de Sips	42
1.13.5 - Modelo de Temkin	42
1.13.6 - Modelo de Toth	43
1.13.7 - Modelo de Brunauer-Emmet-Teller	43
1.13.8 - Modelo de Dubinin-Radushkevich	44
1.13.9 - Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)	45
1.13.10 - Modelo doble de Langmuir	45
1.14 - Experimentos de adsorción en continuo	46
1.15. - Modelado curvas de rotura	49
1.15.1 - Modelo Adams-Bohart	49
1.15.2 - Modelo de Thomas	50
1.16 - Materiales adsorbentes	50
1.16.1 - Carbón Activado	52
1.16.2 - Dióxido de silicio (Sílice)	56
1.17 - Referencias bibliográficas	59
2 - Materiales y Métodos	68
2.1 – Solventes y reactivos	69
2.1.1 – Reactivos inorgánicos	69
2.1.2 – Reactivos orgánicos	69
2.1.3 - Solventes	69
2.2 – Equipamiento utilizado	70
2.3 – Síntesis de adsorbatos y adsorbentes	70
2.3.1 – Síntesis y caracterización de bentazona	70
2.3.2 – Síntesis y caracterización del ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA)	75
2.3.3 – Caracterización de imazapic	78
2.4 - Materiales utilizados como adsorbentes	79
2.4.1 - Carbón Activado Comercial	79
2.4.2 – Preparación de un carbón activado natural	80
2.4.3 - Sílica comercial	82
2.4.3.1 - Activación y funcionalización de la sílice amorfa	82
2.5 - Caracterización textural y morfológica de materiales adsorbentes	84
2.5.1 - Fisisorción de N ₂ (Método BET)	85
2.5.2 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	87

2.6 - Caracterización superficial	88
2.6.1 Espectroscopía de infrarojo por Transformada de Fourier	88
2.6.2 - Método de Titulación de Boehm	90
2.6.3 - Determinación del punto de carga cero (pH _{PCC})	91
2.6.4 - Análisis Termogravimétrico (TGA)	91
2.6.5 - Descomposición Térmica Programada (TPD)	92
2.7 - Experimentos de adsorción en discontinuo	93
2.7.1 - Cinética de Adsorción	94
2.7.2 - Isotermas de equilibrio	94
2.8 - Experimentos de adsorción en continuo	96
2.9 - Referencias bibliográficas	98
3 - Resultados y discusión	101
3.A - Caracterización de materiales carbonosos y silíceos	102
3.A.1 - Caracterización de los materiales carbonosos comerciales	103
3.A.1.1. - Caracterización textural	103
3.A.1.2 - Caracterización morfológica	108
3.A.1.3 - Caracterización de la química superficial y química	109
3.A.2 - Caracterización del carbón activado sintetizado	116
3.A.2.1 - Caracterización textural	116
3.A.2.2 - Caracterización morfológica	119
3.A.3 - Materiales adsorbentes silíceos	119
3.A.3.1 - Caracterización textural y superficial	119
3.A.4 – Conclusiones parciales	123
3.A.5 - Referencias bibliográficas	125
3.B – Bentazona	127
3.B.1 - Introducción	128
3.B.2 - Estudio estructural de la molécula de bentazona	130
3.B.3 - Adsorción de Bentazona sobre carbón activado	135
3.B.3.1 - Equilibrio de Adsorción	136
3.B.3.2 - Cinética de Adsorción	137
3.B.3.3 - Modelado de la cinética de adsorción	138
3.B.4 - Carbón Activado CAT	142
3.B.4.1 - Isoterma de equilibrio de adsorción	142
3.B.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción	144
3.B.4.3 - Efecto de la temperatura	146

3.B.4.4 - Efecto del pH	150
3.B.4.5 - Efecto de la fuerza iónica	152
3.B.5 – Carbón Activado CARBOPAL	153
3B.5.1 - Isotermas de adsorción sobre CARBOPAL	153
3B.5.2 - Modelado de la isoterma de adsorción	154
3.B.5.3 - Efecto de la temperatura	155
3.B.5.4 - Efecto del pH	156
3.B.5.5 - Efecto de la fuerza iónica	158
3.B.6 - Carbón Activado AC-Os	158
3.B.6.1 - Isoterma de equilibrio de adsorción	159
3.B.7 - Equilibrios de adsorción en lecho fijo	159
3.B.8 - Estudios computacionales	160
3.B.9 - Comparación con otros materiales carbonosos	163
3.B.10 - Adsorción sobre sílica y sílica funcionalizada	163
3.B.11 – Conclusiones parciales	165
3.B.12 - Referencias bibliográficas	166
3.C – MCPA	171
3.C.1 - Introducción	172
3.C.2 - Análisis estructural de la molécula de MCPA	174
3.C.3 - Adsorción de MCPA sobre carbón activado	176
3.C.3.1 - Equilibrio de Adsorción	176
3.C.3.2 - Cinética de Adsorción	177
3.C.3.3 - Modelado de la cinética de adsorción	178
3.C.4 - Carbón Activado CAT	181
3.C.4.1 - Isoterma de equilibrio de adsorción	181
3.C.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción	183
3.C.4.3 - Efecto de la temperatura	185
3.C.4.4 - Efecto del pH	187
3.C.4.5 - Efecto de la fuerza iónica	187
3.C.5 - Carbón Activado CARBOPAL	188
3.C.5.1 - Isotermas de adsorción sobre CARBOPAL	188
3.C.5.2 - Modelado de la isoterma de adsorción	189
3.C.5.3 - Efecto de la temperatura	191
3.C.5.4 - Efecto del pH	192
3.C.6 - Carbón Activado AC-Os	193
3.C.7 - Adsorción en lecho fijo	194

3.C.8 – Adsorción sobre sílica y sílica funcionalizada	195
3.C.9 – Comparación con otros adsorbentes de literatura	196
3.C.10 – Conclusiones parciales	197
3.C.11 - Referencias bibliográficas	198
3.D – Imazapic	202
3.D.1 - Introducción	203
3.D.2 - Estudio estructural de la molécula de Imazapic	203
3.D.3 - Adsorción de Imazapic sobre carbón activado	205
3.D.3.1 - Cinética de Adsorción	205
3.D.3.2 - Modelado de la cinética de adsorción	206
3.D.3.3 – Modelado de la isoterma de adsorción	208
3.D.4 - Carbón Activado CAT	210
3.D.4.1 - Isoterma de equilibrio de adsorción	210
3.D.4.2 - Efecto de la temperatura	212
3.D.4.3 - Efecto del pH	213
3.D.4.4 – Modelado de la isoterma de adsorción	214
3.D.5 - Carbón Activado CARBOPAL	216
3.D.5.1 - Isotermas de adsorción sobre CARBOPAL	216
3.D.5.2 - Efecto de la temperatura	216
3.D.5.3 - Efecto del pH	217
3.D.5.4 - Efecto de la fuerza iónica	218
3.D.5.5 – Modelado de la isoterma de adsorción	219
3.D.6 - Carbón Activado natural AC-Os	220
3.D.7 – Adsorción sobre sílica y sílica funcionalizada	221
3.D.8 – Conclusiones parciales	222
3.D.9 - Referencias bibliográficas	224
4- Conclusiones Generales	225
5- Producción científica	230

Índice de figuras

Capítulo 1. Introducción

Figura 1: Representación de las rutas seguidas por los agroquímicos	13
Figura 2: Energía potencial en función de la distancia: a) fisisorción; b) fisisorción de una molécula disociada; c) fisisorción y quimisorción.	23
Figura 3: Ingreso de un sustrato a un adsorbente según el tamaño.	25
Figura 4: Clasificación de las isotermas según IUPAC	30
Figura 5: Clasificación de isotermas según Giles y colaboradores.	32
Figura 6: Ciclos de histéresis de los sólidos.	34
Figura 7: Etapas de la cinética de adsorción.	36
Figura 8: Esquema utilizado para realizar el proceso de adsorción continua.	47
Figura 9: Curva de rotura teórico para un proceso de adsorción ideal.	47
Figura 10: Zona de transferencia de masa y de saturación $C=C_r$	48
Figura 11: Representación de los tipos de poros de un sólido, según su tamaño.	51
Figura 12: Representación de la superficie del carbón activado con los principales grupos funcionales.	54
Figura 13: Representación de la superficie de dióxido de silicio.	57

Capítulo 2. Materiales y Métodos

Figura 1: Ruta sintética para obtener el plaguicida bentazona	71
Figura 2: TLC del producto resultante de la síntesis de Bentazona	72
Figura 3: Cromatograma y espectro de masa de la Bentazona	73
Figura 4: Posibles fragmentaciones de la Bentazona	74
Figura 5: Esquema de síntesis del plaguicida MCPA	75
Figura 6: Espectro de ^1H -RMN del MCPA	76
Figura 7: Espectro de ^{13}C -RMN del MCPA	77
Figura 8: Espectro de masa de la molécula de MCPA	78
Figura 9: Fragmentaciones de la molécula de MCPA	78
Figura 10: Estructura química del plaguicida imazapic	79
Figura 11: Reactor utilizado en la síntesis de carbón activado.	81
Figura 12: Sistema utilizado para el tratamiento térmico al carbón activado: 1) reactor donde se coloca el carbón; 2) horno; 3) regulador de temperatura del horno; 4) regulador de caudal de gas.	82
Figura 13: Estructura general de reactivos organosilánicos.	83

Figura 14: Reacción de funcionalización de la sílice.	83
Figura 15: Etapas de la fisisorción de N ₂ en un sólido, con el aumento de la presión.	85
Figura 16: Grupos superficiales determinados mediante TPD.	93
Figura 17: Equipo utilizado para experimentos en discontinuo.	96
Figura 18: Lecho fijo armado. 1) Entrada de solución de plaguicida; 2) Pulmón intermedio; 3) Lecho fijo con carbón activado; 4) Salida solución plaguicida.	97
Figura 19: Sistema utilizado para la adsorción en continuo con lecho fijo. 1) Tanques con solución de plaguicidas; 2) Bomba peristáltica; 3) Malla para sostener los lechos; 4) Lecho fijo; 5) Recolectores de residuos.	97

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.A- Caracterización de los materiales carbonosos y silíceos

Figura 1: Isoterma de adsorción de N ₂ del carbono CARBOPAL y CAT.	104
Figura 2: Distribución de tamaño de poro en CAT.	107
Figura 3: Distribución de tamaño de poro en CARBOPAL.	107
Figura 4: Imágenes SEM del carbono CAT.	108
Figura 5: Imágenes SEM del carbono CARBOPAL.	109
Figura 6: Espectro infrarrojo del carbón CAT.	109
Figura 7: Espectro infrarrojo del carbón CARBOPAL.	110
Figura 8: Termograma del carbón CAT.	111
Figura 9: Termograma del carbón activado CARBOPAL.	112
Figura 10: Determinación del pH _{PCC} .	114
Figura 11: Perfil TPD de CAT (negro) y CARBOPAL (gris).	115
Figura 12: Isoterma de adsorción de N ₂ del AC-Os.	116
Figura 13: Espectro infrarrojo de la muestra del carbón AC-Os.	117
Figura 14: Descomposición térmica programada para el carbón sintetizado a partir de carozos de aceitunas.	118
Figura 15: Imágenes SEM del carbono AC-Os.	119
Figura 16: Isoterma de adsorción de N ₂ de sílica amorfa.	120
Figura 17: Isoterma de adsorción de sílica-NH ₂ y sílica-SH.	121
Figura 18: Espectro infrarrojo de la sílice y la sílice modificada.	122
Figura 19: Estructura propuesta para la sílica funcionalizada.	123

3. B - Bentazona

Figura 1: Equilibrio ácido-base de la bentazona.	130
--	-----

Figura 2: Estabilización del anión de bentazona.	130
Figura 3: Equilibrio tautomérico y desprotonación ácido-base de la bentazona.	131
Figura 4: Equilibrio tautomérico sultama-sultima.	131
Figura 5: Espectro de masa de la bentazona.	132
Figura 6: Diagrama de especiación teórico de la bentazona.	135
Figura 7: Espectro de absorción UV-visible de la bentazona.	136
Figura 8: Cinética de adsorción de bentazona sobre CAT y CARBOPAL.	138
Figura 9: Linealización cinética de pseudo primer orden.	139
Figura 10: Linealización cinética de pseudo segundo orden.	139
Figura 11: Linealización cinética del modelo de Elovich.	140
Figura 12: Isoterma de adsorción de bentazona sobre CAT a temperatura Ambiente.	142
Figura 13: Interacciones bentazona-carbón activado.	143
Figura 14: Modelado de la adsorción de bentazona sobre CAT.	144
Figura 15: Efecto de la temperatura sobre la adsorción de bentazona en CAT.	147
Figura 16: Representación del proceso de adsorción general.	149
Figura 17: Isotermas de bentazona a diferentes pH.	150
Figura 18: Efecto del pH sobre la adsorción de la bentazona en CAT.	151
Figura 19: Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción.	152
Figura 20: Isoterma de adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.	153
Figura 21: Aplicación de los diferentes modelos a la isoterma de adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.	154
Figura 22: Isotermas de adsorción de bentazona en CARBOPAL a diferentes pH.	156
Figura 23: Efecto del pH sobre la adsorción de bentazona en CARBOPAL.	157
Figura 24: Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.	158
Figura 25: Isoterma de adsorción de bentazona sobre AC-Os.	159
Figura 26: Curva de adsorción continuo de bentazona sobre CAT y CARBOPAL.	160
Figura 27: Geometrías de la bentazona sobre el carbón activado tipo grafeno.	162
Figura 28: Isoterma de adsorción de bentazona sobre sílica y sílica-NH ₂ .	164

3.C - MCPA

Figura 1: Herbicidas de la familia de los fenoxiácidos.	173
Figura 2: Equilibrio ácido – base del MCPA.	174
Figura 3: Espectro de absorción UV-VIS en fase acuosa de MCPA.	175

Figura 4: Diagrama teórico de especiación para el MCPA.	176
Figura 5: Cinética de adsorción de MCPA sobre CAT y CARBOPAL.	177
Figura 6: Linealización cinética de pseudo primer orden.	178
Figura 7: Linealización cinética de pseudo segundo orden.	179
Figura 8: Linealización cinética según modelo de Elovich.	179
Figura 9: Isoterma de equilibrio de adsorción de MCPA sobre CAT.	181
Figura 10: Interacciones MCPA-carbón activado.	183
Figura 11: Modelado de las isothermas de adsorción para MCPA sobre CAT.	184
Figura 12: Efecto de la temperatura sobre la adsorción de MCPA en CAT.	186
Figura 13: Efecto del pH en la adsorción de MCPA sobre CAT.	187
Figura 14: Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de MCPA en CAT.	188
Figura 15: Isoterma de adsorción de MCPA sobre CARBOPAL.	189
Figura 16: Modelado de la isoterma de adsorción del MCPA sobre CAT.	190
Figura 17: Efecto de la temperatura en la adsorción de MCPA sobre CARBOPAL.	191
Figura 18: Efecto del pH sobre la adsorción de MCPA sobre CARBOPAL.	192
Figura 19: Efecto del pH sobre la adsorción de MCPA.	193
Figura 20: Adsorción de MCPA sobre carbón activado natural AC-Os.	193
Figura 21: Curva de rotura de la adsorción en continuo de MCPA sobre CAT y CARBOPAL.	195
Figura 22: Isothermas de adsorción de MCPA sobre sílica amorfa y sobre sílica funcionalizada.	196

3.D - Imazapic

Figura 1: Estructuras de algunas imidazolinonas.	202
Figura 2: Equilibrios ácido-base del imazapic.	203
Figura 3: Espectro UV-visible del imazapic.	204
Figura 4: Cinética de adsorción del imazapic sobre CAT y CARBOPAL.	205
Figura 5: Linearización del modelo de pseudo segundo orden.	206
Figura 6: Linearización del modelo de pseudo segundo orden.	206
Figura 7: Linearización del modelo de Elovich.	207
Figura 8: Modelado de la isoterma de adsorción del MCPA sobre CAT.	209
Figura 9: Isoterma de adsorción de imazapic sobre CAT.	211
Figura 10: Posibles interacciones entre el imazapic y un adsorbente carbonoso.	212
Figura 11: Efecto de la temperatura sobre la adsorción de imazapic en CAT.	212
Figura 12: Isothermas de adsorción a diferentes pH del imazapic sobre CAT.	213

Figura 13: Efecto del pH en la adsorción de imazapic sobre CAT.	214
Figura 14: Modelado de la isoterma de adsorción de imazapic sobre CAT.	215
Figura 15: Isotherma de adsorción de equilibrio de imazapic sobre CARBOPAL.	216
Figura 16: Efecto de la temperatura sobre la adsorción de imazapic sobre CARBOPAL.	217
Figura 17: Efecto del pH en la adsorción de imazapic sobre CARBOPAL.	218
Figura 18: Adsorción de imazapic sobre CARBOPAL a diferentes valores de pH.	218
Figura 19: Modelado de la isoterma de adsorción del MCPA sobre CARBOPAL.	219
Figura 20: Isotherma de adsorción de imazapic sobre AC-Os.	221
Figura 21: Isothermas de adsorción de imazapic sobre sílica desnuda y aminofuncionalizada.	222

Índice de tablas

Capítulo 1 - Introducción.

Tabla 1: Clasificación de plaguicidas según la OMS.	11
Tabla 2: Clasificación de plaguicidas según la vida media.	12
Tabla 3: Clasificación de plaguicidas según su estructura química.	12
Tabla 4: Principales diferencias entre la fisisorción y la quimisorción	24

Capítulo 2 - Materiales y métodos.

Tabla 1: Frecuencias de vibración de los grupos funcionales más relevantes expresadas como número de onda.	89
Tabla 2: Determinación de grupos funcionales propuesto por Rivin.	90

Capítulo 3- Resultados y discusión

3.A - Caracterización de materiales carbonosos y silíceos.

Tabla 1: Propiedades texturales de los carbones activados comerciales.	105
Tabla 2: Concentraciones de grupos funcionales mediante Boehm.	113
Tabla 3: Punto de carga cero para los carbones activados.	115
Tabla 4: Propiedades texturales del adsorbente AC-Os.	117
Tabla 5: Propiedades texturales de los adsorbentes utilizados.	121

3.B - Bentazona

Tabla 1: Entalpías de tautomerización.	133
Tabla 2: Valores calculados de ΔH de estabilización.	133
Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas de la bentazona.	134
Tabla 4: Parámetros cinéticos de adsorción sobre CAT y CARBOPAL.	140
Tabla 5: Desviación estandar normalizada para los modelos cinéticos sobre CAT y CARBOPAL.	141
Tabla 6: Parámetros para los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados.	145
Tabla 7: Fracción de adsorbente CAT ocupada por la bentazona.	146
Tabla 8: Parámetros termodinámicos calculados.	148
Tabla 9: Parámetros para los diferentes modelos y coeficientes de correlación.	155
Tabla 10: Fracción ocupada por la bentazona sobre el CARBOPAL.	155
Tabla 11. Parámetros termodinámicos para la adsorción sobre CARBOPAL.	155
Tabla 12. Energías de adsorción para la forma neutra y para la forma ionizada de la bentazona en carbón activado.	163

RESUMEN

Dado que el objetivo general de este trabajo es la remediación de aguas contaminadas, se tomó como modelo a la bentazona y sobre ella se llevaron cabo la variación de todos los parámetros (temperatura, fuerza iónica, pH, adsorbente) a fin de realizar un estudio exhaustivo de la adsorción. Es necesario aclarar que los adsorbentes elegidos para llevar a cabo las mencionadas variaciones fueron CAT y CARBOPAL.

Los materiales carbonosos utilizados en este trabajo (CAT, CARBOPAL y el carbón natural sintetizados a partir del carozo de la aceituna verde) no han sido estudiados previamente como adsorbentes de los pesticidas considerados en en el mismo. Por otro lado, la sílica funcionalizada, tanto con grupos amino como tioles, nunca fue utilizada como adsorbente de pesticidas en general.

Para el caso del MCPA e imazapic se variaron algunos de los parámetros mencionados, pero dado que el objetivo del trabajo a largo plazo es la remediación de aguas superficiales contaminadas con pesticidas y otros contaminantes emergentes, se emularon las condiciones naturales de pH, temperatura y fuerza iónica, realizando las medidas correspondientes en esas condiciones.

En primer lugar se caracterizaron los diferentes adsorbentes a utilizar, tanto los comerciales como los sintetizados a través de isotermas de adsorción del nitrógeno, de métodos espectrocópicos, por titulación de grupos funcionales, análisis termogravimétrico y descomposición térmica programada. Las isotermas BET de los carbones activados comerciales CAT y CARBOPAL muestran que corresponden al *tipo I* o *tipo Langmuir*, propia de materiales microporosos, y *tipo IV*, propia de materiales mesoporosos y microporos grandes respectivamente. El ciclo de histéresis en estas curvas se puede clasificar dentro del tipo H₄ propio de rendijas laminares para el carbón CAT, y de forma de hendidura y H₃, para el carbón CARBOPAL. Los análisis mediante FT-IR y TPD demostraron que, si bien son de naturaleza semejante, el carbono CAT no contiene grupos ácidos en su mayoría (carboxilo, fenoles, lactonas), mientras que el CARBOPAL presenta un carácter ácido. Esta condición pudo ser confirmada mediante el método de titulación de grupos funcionales de Boehm y la medida del punto de carga cero.

Por otro lado, se sintetizó un carbón activado a partir del carozo de aceituna, el que presenta una isoterma marcadamente tipo I, siendo su grado de microporosidad menos elevado que el del carbono CAT. Su carácter ácido es esperable considerando el método de síntesis utilizado, siendo analizado mediante espectroscopia infrarroja y descomposición térmica programada.

En el caso de la sílica comercial, se observó que su superficie es menos rugosa que en el caso de los carbones comerciales y sus poros son más grandes. La isoterma de adsorción es muy similar a una isoterma *tipo IV*, con un ciclo de histéresis tipo H_1 , característico de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, con una distribución de tamaño de poro estrecha.

Se llevó a cabo una reacción de derivatización de la sílica comercial de forma tal de adicionar grupos amino en su superficie. La comprobación del éxito de la misma se llevó a cabo por FT-IR.

Posteriormente se realizó el estudio de la adsorción de tres pesticidas seleccionados: Bentazona (3- isopropil- 1H-2,1,3 benzotiadiazina -4-(3H) ona -2,2 dióxido), MCPA (Sal sódica del ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético) y del imazapic (Acido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo- 1H-imidazol-2-il]-5-metil-3-piridin carboxílico) sobre los mencionados adsorbentes (CAT, CARBOPAL, el carbón activado sintetizado a partir del carozo de la aceituna, sílica comercial y sílica derivatizada).

1- Bentazona

La cinética de adsorción de bentazona sobre los materiales carbonosos se puede describir mediante el modelo de pseudo-segundo orden, confirmando que los mesoporos actúan como poros de transporte hacia los poros de menor tamaño.

El proceso de adsorción se desarrollaría en dos etapas:

✓ una inicial en la que la bentazona se adsorbe rápidamente debido a la mayor disponibilidad y accesibilidad de los sitios de adsorción, ya que éstos están situados en la superficie externa del material, produciéndose enlaces de tipo físico.

✓ una posterior, más lenta, en la que se produce la difusión del compuesto a los centros menos accesibles del carbón para ambos adsorbentes. Esta segunda etapa implica la formación de uniones de carácter químico, más fuertes, requiriéndose un mayor tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio, que, en este caso fue cinéticamente muy rápido.

Las isothermas de adsorción sobre los materiales carbonosos comerciales se ajustan al tipo S, indicando adsorción competitiva entre el adsorbato y las moléculas de agua.

Por otro lado, al variar el pH se observó que un aumento del mismo se ve traducido en una disminución de la cantidad de bentazona adsorbida, debido que a pH más elevado, la superficie de los carbones se encuentra cargada negativamente originando fuerzas de repulsión entre los aniones en solución (adsorbente y adsorbato).

La capacidad de adsorción de la bentazona disminuye con el aumento de la temperatura, tratándose entonces de un proceso exotérmico.

La fuerza iónica también afecta al proceso de adsorción, disminuyendo la capacidad de remoción de los materiales carbonosos, probablemente debido a que un aumento en la concentración salina generaría un impedimento para provocar las interacciones adsorbato-adsorbente.

De este pesticida en particular se llevaron a cabo estudios computacionales que permitieron comprender mejor de qué manera el pH afecta al proceso de adsorción indicando que el equilibrio disminuye con el aumento del pH inicial de la solución, en concordancia con los datos experimentales.

Por lo tanto, podemos inferir, de acuerdo a los resultados obtenidos, que los materiales carbonosos CAT y CARBOPAL son adsorbentes muy poderosos, con alta superficie activa, efectivos para la eliminación por adsorción de la bentazona. En tanto, el material natural AC-Os no presenta las mismas capacidades, aunque comparado con otros adsorbentes que se encuentran en literatura puede ser muy útil en la eliminación de contaminantes con mayor carácter básico.

Los experimentos de adsorción sobre sílica amorfa y sílice funcionalizada con grupos tioles y amino mostraron que su capacidad de adsorción para este pesticida es menor que la de los carbones. La sílica derivatizada con grupos amino presenta un leve incremento de la capacidad de adsorción con respecto a la sílica desnuda, mientras que la funcionalizada con grupos tiol muestra una marcada disminución. Estos resultados pueden ser consecuencia de las menores interacciones que se generan entre adsorbato-adsorbente, junto a las características hidrofílicas de los materiales silíceos, razón por la cual la bentazona (que claramente se encuentra en menor concentración) compite por los sitios activos del material con el agua.

2- MCPA

La cinética de adsorción del MCPA sobre ambos materiales carbonosos se puede describir mediante el modelo de pseudo-segundo orden, confirmando que los mesoporos actúan como poros de transporte hacia los poros de menor tamaño, que es el lugar físico donde ocurre la adsorción.

La influencia del pH en el proceso de adsorción es significativa, dado que, sobre los dos materiales carbonosos analizados, la cantidad de MCPA removida disminuye considerablemente con el aumento de pH, lo que implicaría que están en juego fuerzas de carácter iónico, que se verían afectadas por la variación de cargas sustrato-adsorbente.

La capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura, tratándose de un proceso exotérmico sobre ambos materiales.

La fuerza iónica afecta al proceso de adsorción, disminuyendo la capacidad de remoción del mencionado pesticida sobre ambos materiales carbonosos.

La capacidad de adsorción del CAT es muy superior a la del CARBOPAL para este sustrato, debido principalmente al menor tamaño que presenta la molécula de MCPA si se la compara con la de la bentazona. La capacidad de adsorción del carbón sintetizado a partir del carozo de aceituna es menor a la de CAT y CARBOPAL. La capacidad de adsorción de la sílica y de la sílica derivatizada es menor a la de los carbones, aunque la adsorción de este pesticida sobre la sílica derivatizada con grupos amino es mayor a la de la sílica desnuda, siendo mucho menor en el caso de la sílica derivatizada con grupos tiol.

3- Imazapic

La isoterma de equilibrio del imazapic sobre CAT y CARBOPAL indica que el mismo se adsorbe en una cantidad menor en comparación con a los otros dos pesticidas analizados.

El cambio de temperatura provoca un descenso en la capacidad de adsorción de imazapic sobre CAT y CARBOPAL, lo que demuestra que la adsorción es exotérmica, al igual que la de los otros pesticidas estudiados.

Por otro lado, las isotermas de adsorción mostraron un descenso en la capacidad de retener el pesticida sobre CAT y sobre CARBOPAL al aumentar el pH, lo que permite suponer que las fuerzas de interacción que se generan son de origen iónico. En este caso, el impedimento estérico, ya sea debido a la orientación de la molécula o a su tamaño, podría limitar la difusión de la misma en los poros más internos del adsorbente,

lo que explicaría el mayor tiempo para alcanzar el equilibrio al compararlo con el MCPA en las mismas condiciones de trabajo.

El aumento de la fuerza iónica mostró un descenso en la capacidad de adsorción para CAT y CARBOPAL. Se puede suponer que el imazapic se encuentra cargado positivamente al pH de trabajo. Un aumento en la concentración salina, generaría una capa de electrolitos que impediría interaccionar a los iones del soluto con la superficie del material adsorbente, con una consecuente disminución de la capacidad de adsorción.

El modelo que mejor se adapta a la cinética sobre CAT y sobre CARBOPAL, es el de pseudo segundo orden, existiendo una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo para ambos adsorbentes. Este hecho confirma la cinética de adsorción más rápida en los mesoporos, pudiendo ser considerados como poros de transporte, que favorecen el mecanismo de difusión hacia los poros de menor tamaño. El hecho de que el proceso de adsorción sea tan rápido es una consecuencia de la elevada mesoporosidad de los carbones utilizados.

Para ambos sistemas de adsorción (CAT y CARBOPAL) se aplicaron los modelos de adsorción teóricos explicados en la Introducción y según la clasificación de Giles esta isoterma se adapta al modelo tipo L. Como en los casos anteriores, el mejor ajuste se obtiene con el modelo de Langmuir.

En el caso de la isoterma de adsorción utilizando como adsorbente el carbón sintetizado a partir del carozo de la aceituna, no se puede apreciar la formación de un plateau de saturación, aunque se la puede caracterizar según Giles, como una isoterma tipo L1-tipo Langmuir. El carbón sintetizado a partir del carozo de la aceituna presenta menor poder adsorbente que los comerciales utilizados.

La sílica desnuda muestra una menor capacidad de adsorción para el imazapic que los carbones utilizados. La sílica derivatizada con grupos amino muestra menor capacidad de adsorción para este pesticida que los carbones utilizados, pero mayor capacidad de adsorción que la sílica desnuda, probablemente debido a los grupos ácidos presentes en la molécula. Por otro lado, la sílica derivatizada con grupos tiol muestra mayor capacidad de adsorción que la sílica desnuda, debido probablemente a la presencia de una amina secundaria de carácter básico.

Objetivos

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

Los objetivos específicos son:

- Síntesis de adsorbentes nuevos que permitan mejorar la eliminación de pesticidas presentes en fase acuosa, a partir de productos naturales de desecho o mediante reacciones de derivatización.
- Estudio de la adsorción de tres pesticidas seleccionados: Bentazona, MCPA e Imazapic en fase acuosa mediante el empleo de distintos adsorbentes.
- Análisis de variables externas relacionadas con el proceso de adsorción discontinuo (concentración, pH, fuerza iónica, temperatura).
- Estudio de la remoción de estos pesticidas mediante adsorción en continuo.
- Obtener correlaciones que permitan la predicción de la capacidad de adsorción de los adsorbentes utilizados.

1 - Introducción



1.1 - La problemática de los pesticidas

Desde mediados del siglo XX se ha generado una creciente preocupación por el cuidado del medio ambiente, lo que ha llevado, por un lado, al establecimiento de normas en referencia a los contaminantes específicos y por el otro, a la generación de una mayor conciencia en los actos cotidianos.

Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, industria, medicina, etc. han sido vertidas al medio ambiente de manera inadecuada generando una serie de problemas altamente perjudiciales hacia todo el entorno. Junto al tema de la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales, se suma la creciente escasez de este recurso no renovable debido al cambio climático y la creciente desertización que está sufriendo el planeta a causa de la deforestación desmedida.

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

Podemos diferenciar dos grandes tipos de contaminación ambiental por plaguicidas:

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

ii) contaminación continua, en concentraciones menores, debido a las aplicaciones periódicas de plaguicidas en los propios cultivos.

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

Por otro lado, algunas sustancias muestran una elevada persistencia en el medioambiente debido a su lenta biodegradabilidad, lo que hace que puedan encontrarse residuos mucho tiempo después de aplicado el producto.

La presencia de plaguicidas en aguas subterráneas es una consecuencia de su utilización como productos fitosanitarios en la agricultura. Aunque los datos sobre contenidos de plaguicidas en aguas son todavía escasos, quizás debido a la gran dificultad para la identificación y cuantificación de estos compuestos y de sus productos de degradación, existen evidencias que indican que la cantidad de plaguicidas en el medioambiente está aumentando en los últimos años.

La agresión química afecta a todas las personas, directa o indirectamente, debido a los residuos de plaguicidas en los alimentos, en el agua potable y a la exposición directa por aplicación, provocando daños en la salud a corto plazo, tanto agudos como crónicos, así como enfermedades que se generan luego de años de exposición con los plaguicidas. Los trabajadores del campo son los más expuestos y los que más posibilidades tienen de sufrir estas enfermedades. Estudios epidemiológicos e investigaciones de laboratorio confirman el vínculo entre pesticidas (como glifosato, endosulfan, MCPA, 2,4-D, dicamba, bromoxinil, entre otros) y daños en la salud [3].

El control de plaguicidas ha cobrado mayor relevancia para la sociedad debido al mayor conocimiento de los potenciales peligros asociados a su uso. En este sentido, la legislación ambiental mundial establece límites máximos permitidos de residuos de plaguicidas en aguas y alimentos cada vez más estrictos.

La diferente composición química de cada uno de ellos hace que la detección sea difícil, ya que no existen procedimientos universales de análisis, debiendo adaptarse los mismos para cada caso particular, dependiendo del tipo de plaguicida y muestra a analizar. Además, se encuentran al nivel de trazas, generalmente dentro de una matriz compleja, por lo que los efectos interferentes suelen ser problemáticos.

Desde otro punto de vista, se reconoce que la aplicación de productos químicos para fomentar la agroindustria, así como la protección y salud animal tienen grandes beneficios para la sociedad, pero conllevan a importantes perjuicios.

Durante y después de la aplicación de pesticidas, una cantidad sustancial de ellos termina en el suelo, en las aguas superficiales y en el aire. En relación a su potencialidad

toxicológica, se debe tener en cuenta la lipofilicidad y la volatilidad. La lipofilicidad representa el balance entre la afinidad de un compuesto por la fase acuosa y la fase lipídica, se evalúa usando el coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) donde el octanol es un subrogado de los tejidos grasos de la biota o de la materia orgánica del suelo/sedimento. De este modo, el K_{ow} es un indicador del potencial toxicológico que tiene un compuesto para adsorberse a suelos y sedimentos y a los tejidos grasos de los organismos vivos. La volatilidad se mide a través de la constante de Henry, un valor alto de esta constante indica que un plaguicida tiene un potencial elevado para volatilizarse desde el suelo a la atmósfera.

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

Para que un plaguicida alcance un amplio uso en la práctica agrícola, debe reunir determinadas condiciones básicas, de las que se puede mencionar:

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

1.2 - Clasificación de los pesticidas

Los pesticidas pueden ser clasificados según sus características, tales como toxicidad aguda, vida media, estructura química y uso [4].

En relación a su utilidad, los pesticidas se clasifican como insecticidas, herbicidas, acaricidas (que se utiliza para eliminar la presencia de ácaros o pequeños arácnidos), fungicidas, etc. Es decir, existe una amplia gama de sustancias químicas capaces de eliminar a un gran espectro de los seres vivos del ecosistema.

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

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

Se denomina **DL₅₀** (Dosis Letal 50%) a la dosis de una sustancia que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba. Los valores de la DL₅₀ son usados como un indicador general de la toxicidad aguda de una sustancia. Se expresa en mg de sustancia tóxica por kg de peso del animal. Algunas de las características de los pesticidas de acuerdo a esta clasificación toxicológica, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Clasificación de plaguicidas según la OMS.

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

Desde el punto de vista de su vida media, se clasifican en

- ✓ **permanentes,**
- ✓ **persistentes,**
- ✓ **moderadamente persistentes**
- ✓ **no persistentes**

Alguna de las características de los pesticidas de acuerdo a esta clasificación, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Clasificación de plaguicidas según la vida media.

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

De acuerdo a su estructura química, se pueden clasificar en organofosforados, organoclorados, carbamatos, etc y compuestos inorgánicos. La Tabla 3 muestra esta posible clasificación.

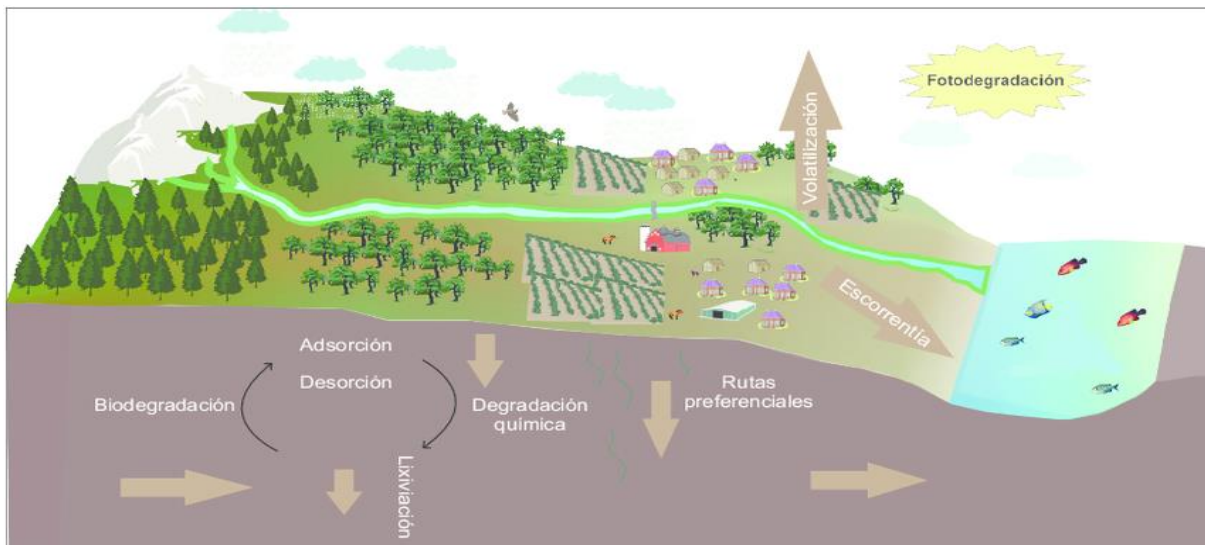
Tabla 3: Clasificación de plaguicidas según su estructura química.

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

Una vez aplicado el pesticida, su destino en el medioambiente depende de varios factores, estando gobernado principalmente por los procesos de retención, de transporte y de degradación, así como por su interacción con los materiales químicos que componen el suelo [5].

La Figura 1 representa las posibles rutas que pueden seguir los pesticidas en el medioambiente, aunque no son las únicas.

Figura 1: Representación de las rutas seguida por los agroquímicos.



Los residuos de los plaguicidas pueden alcanzar las fuentes de agua, ya sea por la aplicación directa sobre las mismas, como por la percolación entre las partículas del suelo llegando luego a las napas. Asimismo, los plaguicidas pueden quedar adheridos al suelo durante muchos años antes de ser removidos. Que un proceso predomine sobre otro va a depender de las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas y de las características del suelo donde se ha aplicado.

Una vez que ingresa al suelo, el plaguicida se reparte en las fases sólida, líquida y gaseosa. En la fase líquida está disponible para ser transformado o degradado química, física o microbiológicamente a otros compuestos; o como se mencionó, para ser transportado por el agua hacia zonas más profundas y finalmente llegar al agua subterránea.

En la fase sólida es retenido con diferente fuerza en lugares de enlace de los coloides orgánicos (materia orgánica) e inorgánicos (arcillas) del suelo. En esta situación, los plaguicidas pueden migrar transportados por el agua, en un proceso conocido como erosión hídrica, o transportados por el aire, proceso conocido como erosión eólica. En la fase gaseosa, es incorporado a la atmósfera cuando se volatiliza desde el suelo o desde el agua que se encuentra en el suelo.

1.3 - Agroquímicos en Argentina

La expansión que la agricultura ha experimentado en los últimos años en nuestro país se puede resumir en dos factores claves: el incremento en la superficie cultivada y la incorporación de nuevas tecnologías. La superficie total de la Argentina es de 278 millones de hectáreas, de las cuales 142 millones están bajo pasturas o praderas permanentes, 34 millones bajo cultivos anuales y un millón de hectáreas bajo cultivos perennes [Definición de Zonas Agroecológicas correspondiente a los principales cultivos en la Argentina (Res. Senasa N°350/99)], regándose aproximadamente cerca de 1,6 millones de hectáreas [6].

El modelo de producción agrícola en la Argentina, conducido por las empresas de biotecnología internacionales, ha generado un aumento del 858% en la cantidad de agrotóxicos utilizados por año, lo que ocasiona un impresionante impacto ecológico y sanitario en la región. Este aumento del consumo de agrotóxicos no se explica en el incremento de la superficie cultivada: entre 1990 y 2010 el área cultivada por cereales y oleaginosas pasó de 20 a 30 millones de hectárea, es decir que creció un 50%, lo que no puede explicar el aumento de 858% en el consumo total de agrotóxicos (la utilización en cultivos frutihortícolas y regionales como vid, tabaco y azúcar, explican menos del 15% del consumo total) [7].

Los plaguicidas se han convertido en la herramienta más utilizada por los productores para contrarrestar el ataque de insectos y enfermedades, pero el problema de la utilización de estas sustancias químicas lo constituye el impacto sobre los seres humanos expuestos directa o indirectamente a la acción de estos tóxicos. A su vez los plaguicidas contaminan a los alimentos tornándolos de consumo riesgoso para la población. Por ejemplo, en la producción de yerba mate en Misiones se utilizan dosis crecientes de herbicidas y en la pampa húmeda año a año se incrementa la utilización de herbicidas como glifosato, 2,4-D y endosulfan.

En 2007, luego de detectar contaminación con pesticidas organoclorados en el Embalse La Florida, San Luis, se estudió el efecto sobre dos especies de aves que se alimentan de peces y una especie omnívora, hallando concentraciones detectables de los pesticidas ensayados, siendo mayor en el caso de la especie omnívora [8].

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

En nuestro país, dentro de las actividades agrícolas, se pasó de un volumen de agrotóxicos de entre 20 y 40 millones de litros por año, a principios de la década del 90, a

más de 281 millones de litros por año según los datos publicados por la propia cámara empresarial de empresas fabricantes y productoras de agrotóxicos (CASAFE - Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes) en el año 2013. Para el año 2016, el consumo de agroquímicos y fertilizantes creció 47,1%, en donde se adquirieron 3.623.000 de toneladas frente a las 2.463.000 del mismo período de 2015. [9, 10].

El glifosato es el agrotóxico más utilizado en Argentina agrupando el 64 % del total de las ventas. Se aplicaron 200 millones de kg.l^{-1} de glifosato en la última campaña agraria. La mayor aplicación de plaguicidas se relaciona con la fuerte presión ejercida por los consumidores para adquirir hortalizas “limpias”, en donde visualmente las mismas estén libres de manchas.

A nivel mundial, Argentina se encuentra en el tercer lugar del ranking de utilización de agroquímicos, después de Estados Unidos y Brasil [11]. Teniendo en cuenta los litros utilizados con relación a la población total (41 millones de habitantes según censo 2010), la de las provincias sometidas al agronegocio y la de la población directamente expuesta a los agrotóxicos, Argentina lidera el ranking de litros por habitantes. Los agroquímicos más utilizados son glifosato, 2,4-D, atrazina, diclosulam, cletodim, azoxistrobina, clorpirifós, rynaxypyr, haloxifop y flubendiamida. La mayoría de estos son cancerígenos y extremadamente tóxicos, capaces de producir enfermedades a corto y largo plazo [12]. Algunos productos prohibidos fueron retirados del mercado en Alemania pero se venden en Argentina. Uno de los casos emblemáticos es el de los insecticidas imidacloprid y el fipronil, producidos por la empresa BAYER, que se aplican en las semillas y se infiltran más tarde en el néctar y el polen durante la floración, reduciendo la actividad mitocondrial en abejas [13]. La resistencia recreada en insectos y plantas silvestres determina no sólo un mayor volumen de aplicaciones, sino la utilización de productos cada vez más tóxicos.

Los plaguicidas se aplican con mochilas terrestres, con aplicadores autopropulsados y con aviones. Las aplicaciones con mochilas ponen en contacto permanente con el tóxico a quien los aplica o se encuentre en las inmediaciones. En las aplicaciones aéreas, especialmente en los días ventosos, el tóxico toma contacto con una gran cantidad de ambientes, bienes naturales y personas. Se estima que en nuestro país se utilizan, en promedio, alrededor de 40 kg.ha^{-1} de fertilizantes en cultivos de cosecha con el fin de reponer los nutrientes extraídos por la producción de soja, maíz, trigo y girasol [14].

Para disminuir costos, y debido a las resistencias generadas a partir de años de continuo uso, se suelen hacer aplicaciones de hasta cuatro productos como por ejemplo glifosato, 2,4-D, endosulfán y clorpirifós. En provincias como Entre Ríos, en donde las principales cosechas son: arroz, avena, sorgo, girasol, maíz y soja, los plaguicidas más

usados son glifosato y 2,4-D, clasificados por la OMS en el grupo III y II, respectivamente. Estos han causado innumerables problemas en la salud de los habitantes de las comunidades aledañas a las zonas de aplicación de dichos plaguicidas. Dada la falta de controles estatales se han generado situaciones donde los agrotóxicos llegan directamente a la mesa de los consumidores finales, es decir, todos nosotros.

Entre los años 2011-2013, el 63% de los controles realizados sobre frutas, verduras y hortalizas en el Mercado Central, se detectaron la presencia de residuos de agroquímicos [15], y en algunos casos, como la pera y la mandarina, los análisis positivos superaron el 90% de las muestras. Casi el 98% de las partidas de peras ofertadas entre 2011 y 2013 en el Mercado Central de Buenos Aires y sus similares de La Plata y General Pueyrredón dieron positivo en 20 variedades de insecticidas y fungicidas. Prácticamente el 93% de las muestras de apio monitoreadas en los mismos puntos evidenció restos de 16 agroquímicos. Más del 91% de las mandarinas que se comercializaron presentaron trazas de 16 pesticidas. Se encontraron sustancias prohibidas (DDT, endosulfán, metilazinfos y metamidofos) y otras no autorizadas por el SENASA (diazinon, aldicarb, acrinatrina y hexaconazole) así como agroquímicos como aldicarb y carbofurán en productos en los que no deberían aplicarse ningún agroquímico, como es el caso de la frutilla [16].

Estudios realizados en nuestra Facultad por el Espacio Multidisciplinario de Interacción Socio Ambiental (EMISA) (entre noviembre de 2014 y abril de 2015) evidenciaron la presencia de agrotóxicos en el 83% de los cítricos (naranjas y mandarinas) y zanahorias y en el 78% de los pimientos y el 70% de las verduras de hoja verde (lechuga y acelga) [17]. En la actualidad se utilizan una serie de plaguicidas extremadamente tóxicos con capacidad de producir daños en la salud tanto de nivel agudo como crónico, que generan enfermedades que aparecen luego de años del contacto con el plaguicida.

Los monocultivos y la aplicación continua de las mismas formulaciones de plaguicidas pueden llevar a la generación de resistencia en los organismos que pretenden controlar. De esta manera los productores, en ausencia de un plan estratégico, suelen incrementar tanto la cantidad como las dosis de aplicación. Un caso documentado es el de glifosato donde de una sola aplicación de 3 litros por Ha, llevada a cabo a fines de los años '90, se pasó a mediados de la década del 2000 a más de 3 aplicaciones de 12 litros por Ha y por año [18]. A nivel mundial, unos 130 millones de hectáreas (10% de la agricultura mundial) están bajo siembra directa. En la Argentina, el porcentaje de siembra directa sobre el área cultivada es del 90%.

La expansión de las áreas bajo cultivo ha avanzado sobre áreas de monte, parque y selva. Los sectores que viven y desarrollan sus tareas en las cercanías de las aplicaciones

de agroquímicos aparecen como los más vulnerables, por lo que, el control de plaguicidas ha cobrado una mayor importancia para la sociedad.

En Argentina, el INTA emplea programas de monitoreo para la detección de plaguicidas que resultan de gran utilidad a la hora de tomar decisiones al promover sistemas productivos con mínimo riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Los mismos se basan en índices que estiman el potencial de lixiviación y el riesgo para impactar en el agua subterránea [19]. Esto facilita la identificación de áreas de una cuenca/establecimiento/lote con mayor riesgo de contaminación del agua subterránea respecto del uso de un plaguicida en particular y el establecimiento de un orden jerárquico de peligrosidad de los plaguicidas de uso vigente en dicha área. Analizando las graves consecuencias que conlleva la contaminación del agua en la actualidad, y siendo los plaguicidas una de las principales fuentes de contaminación de la misma, es importante dar propuestas sobre cómo remover este tipo de sustancias presentes en el agua, líquido esencial para la vida.

1.4 - Legislación sobre agroquímicos en Argentina

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

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

La competencia sobre el establecimiento de normas para el uso de los agrotóxicos es compartida por el Estado Nacional, las provincias y los municipios, aunque las únicas regulaciones que existen son sólo a nivel provincial y municipal. Si bien Argentina incorporó en su orden jurídico el Convenio de Biodiversidad Biológica, no ha ratificado los protocolos subsiguientes que establecen especificaciones normativas. La competencia para el registro, autorización y comercialización de los agrotóxicos tanto en la agricultura como en los domicilios particulares pertenece al Estado Nacional, que la ejerce a través de dos

organismos: Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA) y Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT).

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

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

Aunque las legislaciones provinciales prohíben las aplicaciones de plaguicidas a distancias menores que los 500-1500m de distancia de donde habitan las comunidades, el problema es más amplio. En principio porque nada se dice de las viviendas aisladas que persisten en las áreas rurales y que pueden ser alcanzadas por el plaguicida, y, por otro lado, el viento puede arrastrar las partículas tóxicas mucho más allá del lugar de aplicación.

Los habitantes de comunidades aledañas a campos fumigados han mostrado la aparición de problemas agudos como manchas en la piel, problemas respiratorios, mareos, así como enfermedades crónicas (alteraciones en el sistema endócrino, en el aparato respiratorio y en el reproductor) [20].

1.5 - Eliminación de los contaminantes

La División de Población de las Naciones Unidas ha calculado que, en 2050, la población mundial será de 9700 millones de personas, un 30% más que en 2017, y que la gran mayoría de este crecimiento se producirá en los países en desarrollo. De acuerdo con las previsiones de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), el 80% del aumento de la producción de alimentos necesario para hacer frente a este crecimiento demográfico en los países en desarrollo se obtendrá gracias al mayor rendimiento de los cultivos y al aumento de las cosechas anuales en el mismo suelo. Por lo tanto, el 20% del crecimiento de la producción de alimentos provendrá de la expansión de las tierras de cultivo. Los plaguicidas se continuarán utilizando porque permiten evitar pérdidas importantes de las cosechas. Sin embargo, sus efectos sobre las personas y el medio ambiente son una preocupación permanente. El uso de plaguicidas en la producción de alimentos, tanto para el consumo local como para la exportación, debe

cumplir con las prácticas agrícolas correctas con independencia de la situación económica del país.

Debido a la gran cantidad de recursos hídricos contaminados con plaguicidas y otras sustancias de origen antrópico y ante todas las situaciones planteadas, han surgido diversas metodologías para el tratamiento avanzado del agua, que se generan día a día y que permiten el cuidado de la población mundial y también del medioambiente. De todas maneras, el tiempo entre que se generan estas nuevas metodologías y su aplicación en las zonas afectadas suele ser tan extenso que los contaminantes se acumulan lentamente. Las principales tecnologías y tratamientos convencionales capaces de eliminar estas sustancias incluyen: degradación aeróbica, precipitación-coagulación [21], electrólisis [22], ozonificación [23] y filtración con nanomembranas [24]. Los tratamientos de aguas residuales que emplean métodos convencionales no son, en general, adecuados para la eliminación de agrotóxicos, ya que muchos de ellos persisten sin alteración alguna aún en los efluentes de las plantas depuradoras.

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

1.5.1 - Tratamientos fisicoquímicos

Dentro de los mismos se encuentran ciertos procesos tradicionales de tratamientos de aguas como la coagulación [25], fotodegradación catalítica [26] y ozonificación [27]. Estos procesos suelen generar subproductos de los agroquímicos y modificaciones en la molécula original que pueden llegar a ser tanto o más contaminantes.

1.5.2 - Procesos con membranas

En la eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales pueden utilizarse diversos tipos de procesos que emplean membranas, tales como microfiltración [28], ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis [29,30]. Algunas de estas técnicas, sin embargo, no son completamente útiles en la eliminación de contaminantes, dado que las membranas utilizadas tienen una capacidad de retención limitada.

1.5.3 - Procesos de oxidación avanzada y ozonización

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

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

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

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

1.6 - El fenómeno de la adsorción

La adsorción es una de las técnicas más eficientes, prometedoras y ampliamente utilizada en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Es una técnica de gran importancia tecnológica, siendo los adsorbentes utilizados también para otros fines (desecantes, catalizadores o soportes de catalizadores, separación de gases, protección respiratoria) [31].

En 1881 Kayser introdujo el término adsorción para connotar la condensación de gases sobre superficies libres para diferenciarla de la absorción gaseosa donde las moléculas de gas penetran dentro del sólido. En 1909 McBain utilizó el término sorción para abarcar tres procesos: adsorción sobre las superficies, absorción dentro del sólido y condensación

capilar que ocurre en el interior de los poros. Pero en general la palabra adsorción se emplea indistintamente para la condensación capilar o para la adsorción en superficies [32].

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

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

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

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

En la adsorción se ponen en juego fuerzas intermoleculares entre el adsorbtivo presente en la solución y el adsorbente. A medida que una molécula se aproxima a la superficie sólida, se establece un equilibrio entre las fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas. Las fuerzas de dispersión, responsables de la condensación de los gases y la no-idealidad de los mismos, son las que se establecen entre adsorbato-adsorbente. Estas interacciones no dependen de la naturaleza polar del adsorbente o adsorbtivo y por lo tanto se consideran no específicas debido a las fluctuaciones en la densidad electrónica, lo que induce en las moléculas vecinas la dispersión de la nube electrónica, dada por la ecuación 1:

$$E_D(r) = -\frac{C}{r^m} \quad [1]$$

donde C es una constante relacionada con la polarizabilidad del adsorbente y del adsorativo y m una constante empírica. La repulsión de corto alcance es el resultado de la interpenetración de la nube electrónica, y se expresa mediante la ecuación 2:

$$E_R(r) = \frac{B}{r^n} \quad [2]$$

donde B y n son constantes empíricas. Para muchos propósitos, se considera que el potencial de Lennard-Jones es un punto de partida satisfactorio para establecer estas interacciones en la fase fluida y sobre la superficie del sólido. Por lo que la energía potencial total se expresa mediante la ecuación 3:

$$E_{DR}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad [3]$$

A partir de esta fórmula se puede generar un diagrama de energía potencial vs distancia intermolecular. Si bien estas interacciones se pueden aplicar a los sistemas gas-sólido y líquido-sólido, estas últimas son más complejas dado que se establecen fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato, adsorbato-adsorbato y solvente-adsorbato. Así, las características del solvente influyen en el proceso favoreciendo a la adsorción en el caso que el adsorbato no tenga afinidad con el solvente. La presencia de dos componentes en el caso de la adsorción en fase líquida implica la competencia entre el soluto y el solvente por los sitios activos de los adsorbentes, lo que ocasiona que no existan zonas vacías en la superficie del sólido, siendo el proceso cinéticamente más lento y más complejo [33,34].

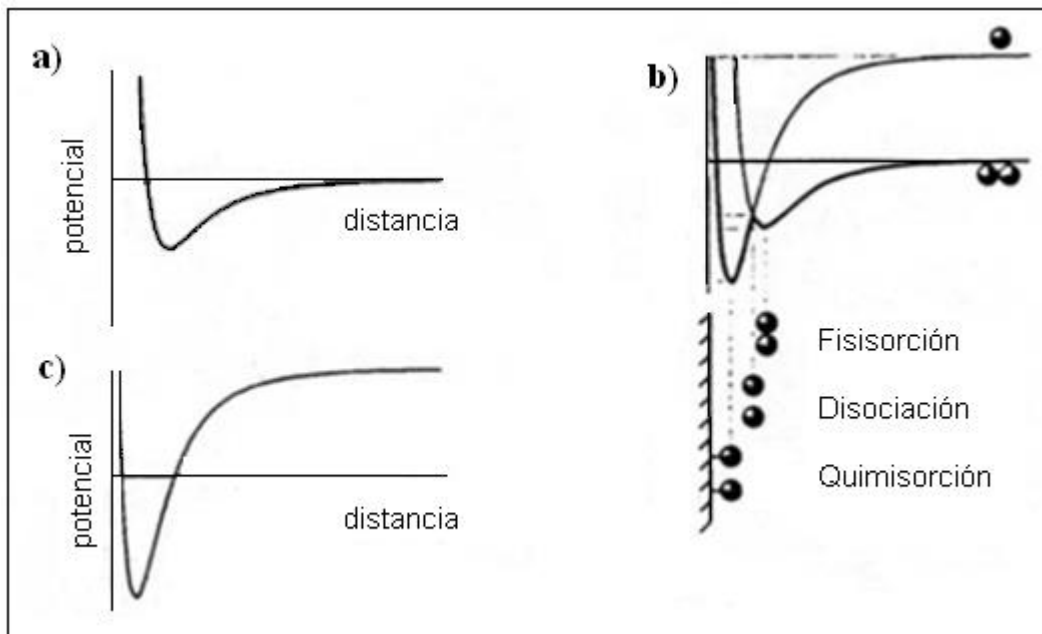
Dado que las fuerzas que operan durante el proceso de adsorción pueden tener diversos orígenes, se pueden diferenciar dos tipos de adsorciones: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción):

- **Fisisorción:** predominan las interacciones del tipo físicas, gobernadas por potenciales de interacción y fuerzas del tipo de van der Waals. Es un proceso reversible, donde la entalpía de adsorción es inferior a 80 kJ.mol⁻¹, con interacciones adsorbato-adsorbente no específicas. En este tipo de adsorción, el adsorbato no modifica la estructura para adsorberse. Existe la posibilidad de formar mono o multicapas sobre el material, dependiendo de la afinidad del soluto sobre el mismo, y el tipo de interacciones que presenten las moléculas de soluto entre sí. Son las mismas fuerzas que ocasionan la condensación de los gases y la desviación del comportamiento ideal de los mismos.

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

La Figura 2 muestra los diagramas de energía potencial vs distancia que se dan en los procesos físicos y químicos.

Figura 2: Energía potencial en función de la distancia: a) fisisorción; b) fisisorción de una molécula disociada; c) fisisorción y quimisorción.



Uno de los aspectos que más diferencia a estos dos tipos interacciones entre adsorbato y adsorbente es que la transformación química de una especie quimisorbida requiere una energía de activación elevada, que no es necesaria en la fisisorción, por lo que ésta última suele ocurrir a temperaturas menores. En todos los casos se establece con rapidez un equilibrio de adsorción que es reversible.

La Tabla 4 resume algunas de las características más importantes para estos dos tipos de adsorción.

Tabla 4: Principales diferencias entre la fisisorción y la quimisorción.

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

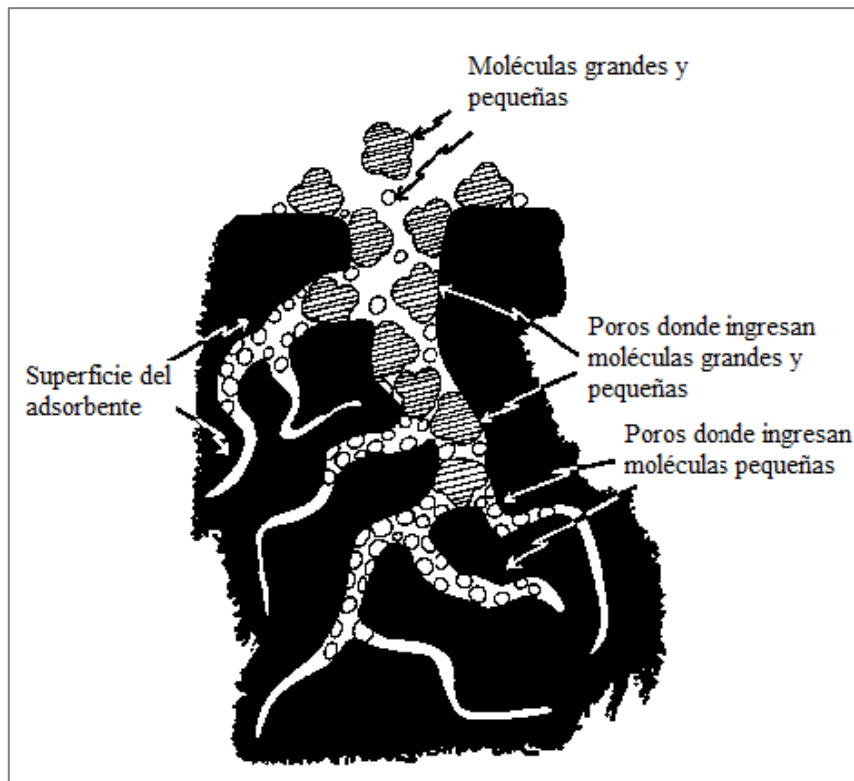
Existen otros tipos de adsorciones, que podrían considerarse intermedias, que no puede ubicarse en una u otra categoría [35]. En condiciones favorables, ambos procesos ocurren de forma simultánea o alternativa, pero la fisisorción es generalmente el mecanismo preponderante.

1.7 - Factores que influyen en la adsorción en fase líquida

La cantidad de soluto que pueda acomodar un determinado sólido dependerá de la accesibilidad de las moléculas orgánicas a la superficie del adsorbente siendo el tamaño molecular un factor clave en el proceso de adsorción. Así, bajo condiciones experimentales apropiadas, moléculas de bajo peso molecular pueden acceder a los microporos (diámetro < 2nm), la materia orgánica natural puede ingresar a los mesoporos (2-50nm), mientras que las macromoléculas o algunas bacterias sólo pueden tener acceso a macroporos (diámetro > 50nm) [36].

La Figura 3 es una representación del ingreso de las moléculas a una partícula de un material adsorbente.

Figura 3: Ingreso de un sustrato a un adsorbente según el tamaño.



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

1.7.1 - Naturaleza del adsorbente

La capacidad de adsorción de un adsorbente está determinada por:

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

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

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

- ✓ en primer lugar, al disminuir el tamaño de los poros aumenta la fuerza de interacción durante la adsorción, debido a que los puntos de contacto entre el adsorbato y la superficie del adsorbente aumentan y el potencial de adsorción entre las paredes

opuestas de los poros empiezan a solaparse una vez que el tamaño del microporo es menor que aproximadamente el doble del diámetro del adsorbato.

- ✓ en segundo lugar, la exclusión de tamaño limita la adsorción de contaminantes de determinada forma y tamaño si los poros son demasiado pequeños. En sistemas acuosos, la exclusión de tamaño se observa cuando la anchura de poro es menor que aproximadamente 1,7 veces la dimensión del adsorbato [37].

1.7.2 - Naturaleza del adsorbato

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

1.7.3 - pH del medio

El pH de la solución es uno de los factores que más afectan al proceso de adsorción de compuestos orgánicos debido a que controla las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. Además, el pH también influye en la disociación de los compuestos en la solución a través de su pK_a . La importancia del pH está relacionada con la fuerte adsorción de los iones hidronio e hidroxilo, que compiten con los solutos por los sitios activos. A su vez, el pH influye directamente en la carga neta superficial de los distintos materiales y en el grado de disociación de los adsorbatos, modificando y controlando las interacciones electrostáticas entre ambos.

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

El efecto del pH no sigue una tendencia que se pueda determinar únicamente conociendo la estructura del soluto y sus propiedades químicas. Un aumento o disminución de pH puede aumentar o disminuir la capacidad de adsorción sobre un material. Existen estudios donde ambas consecuencias se han podido comprobar [38-42].

1.7.4 - Fuerza iónica

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

Cuando la interacción electrostática entre la superficie y el adsorbato es repulsiva, un aumento de la fuerza iónica aumentará la capacidad de adsorción. Mientras que, por el contrario, cuando la interacción es atractiva, o la concentración superficial es suficientemente baja, un aumento de la fuerza iónica disminuirá la adsorción.

No existe una única explicación para determinar el efecto que produce la concentración salina en un determinado sistema adsorbato-adsorbente. Pero cabe mencionar dos de ellos el denominado *salting out* y el de apantallamiento.

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

El efecto de apantallamiento se puede dar con el aumento de la concentración salina, disminuyendo de ese modo las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato [43].

1.7.5 - Naturaleza del solvente

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

- ✓ Estructura química: influye tanto en la solubilidad como en las interacciones soluto-adsorbente.
- ✓ Tensión superficial: influye en el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido.
- ✓ Poder disolvente: Existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción del soluto y su solubilidad en el medio [44].

1.7.6 - Temperatura

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

Un aumento de la temperatura conduce a un aumento de la energía libre de Gibbs, generando así un aumento en la energía de las interacciones adsorbato-adsorbente, lo que facilita la difusión de las moléculas de adsorbato. Por lo tanto, las mismas tendrían facilidad para cruzar la capa límite externa y los poros internos de las partículas del adsorbente [43], disminuyendo la capacidad de adsorción, con algunas excepciones [45,46].

1.7.7 - Competencia con otros adsorbatos

La presencia de otros solutos influye en la velocidad de adsorción [47]. Estos compuestos pueden favorecer la adsorción o interferir haciendo que ésta sea más lenta o incluso bloqueando el proceso. En la mayoría de los casos afecta negativamente a la adsorción de los compuestos que se pretenden eliminar.

1.8 - Interacciones intermoleculares

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

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

El proceso sobre cualquier material adsorbente sólo tendrá lugar si la energía libre de Gibbs de adsorción (ΔG_{ads}) es menor que cero. El proceso global de adsorción puede expresarse como se expresa en la ecuación 4:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{esp} \quad [4]$$

donde ΔG_{elec} representa la contribución eléctrica a la energía libre de adsorción y puede comprender las interacciones coulómbicas y las del tipo dipolo-dipolo, mientras que ΔG_{esp} representa todas las otras interacciones que son específicas del sistema y contribuyen a ΔG_{ads} , como interacciones hidrofóbicas, fuerzas de van der Waals, etc. [48].

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

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

1.9 - Equilibrios de adsorción

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

- ✓ a presión del sistema constante (isobara de adsorción)
- ✓ a grado de adsorción constante (isostara de adsorción)
- ✓ a temperatura constante (isoterma de adsorción). Esta última representación es la más usual y la que se utiliza en éste y en la mayoría de los trabajos.

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

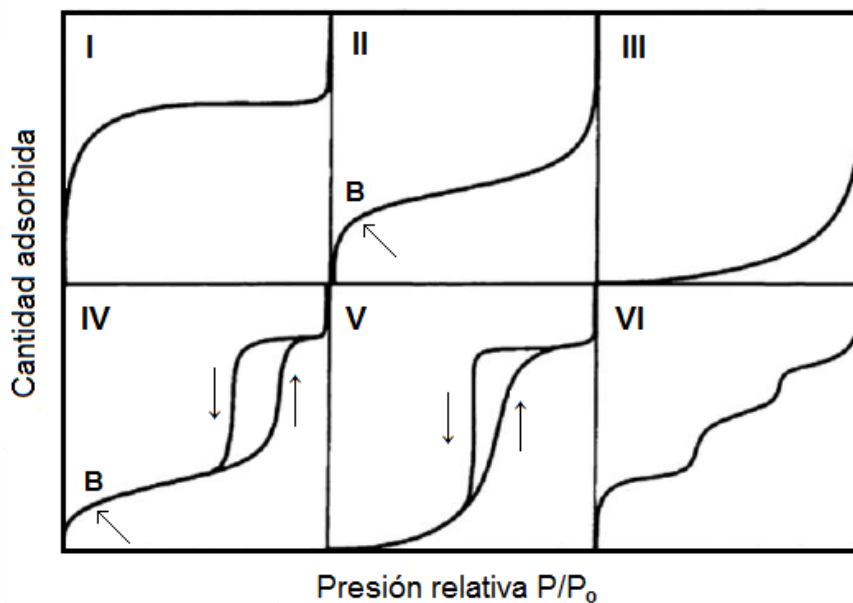
La capacidad de adsorción de un material se puede expresar a partir de la ecuación 5:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad [5]$$

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

La isoterma obtenida al graficar q_e vs C_e , puede presentar diferentes formas, dependiendo de los factores mencionados. Brunauer, Deming y Teller [49] en 1938 propusieron para la adsorción de gases una clasificación en seis tipos de isotermas. (Figura 4). Actualmente la IUPAC recomienda esta clasificación. La forma de la isoterma de adsorción permite extraer información cualitativa del proceso y de la superficie cubierta por el adsorbato.

Figura 4: Clasificación de las isotermas según IUPAC.



- ✓ **isoterma tipo I** es reversible, característica de las isotermas del tipo Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. Es propia de los sólidos microporosos con baja superficie específica, por ejemplo, ciertos carbones activados, zeolitas y determinados óxidos.
- ✓ **isoterma tipo II** es característica de una adsorción física en multicapas. El punto de inflexión determina el llenado de la monocapa superficial y el comienzo de formación de multicapas producto de interacciones adsorbato-adsorbato. Esta isoterma es característica de ciertos sólidos adsorbentes poco porosos, con meso y macroporosidad.

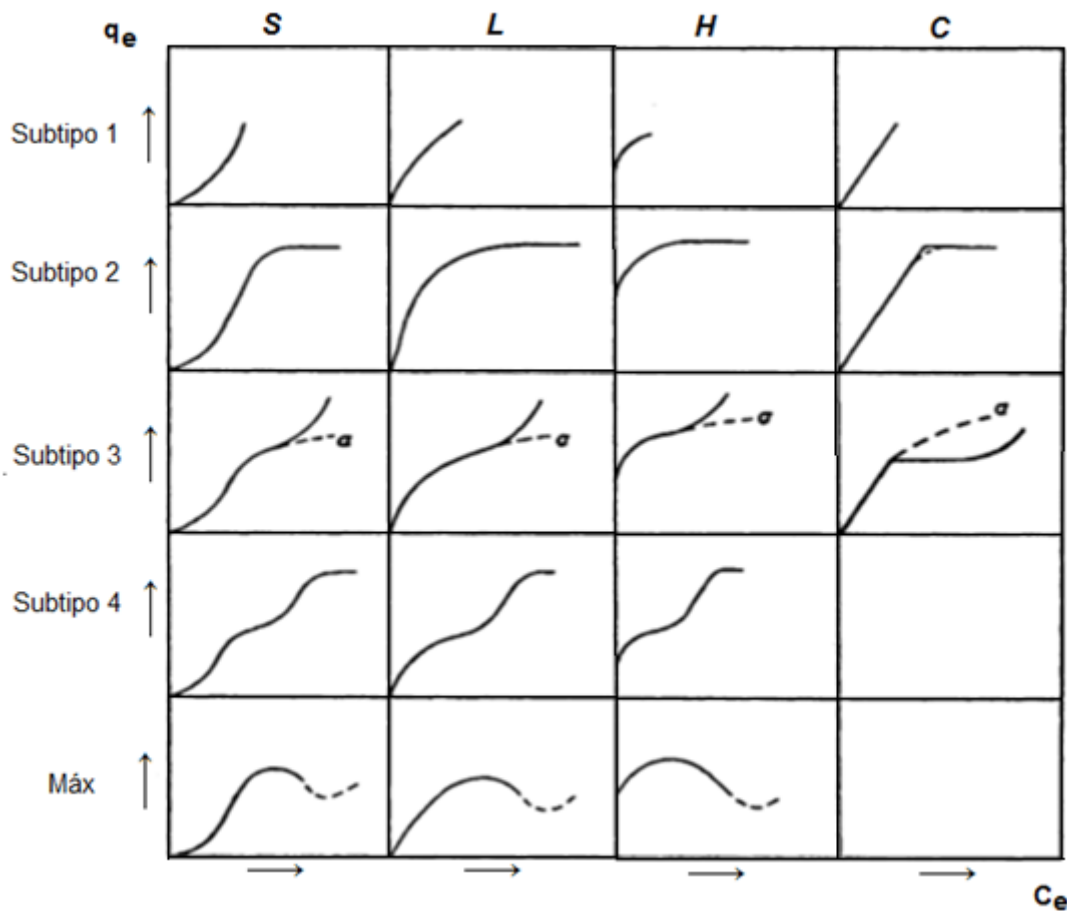
- ✓ **isoterma tipo III** también es característica de una adsorción física en multicapas, pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes. Es típica de sólidos no porosos o macroporosos.

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

- ✓ **isoterma tipo IV** es característica para determinados adsorbentes mesoporosos, presentando procesos de llenado en monocapa-multicapa.
- ✓ **isoterma tipo V** es característica en el caso que se produzcan interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente.
- ✓ **isoterma tipo VI** representa una adsorción en multicapas de forma escalonada sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida.

En general, el estudio del comportamiento del equilibrio de adsorción puede realizarse mediante la identificación de la forma y curvatura de las isothermas de adsorción y su descripción matemática [50]. Es así que Giles y colaboradores [51] establecieron una clasificación de isothermas de acuerdo con su forma y curvatura, distinguiendo cuatro tipos: C, L, H y S, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos para equilibrios en solución. La representación gráfica de los distintos tipos de isothermas se muestra en la Figura 5.

Figura 5: Clasificación de isothermas según Giles y colaboradores.



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

- ✓ **isothermas tipo S**, donde el aumento en la concentración de adsorbtivo favorece la adsorción, debido principalmente a interacciones colaterales entre moléculas sobre la superficie del material. Es característica en moléculas monofuncionales, por lo que presenta una moderada atracción intermolecular, depositándose de forma vertical sobre el sólido y compitiendo por los sitios activos con las moléculas del solvente o de otra especie adsorbida. En ocasiones, una alta concentración de sal promueve la formación de la curva S.
- ✓ **isothermas tipo L**, de Langmuir, son cóncavas con respecto al eje de las abscisas, al aumentar la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta lentamente, disminuyendo la cantidad de sitios activos en el adsorbente, resultando cada vez más difícil para el adsorbato que se acerca al adsorbente encontrar un sitio vacante disponible. Por lo tanto, el adsorbato no se orienta verticalmente como

lo hace en el caso de la isoterma tipo S, no existiendo una fuerte competencia con el solvente. Al llegar al plateau, el adsorbente no tiene la capacidad de retener más soluto, pero existe fuerte interacción adsorbato-adsorbente.

- ✓ **isotermas tipo H**, la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es muy fuerte, existiendo poco material en solución. Este es un caso especial de las isotermas tipo L, en la que el soluto tiene una afinidad tan alta que en soluciones diluidas es totalmente adsorbido. La parte inicial de la isoterma es por tanto vertical.
- ✓ **isotermas tipo C**, se observa en el caso de un sistema formado por un adsorbente muy poroso y moléculas con capacidad de ingresar en poros donde el solvente no puede hacerlo.

Dentro de estas isotermas, existen distintos subgrupos. Los subgrupos indican el grado de avance en la adsorción [52] y se disponen de acuerdo con la forma que presenten las zonas de las isotermas más alejadas del origen y la importancia que presentan los plateau y los cambios de pendiente. Si las moléculas de soluto adsorbidas en la monocapa se orientan de tal manera que la nueva superficie que presentan tiene baja atracción para otras moléculas de soluto, la curva tiene una meseta larga; si se orientan de tal manera que la nueva superficie tenga gran atracción por más soluto, la curva se eleva de forma constante y no tiene meseta.

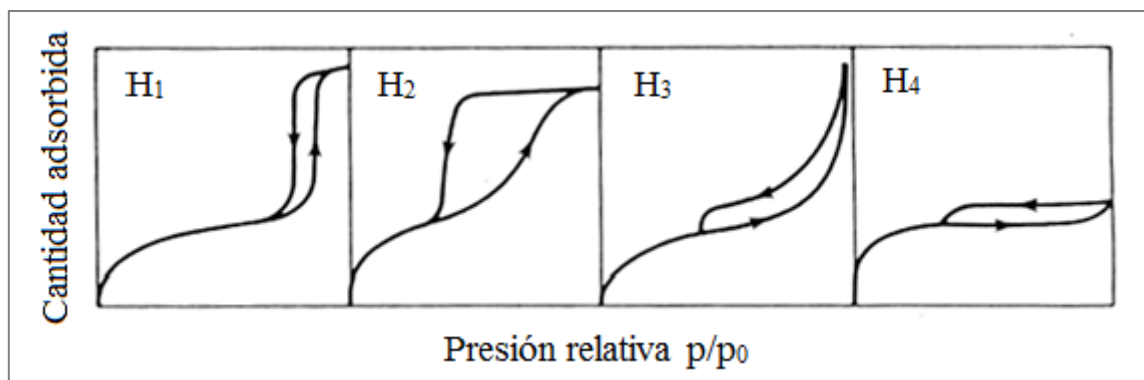
La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del subgrupo 1 representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente como consecuencia de dificultades experimentales. En el subgrupo 2 y siguientes, se puede identificar una meseta de adsorción o "punto B", que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa. En el subgrupo mx, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

A diferencia de lo que ocurre en fase gaseosa, las isotermas obtenidas a partir de adsorciones en fase acuosa pueden no ser ideales, es decir, no asimilarse totalmente a las formas presentadas. Esto es fundamental al momento del análisis de las mismas, dado que deben considerarse que existen interacciones laterales entre las moléculas

adsorbidas, y a que la solución inicial no es ideal. En fase acuosa, la adsorción se favorece cuando disminuye la afinidad del adsorbato por el disolvente y aumenta la afinidad por el adsorbente. Las isothermas tipo II a VI, donde se establece la formación de multicapas, no suelen ser usuales en fase acuosa, aunque pueden darse para ciertos sistemas [53].

Cuando se analizan las curvas de adsorción de gases sobre sólidos para su caracterización textural, empleando generalmente N_2 , los análisis muestran no sólo las curvas de adsorción que pueden tener alguna de las formas ya mencionadas, sino también las curvas de desorción. Las dos curvas juntas, forman un ciclo de histéresis del cual se puede extraer información sobre la superficie de los sólidos. En la Figura 6 se muestran los distintos ciclos de histéresis.

Figura 6: Ciclos de histéresis de los sólidos.



La IUPAC clasifica a estos ciclos de histéresis en H_1 , H_2 , H_3 y H_4 . Los ciclos tipo H_1 son característicos de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, característico de materiales con una distribución de tamaño de poro estrecha. Suelen producirse en materiales con poros geoméricamente cilíndricos. Los ciclos tipo H_2 son, en general, característicos en materiales que tienen poros tipo cuello de botella o en materiales en los que ocurre la percolación debido a efectos de interconexión en la red de poros [54], aunque también suele producirse en materiales con tamaño y forma no uniformes. Los ciclos tipo H_3 y H_4 son característicos de materiales porosos que consisten en aglomerados de partículas en forma de placas, dando lugar a rendijas en forma laminar, con una distribución de tamaño de poro no uniforme.

1.10 - Cinética de adsorción

El proceso de adsorción, como también el de desorción, depende directamente del tiempo y el equilibrio que se establece tiene características dinámicas. La cinética de un

proceso de adsorción se puede definir como la velocidad del sistema adsorbato-adsorbente para alcanzar el equilibrio de adsorción.

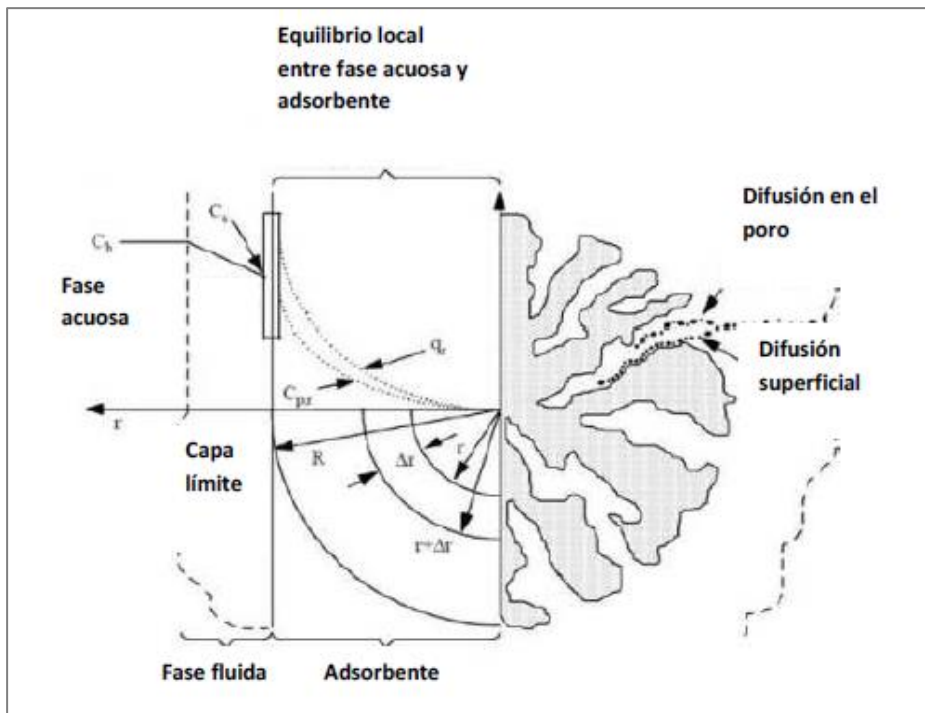
Debido al carácter superficial de la adsorción, los adsorbentes utilizados en la práctica son sólidos porosos que poseen un elevado desarrollo superficial. Este hecho motiva que en el proceso global de adsorción intervengan diversas etapas además de la adsorción superficial propiamente dicha. En un proceso de adsorción de un soluto disuelto en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas consecutivas:

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

Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, de hecho se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en solución. En estas condiciones, el transporte externo y/o la difusión intraparticular serán los factores limitantes que condicionarán la velocidad global del proceso de adsorción.

La Figura 7 es un ejemplo de los principales mecanismos de transferencia de solutos que se efectúan durante el proceso de adsorción [55].

Figura 7: Etapas de la cinética de adsorción.



1.11 - Modelos cinéticos

Para explicar la cinética, existen diversos modelos teóricos. Si bien los denominados modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden son los que se han utilizado en la mayoría de los estudios cinéticos de adsorción [56-60], existen varios modelos que explican este fenómeno en fase sólida. Entre estos modelos se encuentran las ecuaciones de orden cero, de orden fraccionario y de Elovich [61]. Para este trabajo, se utilizarán los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, y el modelo de Elovich, que no consideran los factores externos que afectan a la capacidad de adsorción, sino únicamente los procesos difusionales.

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

1.11.1 - Modelo de pseudo-primer orden

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

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

donde k_1 (min^{-1}) es la velocidad de pseudo-primer orden, q_e y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente. La ecuación 6 se puede integrar aplicando condiciones de contorno, desde $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$, obteniendo la ecuación 7:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [7]$$

Esta expresión, a su vez, se puede transformar en su forma lineal (ecuación 8) para el análisis cinético de los datos obtenidos.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [8]$$

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

1.11.2 - Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química. La ecuación 9 representa matemáticamente este fenómeno:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [9]$$

Esta ecuación se puede integrar con las mismas condiciones de contorno que en el caso del sistema de pseudo-primer orden, obteniendo la ecuación 10:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad [10]$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden de adsorción ($\text{mg}^{-1}\cdot\text{g}$). La expresión anterior se puede reordenar para obtener una forma lineal, expresada en la ecuación 11:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [11]$$

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

Una adecuada aplicación del modelo de pseudo-segundo orden sería indicativo de la ocurrencia de quimisorción [62–64]. A partir de este modelo es posible estimar la adsorción inicial, α (mg.min.g⁻¹) como se expresa en la ecuación 12:

$$\alpha = k_2 \cdot q_e^2 \quad [12]$$

El tiempo de adsorción media $t_{1/2}$ (minutos) se puede calcular como el tiempo en que se alcanza la mitad de la capacidad de adsorción máxima, tal como se indica en la ecuación 13:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad [13]$$

1.11.3 - Modelo de Elovich

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

Este modelo de adsorción presenta una baja velocidad de desorción y puede ser irreversible, la velocidad de retención disminuye con el tiempo de operación debido a un incremento en la cobertura de la monocapa. La ecuación de Elovich, propuesta por Roginsky y Zeldowitsch, se ha aplicado para describir este tipo de adsorción química. La ecuación de Elovich asume que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos [65] y por lo tanto exhiben diferentes energías de activación para la quimisorción. Teng y Hsieh [66] proponen que la constante α está relacionada con la tasa de quimisorción y β está relacionado con la cobertura de la superficie. La ecuación 14 representa este modelo de quimisorción.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad [14]$$

La integración de esta expresión, considerando las mismas condiciones de contorno que en los casos anteriores, permite obtener la ecuación 15:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha B) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad [15]$$

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

1.12 - Experimentos de adsorción en discontinuo

Estos experimentos son los más comunes para el estudio de adsorción ya sea de compuestos orgánicos, como inorgánicos o metales [67-69].

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

1.13 - Modelado de los sistemas de adsorción discontinua

Casi la totalidad de las ecuaciones de modelado de las isotermas de adsorción que actualmente se utilizan para poder describir el proceso superficial, están basadas en sistemas constituidos por fases gas-sólido. Los procesos en solución presentan la desventaja de que el solvente actúa como competidor del adsorbato. No obstante este hecho, se utilizan todas las ecuaciones derivadas de la adsorción en fase gaseosa reemplazando la presión por concentración y modificando los parámetros y las unidades correspondientes. Se han desarrollado variados modelos matemáticos que permiten describir el equilibrio del sistema de adsorción, siendo los más utilizados los modelos de Langmuir (1918) [70,71], Freundlich (1926) [72], Dubinin-Radushkevich [73], Brunauer-Emmet-Teller (BET) [74], Redlich-Peterson [75], Sips [76], Guggenheim – Anderson - De Boer [77], Toth [78] y Temkin [79].

1.13.1 - Modelo de Langmuir

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

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

Siendo el primer modelo que intentó explicar el proceso de adsorción, es ampliamente reconocido y utilizado, aunque claro está que no todos los sistemas se adaptan a este marco teórico. La isoterma de Langmuir presenta una dependencia hiperbólica dada por la ecuación 16:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [16]$$

En donde q_m es la capacidad máxima de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y K_L es la constante de Langmuir, relacionada directamente con la afinidad y la fuerza con la que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido. Se pueden obtener varias formas linealizadas de este modelo de adsorción, siendo una de ellas representada en la ecuación 17:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [17]$$

A partir de esta forma linealizada, se puede obtener la capacidad de adsorción máxima desde la pendiente de la recta obtenida y constante de equilibrio K_L a partir de la ordenada al origen. El modelo de adsorción de Langmuir ocurre frecuentemente en diversos sistemas

para moléculas orgánicas en diferentes materiales adsorbentes, a pesar de que muchas de las premisas de la cuales se basa el modelo no se cumplen [80-82].

1.13.2 - Modelo de Freundlich

Es un modelo empírico, no limitado a la formación de una monocapa, sino que alude a la posible formación de multicapas de adsorción. La superficie del adsorbente se considera heterogénea, a diferencia de lo que ocurre con la isoterma de Langmuir. El modelo de Freundlich supone que la energía de adsorción varía exponencialmente, asumiendo que los sitios con mayor afinidad por el adsorbato son los primeros en ser ocupados, ocupándose posteriormente el resto. Se puede representar matemáticamente a través de la ecuación 18.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [18]$$

donde K_F es la constante de equilibrio y n es un parámetro relacionado con la intensidad de la adsorción. Esta constante n se relaciona también con la distribución de afinidad, donde a mayor valor de n , mayor es la distribución energética. En el caso de que $n = 1$, el proceso de adsorción se adapta a la Ley de Henry. También se puede aplicar una forma lineal de este modelo (Ecuación 19).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad [19]$$

El modelo de Freundlich es el que mejor se adapta a numerosos sistemas heterogéneos. [83-86].

1.13.3 - Modelo de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson (R-P) es un modelo de tres parámetros que puede ser utilizado tanto en sistemas homogéneos como en heterogéneos. El mecanismo de adsorción se basa en la combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. En el límite, se aproxima el modelo de isoterma de Freundlich a alta concentración. Tanto los modelos de R-P como de Langmuir tienen una exactitud igualmente alta porque cuando el valor de α en la isoterma R-P es igual a 1, su forma es igual al modelo de Langmuir (está de acuerdo con el límite de baja concentración de la condición ideal de Langmuir). La ecuación 20 representa esta isoterma.

$$q_e = \frac{q_{mon} K_{RP} \cdot C_e}{1 + K_{RP} \cdot C_e^\alpha} \quad [20]$$

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

Existen dos formas lineales de esta isoterma, que se pueden expresar en las ecuaciones 21 y 22:

$$\ln \left(q_{\text{mon}} K_{\text{RP}} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln K_{\text{RP}} + \alpha \ln C_e \quad [21]$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{\text{RP}} q_{\text{mon}}} + \left(\frac{1}{q_{\text{mon}}} \right) C_e^\alpha \quad [22]$$

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

1.13.4 - Modelo de Sips

El modelo de Sips también es una fusión de los modelos de Langmuir y Freundlich. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n ; cuando $n = 1$ se simplifica a la isoterma de Langmuir, n puede considerarse como una medida de la heterogeneidad de la superficie. Esta heterogeneidad puede deberse a la superficie del adsorbente, a la del adsorbato o a ambas. Cuanto mayor sea n mayor será la heterogeneidad del sistema.

Comparte con la ecuación de Freundlich el no cumplir la ley de Henry a bajas concentraciones.

El modelo considera a la adsorción como un proceso cooperativo debido a las interacciones adsorbato-adsorbente (Ecuación 23).

$$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^{1/n}}{1 + (K_S C_e)^{1/n}} \quad [23]$$

1.13.5 - Modelo de Temkin

La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, la cual se debe a las heterogeneidades de la superficie. La ecuación de Temkin supone que el calor de la adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta alguna energía

de unión máxima. La adsorción también es heterogénea en este modelo. La isoterma contiene un factor que explícitamente teniendo en cuenta estas interacciones adsorbente-adsorbato. El modelo se puede expresar matemáticamente mediante la ecuación 24.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T C_e) \quad [24]$$

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

1.13.6 - Modelo de Toth

El modelo de isoterma de Toth es otro de carácter empírico, derivado de la teoría del potencial y se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad total de la monocapa, y se reduce al modelo de Langmuir para $t=1$. La ecuación 25 es una representación del modelo de Toth:

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad [25]$$

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

La forma linealizada del modelo de Toth se puede representar por la ecuación 26:

$$\ln \frac{q_e}{k_T} = \ln C_e - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e) \quad [26]$$

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

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

El modelo de BET se aplica en la caracterización de sólidos para determinar la superficie específica de los mismos y, a partir de este dato y mediante tratamientos matemáticos, se puede obtener la distribución de tamaño de poros entre otros datos. Este modelo se puede representar mediante la ecuación 27.

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{((C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad [27]$$

donde C_{BET} es una constante relacionada con la energía de interacción superficial ($l.mg^{-1}$) y C_s es la concentración de la monocapa ($mg.l^{-1}$). Dicha ecuación puede simplificarse, considerando que C_{BET} y $[C_{BET}(C_e/C_s)] \ll 1$, resultando la ecuación 28:

$$q_e = \frac{q_s}{1 - \left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \quad [28]$$

1.13.8 - Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR)

Este modelo empírico expresa el mecanismo de adsorción mediante una distribución gaussiana de energía sobre superficies heterogéneas. La isoterma asume la existencia de un potencial de adsorción que viene dado por la ecuación de Polanyi (29), dependiente de la temperatura, en donde existe un volumen fijo de adsorción sobre la superficie del adsorbente.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [29]$$

donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). La ecuación 30 que expresa el modelo de DR es la siguiente:

$$q_e = q_s e^{(-k_{DR}\varepsilon^2)} \quad [30]$$

donde q_s es la capacidad de adsorción máxima teórica, k_{DR} es la constante de equilibrio del modelo ε es el potencial de Polanyi. La forma lineal de la isoterma está expresada en la ecuación 31:

$$\ln q_e = \ln q_s - k \varepsilon^2 \quad [31]$$

Una de las características del modelo de DR radica en el hecho que permite estimar la energía de adsorción a partir de los datos experimentales, empleando la ecuación 32, que está relacionada con la constante k_{DR} :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} \quad [32]$$

El valor del parámetro E predice la naturaleza del proceso de adsorción, de modo que se considera fisisorción si la energía de adsorción presenta valores inferiores a 8 kJ.mol⁻¹, mientras que si el valor se encuentra en el intervalo de 8-16 kJ.mol⁻¹, se puede inferir que se están produciendo interacciones de carácter químico [87,88].

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

El modelo de GAB es frecuentemente utilizado para describir adsorciones con formación de multicapa. El modelo de GAB es una modificación de la ecuación de BET. Postula que el estado de las moléculas de adsorbato en la segunda capa y superiores son iguales entre sí, pero diferentes a aquellas del estado líquido, introduciendo una segunda etapa de adsorción de moléculas de adsorbato bien diferenciada. La introducción de esta segunda etapa está limitada a una cierta cantidad de capas de adsorción, existiendo una tercera etapa con verdaderas propiedades líquidas, como las postuladas por el modelo original de BET. En la ecuación 33 se asume que en el proceso se forman únicamente dos capas:

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)[1 - (K_1 - K_2)C_e]} \quad [33]$$

donde q_m (mg.g⁻¹) es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa, mientras que K_1 y K_2 (l.mg⁻¹) son las constantes de equilibrio de la primer y segunda capa, respectivamente.

1.13.10 - Modelo doble de Langmuir

El modelo doble de Langmuir es una modificación de la ecuación de Langmuir, que propone que la isoterma de adsorción puede dividirse en dos regiones, donde la primera está asociada a la formación de la monocapa y la segunda a la formación de una segunda capa, atribuible a la formación de agregados (adsorción cooperativa) [89]. La ecuación 34 representa este modelo.

$$q_e = \frac{q_{sat1} \cdot K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} + \frac{q_{sat2} \cdot K_2 C_e}{1 + K_2 C_e} \quad [34]$$

Los términos q_{sat1} y q_{sat2} (mg.g⁻¹) representan la capacidad máxima de adsorción en la primera y segunda capa, respectivamente. El parámetro K_1 (l.mg⁻¹) indica la afinidad del

adsortivo por la superficie del adsorbente, mientras que K_2 ($l \cdot mg^{-1}$) depende de la concentración de adsortivo en disolución y de las interacciones que éste presente con las moléculas adsorbidas, pudiéndose ajustar empleando un modelo potencial. Es, en definitiva, un modelo similar al de GAB, con las consideraciones que se plantea en el modelo de Langmuir.

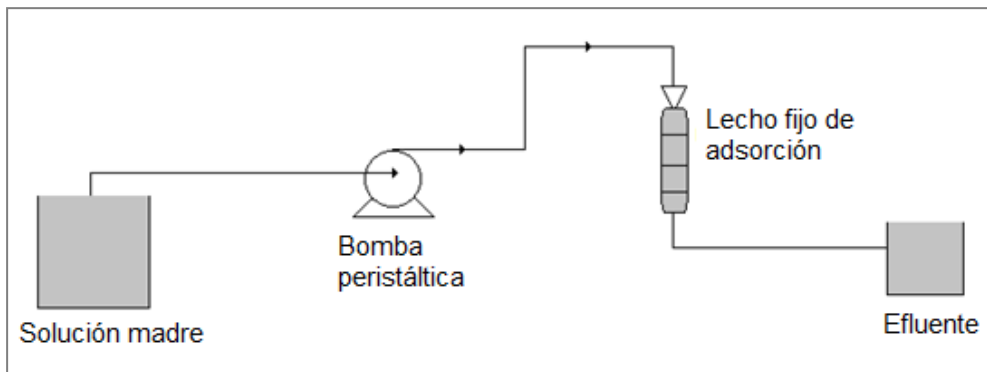
1.14 - Experimentos de adsorción en continuo

La adsorción en continuo utilizando un sistema de lecho fijo permite realizar el proceso a partir de un contacto constante de los distintos solutos con los adsorbentes. En este tipo de experimentos de adsorción se utiliza una columna de vidrio, acero o cuarzo donde se coloca el adsorbente y se hace pasar la solución conteniendo el adsorbato. Esta columna de lecho fijo es fácil de operar y puede aplicarse tanto a pequeña escala como en plantas piloto [90]. Este modo de efectuar la adsorción es más próximo a los procesos industriales utilizados para mantener el control sobre la contaminación, ya sea de agroquímicos como de otra clase de contaminantes emergentes.

Los estudios de adsorción en una columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos en discontinuo, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que continuamente ingresa a la columna una solución de alimentación, estableciéndose un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el adsorbato y una fase sólida (adsorbente). Se comienza con una solución de concentración C_0 que, mediante la utilización de una bomba peristáltica y a partir de un determinado caudal, entra en contacto con el adsorbente que está soportado sobre una columna fija. Cuando ingresa el adsorbato, queda retenido en la parte superior de la masa de adsorbente, por lo que las primeras fracciones recolectadas contienen una baja concentración del soluto. A medida que transcurre el tiempo, el adsorbato se mueve por la columna, cubriendo la masa de adsorbente. Cada sección del lecho incrementa la concentración de adsorbato retenido a medida que avanza el tiempo de operación.

La Figura 8 es un esquema simplificado del sistema utilizado para realizar las adsorciones en modo continuo.

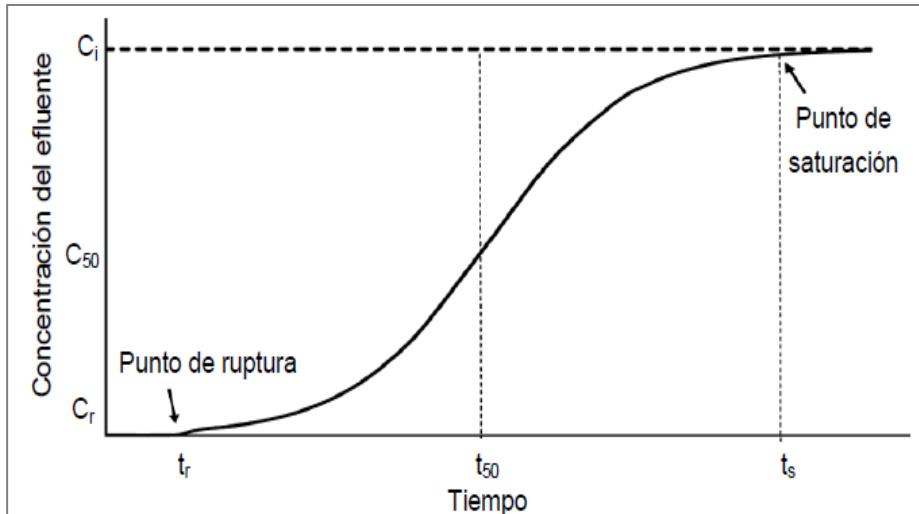
Figura 8: Esquema utilizado para realizar el proceso de adsorción continua.



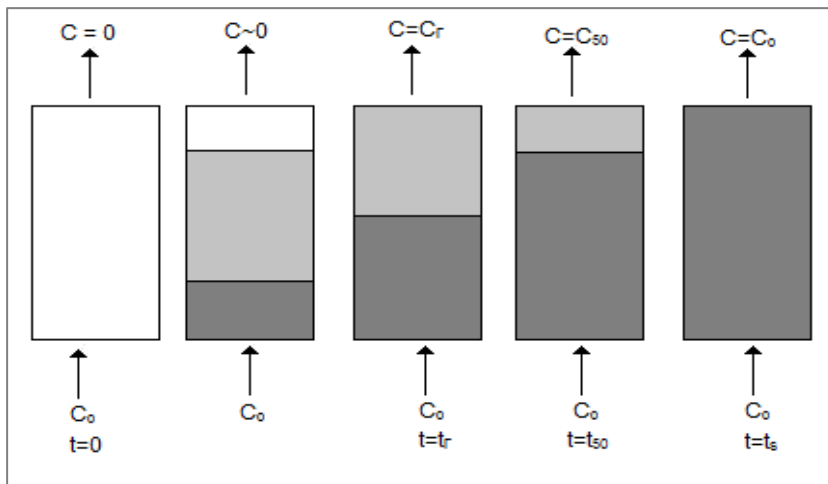
La Figura 9 muestra la variación del cociente C/C_0 con el tiempo de operación. Este gráfico se denomina curva de rotura del lecho y en el caso de una curva ideal presenta forma sigmoidea.

A diferencia de los estudios en equilibrio, en donde se representa la capacidad de adsorción máxima del adsorbente y la concentración remanente en solución, para las adsorciones en continuo se representa la evolución en el tiempo del proceso de adsorción [91-94].

Figura 9: Curva de rotura teórico para un proceso de adsorción ideal.



La Figura 10 esquematiza el desplazamiento de la zona de transferencia de masa, que es la región en donde se produce el proceso de adsorción, la zona se va saturando con el tiempo.

Figura 10: Zona de transferencia de masa y de saturación $C=C_r$ 

La zona de transferencia de masa (ZTM), que en la Figura 10 se representa coloración gris clara, es la región donde se produce el proceso de adsorción; en ella el adsorbente está parcialmente saturado, decreciendo las concentraciones en la disolución y en el sólido a medida que se avanza a lo largo del lecho. Se define como *tiempo de rotura* al lapso que transcurre hasta que la concentración del pesticida a la salida del lecho llega al 5-10% de la concentración inicial ($C/C_0=0,05-0,10$), mientras que se denomina *tiempo de saturación* al necesario para que la concentración de entrada sea igual a la concentración de salida ($C/C_0=0,95-0,99$), correspondiendo a la finalización del proceso de adsorción (lecho completamente saturado). En la Figura 10, la zona de saturación se indica con una coloración gris más oscura. Se pueden distinguir, entonces, tres zonas distintas dentro de la columna de adsorción en continuo:

- ✓ Zona saturada: no se produce adsorción. La concentración de la solución se mantiene igual a la inicial y el adsorbente tiene una concentración de adsorbato que está en equilibrio con C_0 .
- ✓ Zona de adsorción o de transferencia de materia (ZTM): es la zona donde se produce el proceso de adsorción; en ella el adsorbente está parcialmente saturado, decreciendo las concentraciones en la disolución y en el sólido a medida que se avanza a lo largo del lecho.
- ✓ Zona de adsorbente fresca: se encuentran al final del lecho, aún no ha sido alcanzada por el frente de adsorción.

La integración del área bajo la curva, como la que se observa en la Figura 9, obtenida a través de la ecuación 35, permite determinar la capacidad de adsorción de los adsorbentes. El área bajo la curva depende del caudal utilizado y de la masa de adsorbente dentro de la columna.

$$q_{total} = \frac{Q}{1000m} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad [35]$$

donde Q es el caudal volumétrico ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$), C_{ad} es la diferencia entre la concentración inicial y la final ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) al tiempo de saturación (t_{total} , min). La capacidad de adsorción de la columna, q_{col} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), se define en la Ecuación 36, donde q_{total} es la cantidad adsorbida en la columna y m es la masa de adsorbente utilizado en la misma.

$$q_{col} = \frac{q_{total}}{m} \quad [36]$$

1.15 - Modelado de curvas de rotura

Las curvas de rotura se emplean para realizar el diseño industrial de columnas de adsorción en lecho fijo para su aplicación a mayor escala. La forma de estas curvas es característica de cada componente y del comportamiento específico de cada proceso de adsorción. En las operaciones en lecho fijo a escala de laboratorio se pueden obtener curvas de rotura de diversas formas, presentando valores de parámetros de transferencia de materia que necesitan ser estimados y optimizados. Existen diversos modelos teóricos que permiten estimar estos parámetros, los más utilizados se desarrollan a continuación.

1.15.1 - Modelo de Adams-Bohart

La ecuación de Adams-Bohart [95,96] predice la relación entre la longitud de lecho y el tiempo de servicio (tiempo de residencia de la disolución en la columna). Este modelo considera que la difusión intraparticular y la transferencia de materia externa son despreciables, y que la cinética del proceso está controlada por la reacción química superficial entre adsorbato y adsorbente. Está basado en la teoría de la reacción superficial asumiendo que el equilibrio no es instantáneo, siendo entonces la velocidad de adsorción proporcional a la capacidad de adsorción que aún posee el adsorbente. La forma lineal del modelo se indica en la ecuación 37:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K \cdot q \cdot Z}{V} - K \cdot C \cdot t \quad [37]$$

donde K ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) es la constante de velocidad del proceso; q_0 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) la capacidad de adsorción, V_L ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) la velocidad lineal de flujo, Z (m) la longitud del lecho de carbón y t el tiempo de servicio.

1.15.2 - Modelo de Thomas

El modelo de Thomas [97] se puede representar matemáticamente mediante la Ecuación 38, que es la forma linealizada:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K \cdot q \cdot m}{V} - K \cdot C \cdot t \quad [38]$$

donde C_0 y C_t ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) son las concentraciones del adsorbato a la entrada y salida del lecho, respectivamente; q_0 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), la capacidad de adsorción; K ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$), la constante cinética del modelo de Thomas; m (g), la masa de adsorbente en el lecho y Q ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$), el caudal volumétrico. Este modelo considera que sólo existe adsorción directa en la superficie sólida libre del lecho, por lo que no tiene en cuenta ni la resistencia a la transferencia de masa ni a la externa fluido-lecho.

1.16 - Materiales adsorbentes

La adsorción se lleva a cabo sobre materiales de elevada porosidad, de gran superficie específica y distribución de volumen de poros con diferentes tamaños, ya que la acumulación de adsorbato por unidad de superficie generalmente no es muy elevada.

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

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

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

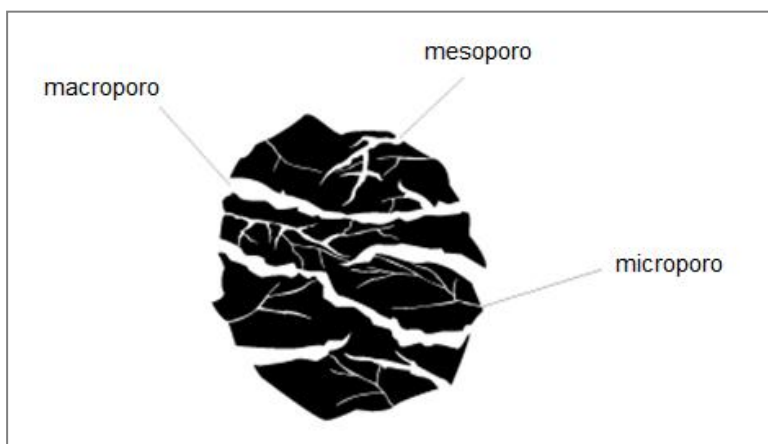
Otras propiedades que afectan directamente al proceso de adsorción, ya sea en fase líquida como en fase gaseosa, son:

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

Una de las características más importantes que tienen que tener los materiales que se utilizarán como adsorbentes, es la de poseer una elevada porosidad. Los poros se pueden caracterizar por su forma y por su tamaño. En base a su tamaño, IUPAC ha establecido la siguiente división [98]: microporos (diámetro < 2nm), mesoporos (2-50nm) y macroporos (diámetro > 50nm). Asimismo, los microporos pueden ser clasificados como ultramicroporos (diámetro < 0,7 nm), microporos (0,7-1,4nm) y supermicroporos (1,4-3,2nm). Esta clasificación ha sido desarrollada sobre la base de la adsorción de nitrógeno en su punto de ebullición normal (77K) en una amplia gama de sólidos porosos.

La Figura 11 muestra una partícula de sólido con sus diferentes tamaños de poros [102]. Esta diferencia de tamaños influirá directamente en el proceso de adsorción, o bien en cualquier proceso superficial en el que forme parte el sólido.

Figura 11: Representación de los tipos de poros de un sólido, según su tamaño.



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

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

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

Muchos materiales sólidos comúnmente utilizados en las industrias satisfacen todas las características mencionadas y son ampliamente utilizados como adsorbentes para fases líquidas y gaseosas. Alguno de ellos, como el carbón activado, sílice, dióxido de titanio, alúmina, y diversos nanomateriales como los óxidos nanométricos y nanotubos de carbono se aplican como adsorbentes para la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas [99-101].

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

- ✓ macroscópicos, basados en conceptos termodinámicos y en la suposición de un cierto mecanismo de llenado del poro. En estos métodos se utiliza la ecuación de Kelvin, y el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [103] para describir el fenómeno de la condensación capilar que se produce en el llenado de esta clase de sólidos.
- ✓ Microscópicos basados en la Teoría de la Densidad Funcional (DFT).

1.16.1 - Carbón Activado

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

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

En la industria se utiliza carbón activado con distintos fines, por ejemplo como adsorbente [104-106], en catálisis [107] y en procesos de separación [108,109] entre otros. Recientemente se ha incrementado su empleo como material componente de electrodos en aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía en supercondensadores. Como resultado de todas las aplicaciones, la demanda comercial del material es grande a nivel mundial, estimándose su producción, para el año 2017, cercana a 1700 millones de toneladas.

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

Su morfología y porosidad depende directamente de sus precursores y del proceso elegido para su preparación y su activación. La aplicabilidad de un determinado carbón activado para su uso radica en la relación de poros de diferentes tamaños. Así, los poros de menor tamaño son adecuados para la eliminación de gases y vapores, mientras que para solutos de mayor tamaño son adecuados los adsorbentes con una mayor distribución de mesoporos y de macroporos.

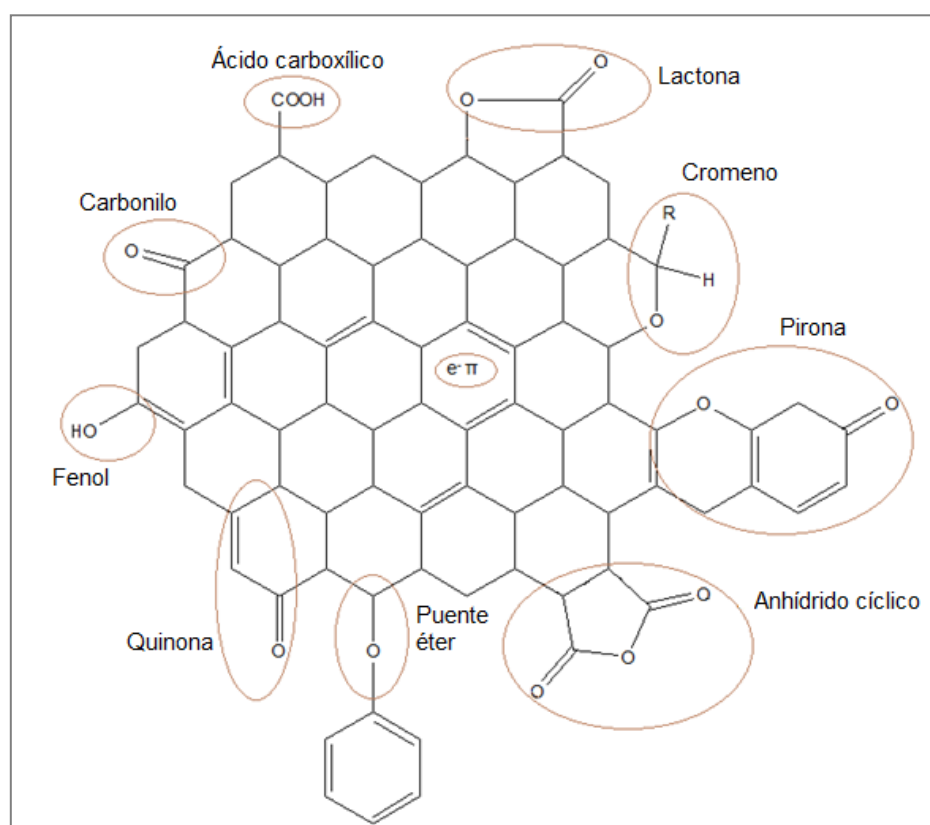
Desde el punto de vista de la adsorción, la remoción sobre carbón activado de sustancias tóxicas y de contaminantes emergentes que se encuentren en efluentes líquidos se presenta como una alternativa muy atractiva frente a otras opciones menos económicas, tales como oxidaciones químicas o adsorción sobre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

Para comprender el proceso de interacción que se genera entre un adsorbato y este adsorbente, no basta con conocer la estructura molecular del soluto, sino que es necesario determinar las características de la superficie del material que se estudia. La Figura 12 es una representación esquemática de la superficie del carbón activado, donde se puede observar lo variado y rico de su química superficial. La misma contiene diferentes complejos oxigenados, procedentes de los precursores empleados en su fabricación y de la quimisorción de oxígeno. Este oxígeno molecular quimisorbido puede disociarse en

átomos que reaccionen químicamente con átomos de carbono para formar compuestos oxigenados superficiales por sí solo o combinado con hidrógeno. Esto, junto con los vapores de H₂O y los gases de la atmósfera, favorecerá la formación de distintos grupos funcionales, otorgándole diferentes propiedades, tales como carga superficial, hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas gráficas.

Cuando un carbón activado se sumerge en una solución acuosa, desarrolla un valor de densidad de carga superficial que proviene tanto de la disociación de estos grupos superficiales como de la adsorción de iones que se encuentren en la solución [110]. Dependiendo de la naturaleza de sus grupos funcionales superficiales, los carbones activados se pueden clasificar como ácidos y básicos.

Figura 12: Representación de la superficie del carbón activado con los principales grupos funcionales.



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

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

El tratamiento térmico a alta temperatura ($>700^{\circ}\text{C}$) dentro de una atmósfera inerte, puede ser utilizado para eliminar selectivamente algunas de las funcionalidades ácidas superficiales de la superficie del carbón activado. La mayoría de las funcionalidades de oxígeno en esta clase de superficie puede ser descompuesta en un rango de temperatura que oscila entre 800 y 1000°C . Este tipo de tratamientos provocará la aparición de estructuras funcionales insaturadas del tipo alquénicas y sitios altamente reactivos tales como radicales libres, como resultado de la desorción térmica de grupos funcionales ácidos. Varios investigadores han confirmado que la descomposición de grupos funcionales de oxígeno a temperaturas elevadas aumenta la basicidad de la superficie de carbono [111]. Las funcionalidades fuertemente ácidas se descomponen a temperaturas más bajas que las débilmente ácidas (tales como carbonilo, fenol y quinona).

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

Es un adsorbente ampliamente usado para tratamiento de aguas contaminadas dadas sus propiedades [112] (gran superficie específica, que puede variar entre 200 y $3000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, riqueza de grupos funcionales superficiales, propiedades ácido-base, elevada resistencia mecánica y térmica, estabilidad química en diversos medios, volúmenes de poros varias veces superior al tamaño medio de una molécula y bajo costo relativo). Dado sus características estructurales, el contacto con el ambiente genera que los poros se encuentren llenos de vapor de agua y de gases provenientes de nuestra atmósfera.

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

Para la síntesis de este material, se sigue un procedimiento en dos etapas, una de carbonización y otra de activación. A partir de productos naturales, que pueden ser desde cáscaras de frutas hasta neumáticos usados, se somete este material a un proceso de carbonización mediante descomposición a altas temperaturas en una atmósfera inerte, que puede ser una corriente de N_2 o Ar, deshidratando el material y limpiando la superficie de cualquier impureza presente. Este proceso enriquece el contenido de carbono en el material carbonoso mediante la eliminación de especies que no sean de la misma naturaleza. La porosidad inicial del carbón, aunque aún comparativamente baja, podría desarrollarse previamente en esta etapa aunque su mayor desarrollo ocurre en el proceso que sigue que es el de activación, permitiendo abrir los poros de la superficie. La activación puede ser física o química. Los procesos de activación física se llevan a cabo sometiendo al material carbonizado a temperaturas de entre 800 y 1100°C en presencia de un gas oxidante tal como vapor de agua, dióxido de carbono o aire. En este caso, el gas reacciona con los átomos de carbono insaturados, formándose grupos funcionales en la superficie de las paredes del poro.

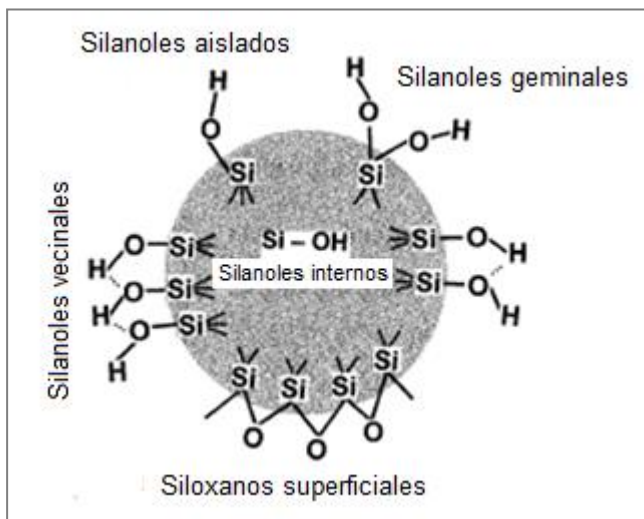
También es posible preparar un carbón activado en una sola etapa de carbonización-activación. Es lo que se conoce como activación química. Este tipo de activación se realiza a una temperatura menor, entre 400 y 800°C adicionando un agente activante al precursor (H_3PO_4 , KOH o $ZnCl_2$) antes de realizar la carbonización, con el fin de reducir la formación de materia volátil y alquitranes y evitar la obstrucción de los poros consiguiendo un aumento en el rendimiento en carbono sólido. En primer lugar se mezcla el precursor con el agente activante durante varias horas generalmente con agitación. Dependiendo del agente utilizado, serán las propiedades finales del material carbonoso [113,114].

1.16.2 - Dióxido de Silicio (Sílice)

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

Es de gran importancia la naturaleza de la superficie de la sílice, que generalmente se trata de una red con grupos siloxanos (Si-O-Si) y silanoles (Si-OH). Los silanoles superficiales son sitios en los que puede ocurrir adsorción física del agua o de otras moléculas polares (Figura 13).

Figura 13: Representación de la superficie de dióxido de silicio



Como se muestra en la Figura 13, se pueden distinguir tres tipos de OH en la superficie de la sílice: vecinales, geminales o aislados [115].

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

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



Este material se puede preparar mediante dos rutas diferentes

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

Comercialmente se suele utilizar más la primera de las vías, utilizando como reactivos silicato sódico y un ácido mineral. El resultado es una dispersión de partículas finas de ácido silícico ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Éste ácido es altamente reactivo y polimeriza dando lugar a un precipitado blanco de estructura gelatinosa que es el gel de sílice. El término gel refleja simplemente las condiciones del material durante la preparación, siendo una sustancia

vítrea dura y blanca. La síntesis de materiales de sílice tales como sílice amorfa, sílice mesoporosa, fumed sílica y geles de sílice han sido ampliamente estudiadas [116,117]. Las sílices mesoporosas pueden prepararse por hidrólisis del precursor de alcoxisilano (tetrametoxi- o tetraetoxisilano) en presencia de un surfactante (molde) y un catalizador para formar una red polimerizada condensada de siloxanos.

La sílice es capaz de adsorber el agua físicamente por medio de enlaces de hidrógeno, convirtiéndose en un material muy hidrofílico. A partir de la Figura 13, se puede ver que la superficie de la sílice es, en términos generales, mucho más simple que la superficie que puede presentar el carbón activado.

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

Dependiendo de las condiciones de preparación el gel de sílice puede tener un área superficial de unos $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hasta unos $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

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

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

1.17 – Referencias bibliográficas

- [1] Código Internacional de Conducta para la Distribución y Utilización de Plaguicidas. (Versión enmendada). FAO (1990). Roma.
- [2] Gilden, R.C., Huffling, K., Sattler, B. Pesticides and health risks. *Journal Obstet. Gynecol. Neonatal Nurs (Review)* **39**, 103–110, (2010).
- [3] Heck, M.C., Sifuentes dos Santos, J., Bogusz Junior, S., Costabeber, I. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil, *Food Chem.* **102**, , 288 (2007).
- [4] Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS), División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas, Washington: OMS/OPS, (1993).
- [5] Cheng, H.Y. Status of the rule in Kaon Decay. *Int. J. Modern Phys. A* **4**, 495-582 (1990).
- [6] Definición de Zonas Agroecológicas correspondiente a los principales cultivos en la Argentina (Res Senasa N°350/99)
- [7] The use of toxic agrochemicals in Argentina is continuously increasing. En: University Network for Environment and Health – Physicians of Crop–Sprayed Towns. Recuperado en: <http://www.reduas.fcm.unc.edu.ar/the-use-of-toxic-agrochemicals-in-argentina-iscontinuously-increasing/>
- [8] Cid, F.D., Antón, R., Caviedes-Vidal, E. Organochlorine pesticide contamination in three bird species of the Embalse La Florida water reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Sci. Total Environ.* **385**, 86-96 (2007).
- [9] Casadinho, J.S. La problemática del uso de plaguicidas en Argentina. Modelos productivos e impacto en el ambiente, Cátedra de Extensión y Sociología Rurales. Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires.
- [10] Avila Alvarez, M. Agricultura tóxica y pueblos fumigados en Argentina (2014).
- [11] Agrotóxicos, Evaluación de Riesgos, Salud y Alimentos en Argentina, Informe sobre el cuestionario de las Relatorías Especiales del Derecho a la Alimentación y Derechos Humanos y Sustancias y Desechos Peligrosos de la ONU (2016).
- [12] Aparicio, V., De Gerónimo, Eduardo, Hernandez Guijarro, K., Pérez, D., Portocarrero, R., Vidal, C. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), (2015). 1a ed. Balcarce, Buenos Aires; Famaiella, Tucumán; Reconquista, Santa Fe. Ediciones INTA, ISBN 978-987-521-665-5
- [13] Oliverio, G. “Sustentabilidad de la Agricultura en Argentina”. Seminario Fundación Producir Conservando. (2014).
- [14] Primost, J.E., Marino, D.J.G., Aparicio, V.C., Costa, J.L., Carriquiriborde, P. Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management

practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina, *Environ Pollut.* **229**, 771-779 (2017).

[15] www.infobae.com/sociedad/2017/05/03/veneno-en-la-heladera-el-60-de-las-frutas-y-verduras-del-mercado-central-tienen-restos-de-agroquimicos.

[16] <http://www.eldia.com/nota/2017-5-15-3-1-36-alertan-por-la-alta-presencia-de-restos-de-agrotoxicos-en-frutas-y-hortalizas-informacion-general>

[17] www.elfederal.com.ar/lechuga-la-verdura-mas-excedida-en-agroquimicos/

[18] Arias, S. Transformaciones en la estructura agraria de la región pampeana causadas por el proceso de agriculturización de la década del '90, Tesis de grado, 2005. Facultad de Agronomía, UBA.

[19] Rao, P.S.C., Hornsby A.G., Jessup, R.E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Soil Crop. Sci. Soc.Fl.* **44**, 1-8 (1985).

[20] www.infobae.com/2013/10/21/1517756-argentina-mal-uso-los-agroquimicos-provoca-problemas-salud/

[21] Garry, V.F. Harkins, M.E. Erickson, L.L, Long-Simpson, L.K, Holland, S.E, Burroughs, B.L. Birth defects, season of conception, and sex of children born to pesticide applicators living in the red River valley of Minnesota. *Environ. Health Perspect.* **110**, 441-449 (2002).

[22] Chen, R.H., Chai, L.Y., Wang, Y.Y., Liu, H., Shu, Y. D., Zhao, J. Degradation of organic wastewater containing Cu-EDTA by Fe-C micro-electrolysis. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **22**, 983-990 (2012).

[23] Gogate, P.R., Pandit, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Adv. Environ. Res.* **8**, 501-551 (2004).

[24] Bhattacharya, A. Remediation of Pesticide-Polluted Waters Through Membranes, *Sep. Purif. Rev.* **35**, 1-38 (2006).

[25] Shabeer, T.P., Saha, A., Gajbhiye V.T., Gupta S., Manjaiah K.M., Varghese E. Simultaneous removal of multiple pesticides from water: effect of organically modified clays as coagulant aid and adsorbent in coagulation-flocculation process. *Environ. Technol.* **35**, 2619-27 (2014).

[26] Muhamad, S.G. Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural Waters. *Arabian J. Chem.* **3**, 127-133 (2010).

[27] Reynolds, G., Graham, N., R. Perry, R., Rice, R.G. Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review. *The Journal of the International Ozone Association* **11**, 339-382 (1989).

[28] Doulia, D.S., Anagnos, E.K., Liapis, K.S., Klimentzos, D.A. Removal of pesticides from white and red wines by microfiltration, *J. Hazard. Mater.* **317**, 135-146 (2016).

[29] Doulia, D., Xiarchos, I. Ultrafiltration of micellar solutions of nonionic surfactants with or without alachlor pesticide. *Journal of Membrane Science* **296**, 58-64 (2007).

- [30] Caus, A., Vanderhaegen S, Braeken L, Van der Bruggen B. Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production, *Desalination* **241**, 111–117 (2009).
- [31] Kayser, H., Runge, C. Uber die Spectren der Alkalien. *Ann. Der Phys* **227**, 302-320 (1890)
- [32] McBain, J.W. The experimental data of the quantitative measurements of electrolytic migration. Washington D.C. Estados Unidos: The Academy (1909).
- [33] Plakas, V., Karabelas, A.J., Removal of pesticides from water by NF and RO membranes -A review. *Desalination* **287**, 255-265(2012).
- [34] Morillo, E., Villaverde J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Sci. Total Environ.* **586**, 576-597 (2017).
- [35] Molina Sabio, M., Salinas-Martinez, C., Rodriguez-Reinoso, F., Puente-Ruiz, C., Linares-Solano, A. A comparissono of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbon. *Carbon* **23**, 91-96 (1985).
- [36] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Moreno-Castilla, C. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 1209-1215 (2001).
- [37] Kasaoka, S., Sakata, Y., Tanaka, E., Naitoh, R. Design of molecular-sieve carbon. Studies on the adsorption of varios dyes in the liquid phase. *Int. Chem. Eng.* **29**, 734–42 (1989).
- [38] Ei-Nahhal, Y., Safi, J. Adsorption of bromoxynil by modified bentonite: influence of pH and temperature. *J. Pest. Sci.* **35**, 333-338 (2010).
- [39] Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., Kai Yang, K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environ. Pollut.* **134**, 457–463 (2005).
- [40] Ke, C., Gan, J., Chen, J., Wang, Z., Huang, K., Li, L., Lin, Q. Influence of pH, ionic strength and temperature on adsorption of endosulfan to the aquaculture pond. *Fresenius Environmental Bulletin* **12**, 3853 – 3858 (2012).
- [41] Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M. pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, *Langmuir* **20**, 6736-6741 (2004).
- [42] Qiu, Y., Xiao, X., Cheng, H., Zhou, Z., Daniel Sheng, G.D. Influence of Environmental Factors on Pesticide Adsorption by Black Carbon: pH and Model Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.* **43** 4973–4978 (2009).
- [43] Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas Fernández, F.J., Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of the carbon characteristics and solution chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 46–6250 (2005).
- [44] Cheremisinoff, N.P. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, USA, (2002).

- [45] Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* **268**, 117-125 (2011).
- [46] Bayramoglu, G., Altintas, B., Arica, M.Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chem. Eng. J.* **152**, 339-346 (2009).
- [47] Regti, A., El Kassimi, A., Laamari, M.R., El Haddad, M., Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: A factorial design analysis. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* **24**,1-9 (2017).
- [48] Mattson, J. S., Mark, Jr. H. B., Malbin, M. D., Weber, W. J., Crittenden, J. C. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *J. Colloid Interface Sci.* **31**, 116 (1969).
- [49] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [50] Tan, K.H. Principles of soil chemistry (John Wiley & Sons, New York, N.Y. 1998).
- [51] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 3973-3993 (1960).
- [52] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. Adsorption by Powders and Porous Solids (San Diego, Academic Press, 1999), p. 19.
- [53] Floquet, N., Coulomb, J.P., Weber, G., Bertrand, O., Bellat, J.P. Structural Signatures of Type IV Isotherm Steps: Sorption of Trichloroethene, Tetrachloroethene, and Benzene in Silicalite-I. *J. Phys. Chem. B* **107**, 685–693 (2003).
- [54] Escobar, M., Goyanes, S., Corcuera, M. A., Eceiza, A., Mondragon, I., Rubiolo, G. H., & Candal, R. J. Purification and functionalization of carbon nanotubes by classical and advanced oxidation processes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 6228–6233 (2009).
- [55] Snoeyink, V.L., Summers, R.S. Adsorption of organic compounds, in *Water Quality and Treatment*, 5th edn. (McGraw-Hill, New York, NY, 1999).
- [56] Liu, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids Surfaces A* **320**, 275-278 (2008).
- [57] Al-Johani, H., Salam, M. A.J. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Colloid Interf. Science* **360**, 760–767 (2011).
- [58] Gupta, V.K., Alib, I., Suhasa, Saini, V.K. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *J. Colloid Interf. Sci.* **299**, 556–563 (2006).

- [59] Hameed, B.H., Tan, I.A.W., A. L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* **144**, 235–244 (2008).
- [60] Sarkar, M., Acharya, P.K., Bhattacharya, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *J. Colloid Interf. Sci.* **266**, 28-32 (2003).
- [61] Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye–Chitosan Systems. *Chem. Eng. J.* **150**, 366–373 (2009).
- [62] Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **276**, 47-52 (2004).
- [63] Ho, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater. B* **136**, 681–689 (2006).
- [64] Ho, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics* **59**, 171-177 (2004).
- [65] Cheung, C.W., Porter, J.F., Mckay, G. Adsorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Res.* **35**, 605–612 (2001).
- [66] Teng, H., Hsieh, C. Activation energy for oxygen chemisorption on carbón at low temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 292–297 (1999).
- [67] Mansouriieh, N., Sohrabi, M.R., Khosravi, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of organophosphorus profenofos pesticide onto Fe/Ni bimetallic nanoparticles. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **13**, 1393–1404 (2016).
- [68] Gupta, V.K., Jain, R., Siddiqui, M.N., Saleh, T.A., Agarwal, S., Malati, S., Pathak, D. Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of the Dye Rhodamine-B onto Mustard Cake and Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 5225–5229 (2010).
- [69] Porkodi, K., Kumar, K.V. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *J. Hazard. Mater.* **143**, 311–327 (2007).
- [70] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass silica and mica. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403 (1918).
- [71] Dada, A.O, Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn⁺² Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.* **3**, 38-45 (2012).
- [72] Ho, Y-S., Chiu, W-T., Wang, C-C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresour. Technol.* **96**, 1285–1291 (2005).

- [73] Chen, S.G., Yang, R.T. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations, *Langmuir* **10**, 4244-4249 (1994).
- [74] Ebad, A., Mohammadzadeh, J.S.S., Khudiev, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* **15**, 65-73 (2009).
- [75] Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G., Velan, M. Application of Two-and Three- Parameter Isotherm Models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediat. J.* **10**, 37-44 (2006).
- [76] Foo, K.Y., Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10 (2010).
- [77] Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J., Cordero, T. Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbons from lignin. *J. Porous Mater.* **18**, 693-702 (2011).
- [78] Terzyk, A.P., Chatlas, J., Gauden, P.A., Gerhard Rychlicki, Piotr Kowalczyk. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation, *J. Coll. Interf. Sci.* **266**, 473–476 (2003).
- [79] Eriksson, M., Lundström, I., Ekedahl, L.G. A model of the Temkin isotherm behavior for hydrogen adsorption at Pd–SiO₂ interfaces. *J. Appl. Phys.* **82**, 3143-3146 (1997).
- [80] Sudhakar, Y., Dikshit, A.K. Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment. *J. Environ. Sci. Health Part B* **34**, 97-118 (1999).
- [81] Namasivayam, C., Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigment.* **54**, 47–58 (2002).
- [82] Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A.T., Lafia, W.K. Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash. *Desalination* **208**, 294–305 (2007).
- [83] Njoku, V.O. Md. Azharul Islam, Asif, M., Hameed, B.H. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. *Chem. Eng. J.* **251**, 183-191 (2014).
- [84] Yang, Y., Sheng, G. Enhanced Pesticide Sorption by Soils Containing Particulate Matter from Crop Residue Burns. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3635-3639 (2003).
- [85] Raquel Rojas, R., Vanderlinden, E., Morillo, J., Usero, J., El Bakouri, H. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Sci. Total Environ.* **488–489**, 124–135 (2014).
- [86] Umpleby, R.J. II, Baxter, S.C., Bode, M., Berch, J.K., Shah, R.N., Shimizu, K.D. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta* **435**, 35-42 (2001).

- [87] Ozcan, A.S., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *J. Hazard. Mater.* **124**, 200-208 (2005).
- [88] Unlu, N., Ersoz, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymer sorbent from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* **136**, 272-280 (2006).
- [89] Gómez, J.M., Romero, M.D., Fernández, T.M., Díez, E., Immobilization of β -glucosidase in fixed bed reactor and evaluation of the enzymatic activity. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **35**, 1399-1405 (2012).
- [90] Chern, J.M., Chien, Y.W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Res.* **36**, 647-655 (2002).
- [91] Malkoc, E., Nuhoglu, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater. B* **135** 328-336 (2006).
- [92] Kiran, B., Kaushik, A. Cyanobacterial biosorption of Cr(VI): Application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies, *Chem. Eng. J.* **144**, 391-399 (2008).
- [93] Chu K.H. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. *J. Hazard Mater.* **177**, 1006-1012 (2010).
- [94] Ahmad, A.A., Hameed, B.H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbón prepared from waste, *J. Hazard Mater.* **175**, 298-303 (2010).
- [95] Bohart, G.S., Adams, E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 523-544 (1920).
- [96] Kiran, B., Kaushik, A. Cyanobacterial biosorption of Cr(VI): Application of two parameter and Bohart Adams models for batch and column studies. *Chem. Eng. J.* **144**, 391-399 (2008).
- [97] Thomas, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1664-1666 (1944).
- [98] Singh, N., Chandrajit Balomajumder, C. Continuous packed bed adsorption of phenol and cyanide onto modified rice husk: an experimental and modeling study. *Desalination Water Treat.* **57**, 23903-23917 (2016).
- [99] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., T. Siemienewska, T. *Pure & Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
- [100] Ren, X., Chena, C., Nagatsu, M., Wang, X. *Chem. Eng. J.* **170**, 395-410 (2011).
- [101] Unob, F., Wongsiri, B., Phaeon, N., Puanngam, M., Shiowatana, J., Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. *J. Hazard. Mater.* **142**, 455-462 (2007).
- [102] <https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/que-es-el-carbon-activado/>

- [103] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3155–3158 (1951).
- [104] Namasivayam, C., Kavitha, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, and agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* **54** 47–58 (2002).
- [105] El-Sheikh, A.H., Sweileh, J.A., Al-Degs, Y.S., Insisi, A.A., Al-Rabady, N. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental Waters. *Talanta* **74**, 1675-1680 (2008).
- [106] Taha, S.M., Amer, M.E., Elmarsafy, A.E., Elkady, M.Y. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 2013-2025 (2014).
- [107] Hu, X., Lei, L., Chu, H., Yue, P.L. Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment. *Carbon* **37**, 631-637 (1999).
- [108] Stone, M.T., Kozlov, M. Separating Proteins with Activated Carbon. *Langmuir* **30**, 8046–8055 (2014).
- [109] Informe Roskill. Activated Carbon: Global Industry Markets and Outlook, 9th Ed. 2013; <http://www.roskill.com/reports/industrialminerals/activatedcarbon/searchterm=activatedcarbon>
- [110] Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chem. Phys. Carbon* **27**, 227–405 (2000).
- [111] Otake, Y., Jenkins, R.G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* **31**, 109–121 (1993).
- [112] Crini, C. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* **97**, 1061-1085 (2006).
- [113] Diao, Y., Walawender, W.P., Fan, L.T. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour. Technol.* **81**, 45-52 (2002).
- [114] Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J.* **140**, 32-42 (2008).
- [115] Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **173**, 1–38 (2000).
- [116] Stober, W.; Fink, A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).

[117] Tang, F., Li, L., Chen, D. Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery. *Adv. Mater.* **24**, 1504–1534 (2012).

2 - Materiales y Métodos



Los puntos de fusión se determinaron en aparatos Büchi "Tottoli" o Electrothermal. Las mediciones no fueron corregidas.

2.1. Solventes y reactivos

La mayoría de los reactivos comerciales fueron utilizados sin tratamiento previo, ya que la pureza comercial se consideró adecuada para el uso para el que fueron seleccionados. Los solventes fueron purificados siguiendo técnicas generales [1].

2.1.1. Reactivos inorgánicos

- ✓ Ácido fosfórico, 85% en agua Aldrich.
- ✓ Bromuro de Potasio, 99% Sigma Aldrich.
- ✓ Carbón activado granular CAT (Hydrogen Sulfide Cat-Ox 4 mm pellet).
- ✓ Carbón activado CARBOPAL, Carbopal MB 4S.
- ✓ Hidróxido de sodio granular, R.A. Anedra.
- ✓ Sílica amorfa, Grace-Davison grade 62, 60 x 200mesh.

2.1.2. Reactivos orgánicos

- ✓ 3-aminopropiltrimetoxisilano, 99,9 % Sigma Aldrich.
- ✓ Antranilato de metilo, secado sobre Na_2SO_4 y destilado a presión reducida.
- ✓ Cloroacetato de sodio, 98% Sigma Aldrich.
- ✓ 4-cloro-2-metilfenol, 97 % pureza Sigma Aldrich.
- ✓ Imazapic, 99,9 % Sigma Aldrich.
- ✓ 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 99,9 % Sigma Aldrich.

2.1.3 Solventes

- ✓ Acetato de etilo, 99,5% R.A. Anedra.
- ✓ Ácido clorhídrico 36 % p/v Carlo Erba.
- ✓ Ácido clorosulfónico, 99 % Sigma-Aldrich.
- ✓ Deuterocloroformo, Aldrich, 99,8% D, estabilizado con láminas de plata.
- ✓ n-Hexano (mezcla de isómeros), RA-ACS, 98,5%, Anedra.
- ✓ Isopropilamina, secada sobre KOH y destilada a presión atmosférica.
- ✓ Metanol, Fluka.
- ✓ Piridina, secada sobre KOH y destilada a presión atmosférica.

2.2. Equipamiento utilizado

- ✓ Cromatógrafo Gaseoso HP 5890 Serie II Plus con detector de masas HP 5972A.
- ✓ Espectrofotómetro UV-visible Hewlett Packard 8452A de simple haz con arreglo de diodos y celdas de cuarzo.
- ✓ Equipo de RMN Bruker 600, Magneto Bruker UltraShield 14,1 Tesla con sistema de shim BOSS II, frecuencia de resonancia de ^1H 600.13 MHz y ^{13}C 150,91 MHz.
- ✓ Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución, marca Agilent, modelo 1100, detectores en tándem a un arreglo de diodos (DAD) con rango de medición entre 190-900 nm y un espectrómetro de masas, de cuadrupolo simple, marca Agilent modelo VL.
- ✓ Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier, modelo Thermo Nicolet Nexus 670.
- ✓ Equipo para determinación de Superficie Específica BET Micromeritics ASAP 2010.
- ✓ Termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200.
- ✓ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) microscopio modelo JEOL JSM 6400, dotado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detector de 25kV.
- ✓ Descomposición Térmica Programada (TPD) cromatógrafo de gases equipado con una columna Porapak N-120 y una columna de Tamiz Molecular.
- ✓ Termostatizador marca Julabo 13.
- ✓ pH-imetro marca Denver UB-10.
- ✓ Sonificador marca Testlab TB-09.
- ✓ Bomba peristáltica Dinko modelo D-25V.
- ✓ Horno de vacío marca Napco 5831.
- ✓ Platinas Decalab FBR.

2.3 Síntesis de adsorbatos y adsorbentes

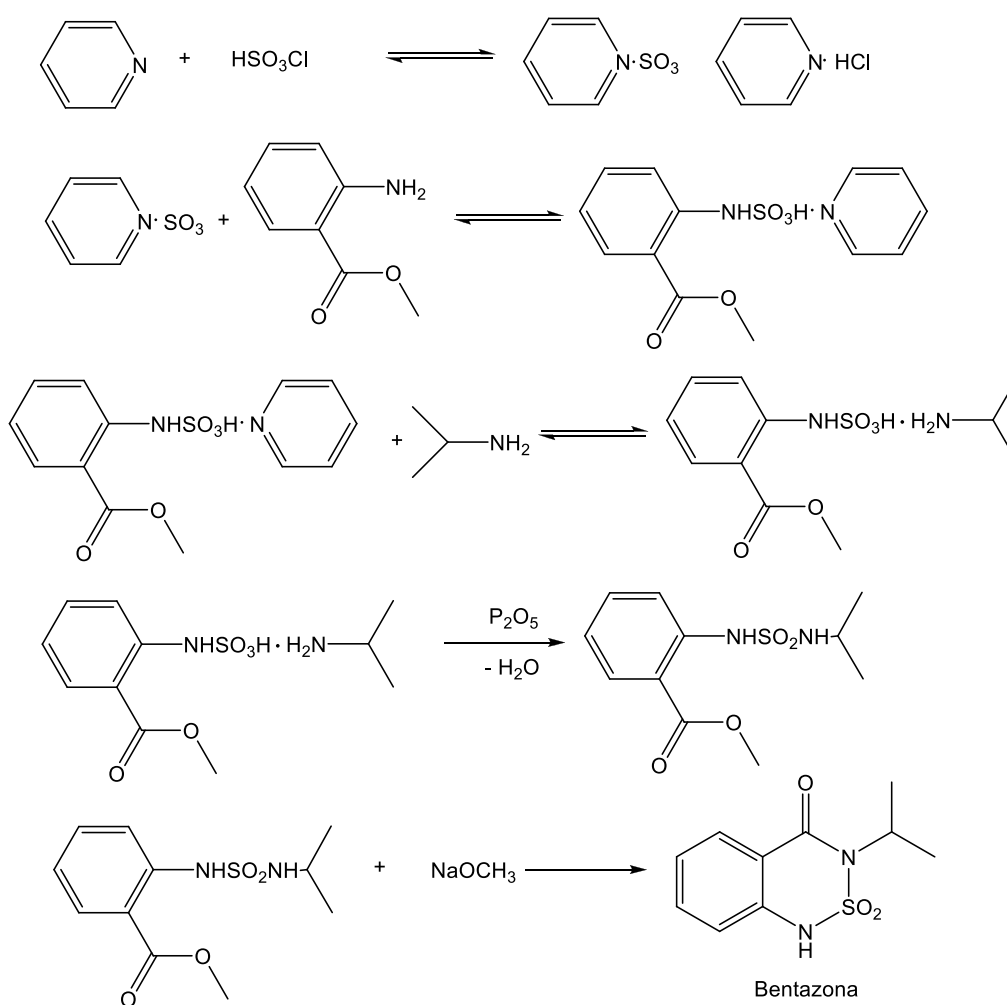
2.3.1 - Síntesis y caracterización de bentazona

Existen en bibliografía varios métodos de preparación de bentazona [2,3]. El procedimiento experimental llevado a cabo en esta tesis resultó de la combinación de dos métodos informados en bibliografía [4,5].

En un balón de 100ml se agregaron 35,0ml de piridina destilada (0,433 moles). Se adosó una ampolla de compensación con septum y desde la misma se agregaron 2,90ml de ácido clorosulfónico (0,0433 moles) controlando cuidadosamente la velocidad de

goteo. Todo el sistema se mantuvo con agitación magnética en baño de hielo debido a que la reacción es muy exotérmica. Una vez finalizado el agregado, se retiró el baño de hielo y la temperatura se aumentó a 70°C, manteniendo este valor durante 30min. Desde ampolla de compensación se agregaron 3,00ml de antranilato de metilo (0,022 moles) y a continuación 12,50ml (0,148 moles) de isopropilamina destilada manteniendo la temperatura en 70°C. Se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente y se agregaron luego 20,0g de P₂O₅ (0,141 moles), manteniendo la agitación magnética durante 2hs. A continuación se filtró el pentóxido de fósforo en exceso [5]. La Figura 1 es un resumen del esquema de reacción seguido para obtener este herbicida.

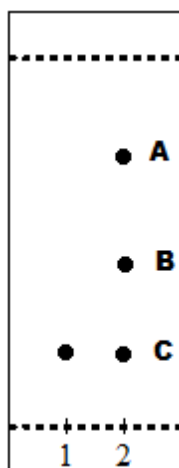
Figura 1: Ruta sintética para obtener el plaguicida bentazona.



Para ciclar la molécula, a partir de la estructura I, se siguió el procedimiento descrito por Qi y col. [5]. A la solución obtenida previamente se le agregaron 20g de NaOCH_3 (0,373 moles) disueltos en 10ml de metanol y se dejó con agitación magnética durante una hora. El sólido obtenido fue filtrado mediante embudo Büchner y se evaporó el metanol de la solución resultante, obteniéndose un sólido amarillento que fue secado

hasta peso constante en un tambor con vacío y posteriormente analizado por TLC (eluyente: acetato de etilo/hexano (1:1)). En la Figura 2 se puede observar la capa delgada obtenida.

Figura 2: TLC del producto resultante de la síntesis de bentazona.



1: antranilato de metilo

2. crudo

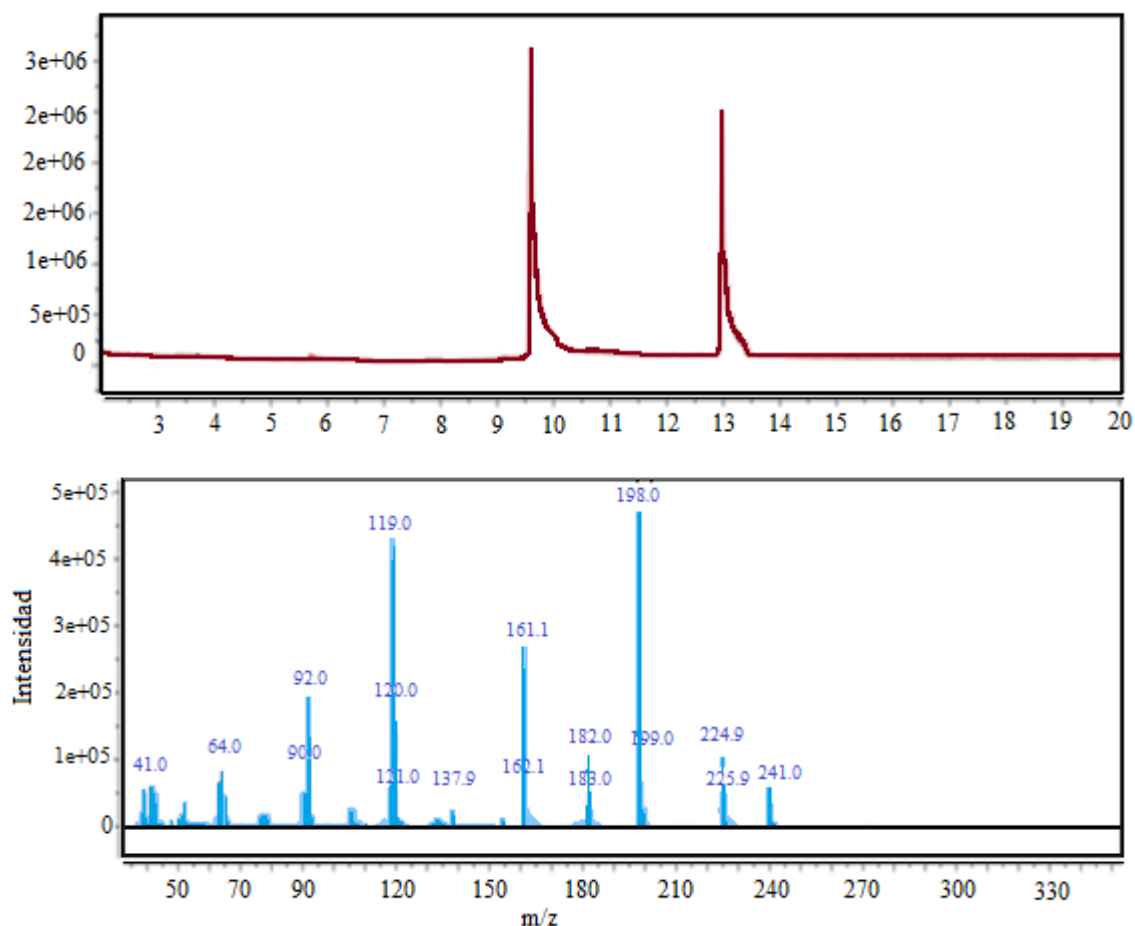
A fin de comprobar la identidad del producto crudo se analizó el espectro de masa obtenido mediante CG-EM. La muestra se disolvió en metanol, y se inyectó 1 μ l de la solución dentro de un Cromatógrafo Gaseoso HP5890 acoplado a un detector selectivo de masa HP5972 A bajo las siguientes condiciones:

- ✓ Columna: HP5-MS, 30m x 0.25mm x 5 μ m.
- ✓ Gas portador: helio, 0,6ml/min.
- ✓ Temperaturas seleccionadas: Inyector: 200°C, Horno: 40°C (5 min.), 20°C/min., 90°C, Interfase: 300°C, Fuente iónica: 185°C.
- ✓ Energía electrónica: 70eV.

La presión en el espectrómetro de masa, 10⁻⁵ torr, previene reacciones ión molécula.

La Figura 3 muestra el cromatograma del producto y el espectro de masa de la especie con tiempo de retención 13min., cuya interpretación confirma la estructura de bentazona.

Figura 3: Cromatograma y espectro de masa de la bentazona.

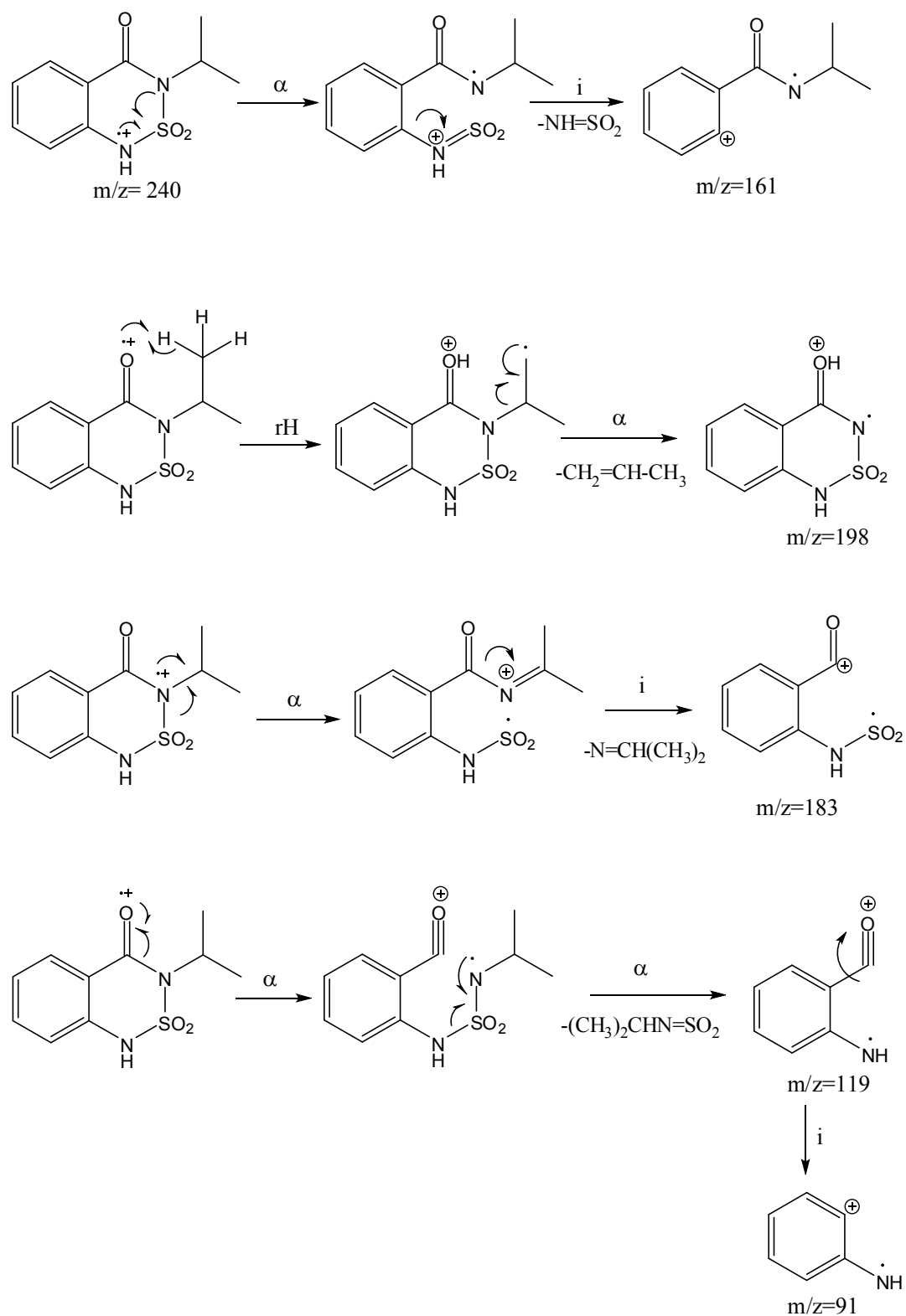


Los intentos por purificar el producto mediante recristalización empleando diferentes solventes (hexano, tolueno, etanol, metanol, agua, y también mezclas de algunos de ellos) no lograron disminuir el rango de fusión del producto. Se realizó entonces una cromatografía en columna utilizando sílica como fase estacionaria y una mezcla de acetato de etilo/hexano 1:1 como eluyente. Una vez eliminado el solvente de la fracción correspondiente a la bentazona, se obtuvo un sólido blanco cuyo punto de fusión fue 137-138°C.

Se inyectó nuevamente en el cromatógrafo y se obtuvo un único pico a tiempo de retención 13 min. El espectro de masa resultó idéntico al de la Figura 3.

A fin de confirmar la identidad del producto obtenido, se analizaron los posibles caminos de fragmentación, como se muestra en la Figura 4.

Figura 4: Posibles fragmentaciones de la bentazona.



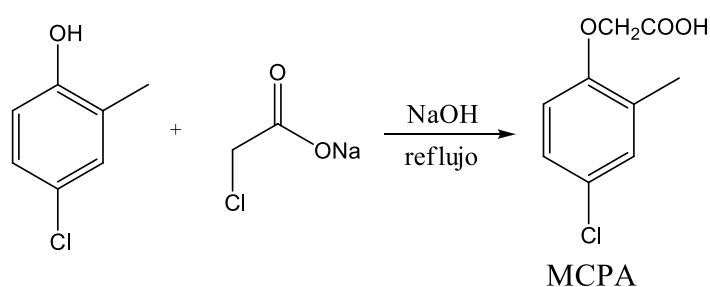
A partir de estas consideraciones, se puede confirmar que efectivamente, el producto obtenido es bentazona.

El rendimiento de la reacción no fue muy elevado (aproximadamente 30%) posiblemente debido a la cantidad de pasos seguidos durante la síntesis.

2.3.2 – Síntesis y caracterización del ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA)

La Figura 5 muestra el camino de síntesis seguido para obtener MCPA. La reacción llevada a cabo en esta tesis para obtener el plaguicida es una adaptación del procedimiento publicado en bibliografía [6,7].

Figura 5: Esquema de síntesis del plaguicida MCPA.

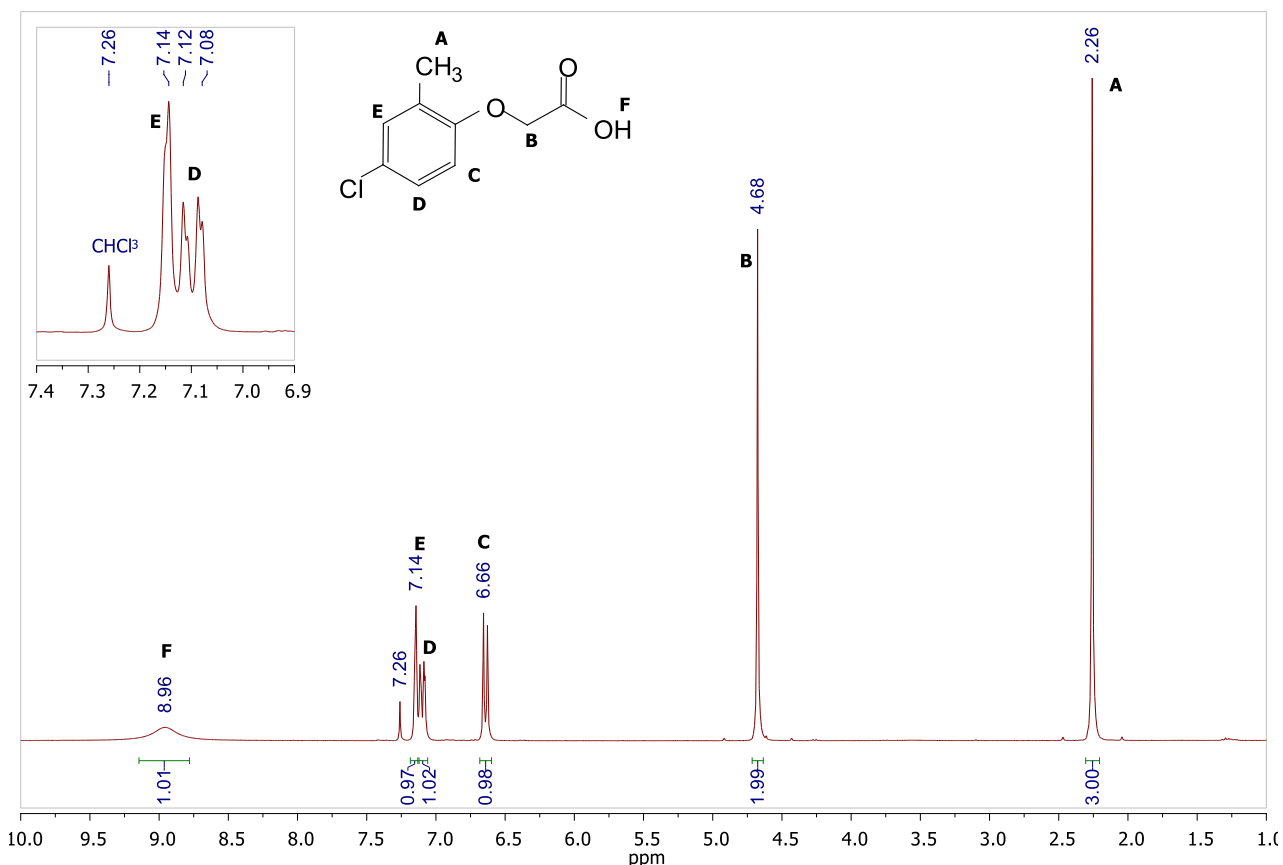


A continuación se describe el procedimiento efectuado:

En un balón de tres bocas de 100ml, provisto de un termómetro, una ampolla de compensación y un refrigerante, se colocaron 4,00g (0,02817 moles) de 4-cloro-2-metilfenol y 45ml de una solución de hidróxido de sodio 1M. La mezcla se mantuvo con agitación magnética a 90°C hasta lograr disolución total (20min.), agregándose a continuación 20ml de una solución acuosa de cloroacetato de sodio (35%p/v, preparado a partir de la reacción entre ácido clorosulfónico e hidróxido de sodio) controlando cuidadosamente el goteo. Se llevó a reflujo durante 2hs. y se enfrió a temperatura ambiente. Se agregó HCl gota a gota hasta alcanzar pH ácido. Se enfrió en baño de hielo y se filtró en embudo Büchner. Se lavó con agua destilada y se secó hasta peso constante en tambor de vacío (m=3,1156g).

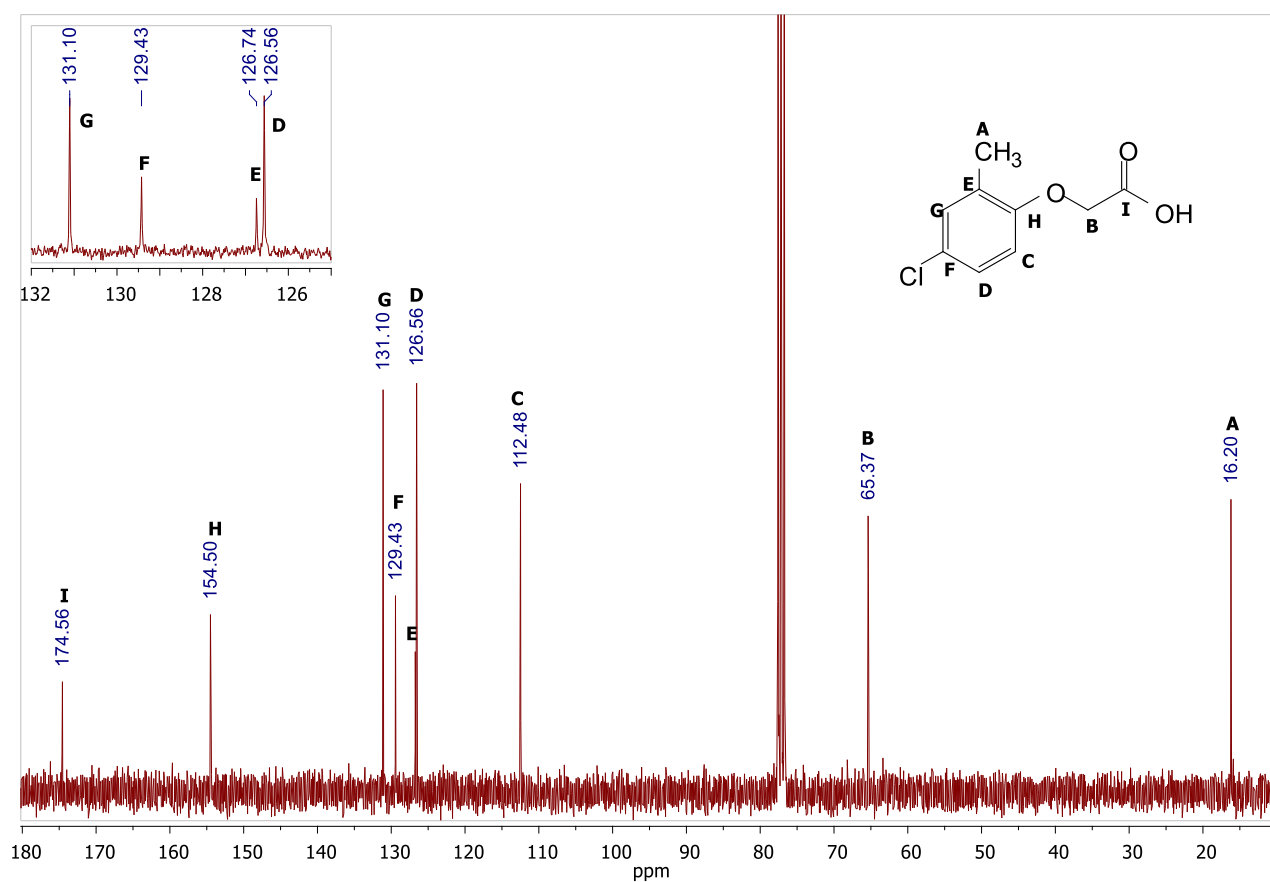
El crudo se purificó por recristalización de agua obteniéndose un sólido blanco en forma de agujas que una vez seco arrojó una masa de 2,530g (0,01265 moles, rendimiento 44%). El punto de fusión fue 120-122°C.

Para identificar el producto se realizaron espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. Los mismos fueron registrados en solución deuterocloroformica en un equipo Bruker 600, Magneto Bruker UltraShield 14,1T con sistema de shim BOSSII, frecuencia de resonancia del ^1H 600,13MHz. y ^{13}C 150,91MHz. Los desplazamientos químicos se expresaron como partes por millón respecto del TMS. Las Figuras 6 y 7 muestran los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del producto.

Figura 6: Espectro de ^1H -RMN del MCPA.

Análisis del espectro ^1H -RMN (600,13 MHz en CCl_3D)

- ✓ singlete a δ 2,26 con integración para 3 hidrógenos: se asignan a los hidrógenos del metilo unido al anillo bencénico.
- ✓ singlete a δ 4,68 con integración para 2 hidrógenos: se asignan a los hidrógenos del metileno CH_2 .
- ✓ singlete a δ 6,66 con integración para un H: se asigna al hidrógeno aromático adyacente al grupo éter.
- ✓ doblete a δ 7,08-7,12 con integración para un hidrógeno: se asigna al hidrógeno aromático adyacente al cloro.
- ✓ singlete a δ 7,14 con integración para un H: se asigna al hidrógeno aromático situado entre el grupo metilo y el cloro.
- ✓ singlete a δ 8,96 con integración para un hidrógeno: se asigna al hidrógeno del ácido carboxílico.

Figura 7: Espectro de ^{13}C -RMN del MCPA.

Análisis del espectro ^{13}C -RMN (150 MHz en CCl_3D)

- ✓ $\delta = 16,20$ ppm se asigna al carbono metílico unido al anillo bencénico.
- ✓ $\delta = 65,37$ ppm se asigna al carbono del CH_2 .
- ✓ $\delta = 112,48 - 131,0$ ppm se asigna a los carbonos del anillo aromático C, D, E, F y G.
- ✓ $\delta = 154,50$ ppm se asigna al carbono aromático H.
- ✓ $\delta = 174,56$ ppm se asigna al carbono del grupo carboxilo.

Completando el análisis se analizó el espectro de masa obtenido en el mismo equipo e iguales condiciones que para el caso de la bentazona. La Figura 8 muestra el espectro obtenido y la Figura 9 indica las principales fragmentaciones de la molécula del MCPA.

Figura 8: Espectro de masa de la molécula de MCPA.

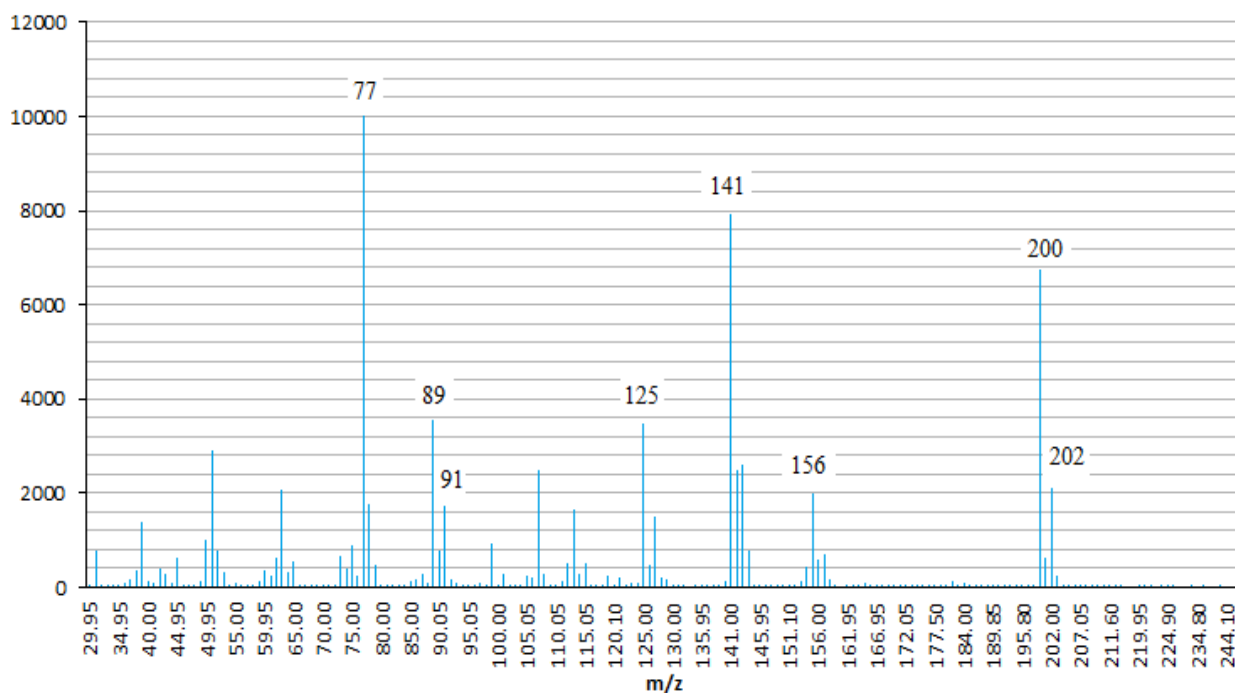
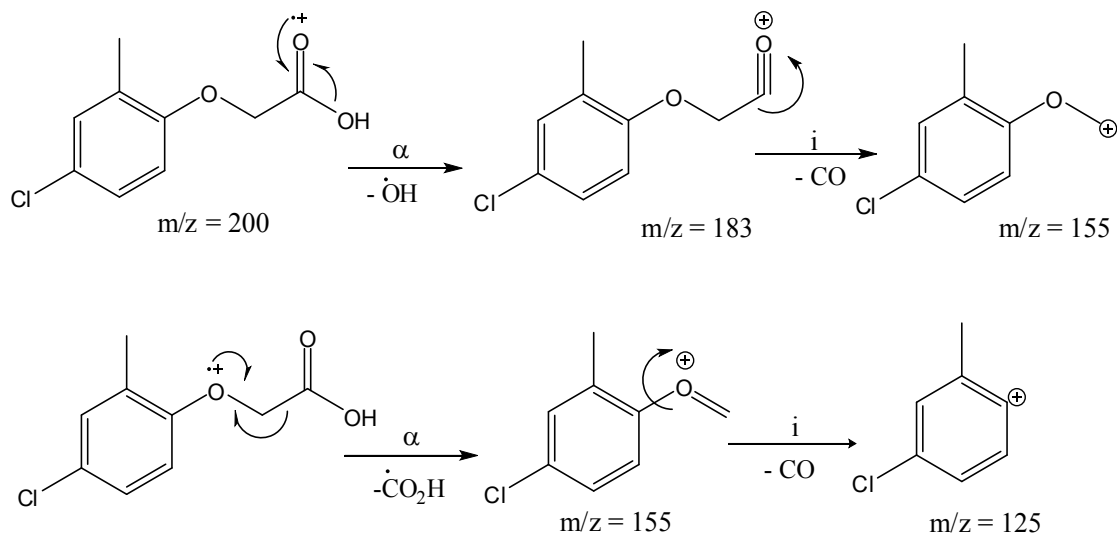


Figura 9: Fragmentaciones de la molécula de MCPA

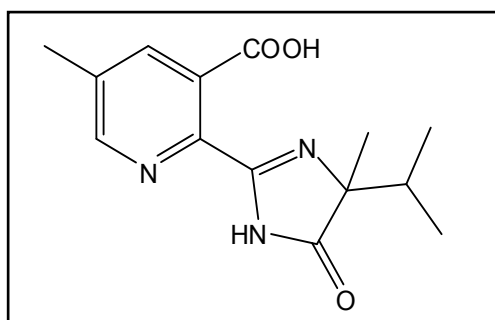


2.3.3 – Caracterización de Imazapic

El plaguicida Imazapic se adquirió comercialmente (Sigma-Aldrich, con pureza superior a 99,9%).

La Figura 10 muestra la estructura molecular de esta sustancia.

Figura 10: Estructura química del plaguicida imazapic.



2.4 - Materiales utilizados como adsorbentes

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

Dentro de los materiales carbonosos, se utilizaron dos de origen comercial y otro sintetizado a partir de un producto natural rico en carbón.

En cuanto a los materiales silíceos, se utilizó sílica gel y dos modificaciones químicas de la misma. La química superficial del material original fue modificada a partir de reacciones de condensación, a fin de aumentar la capacidad de adsorción.

2.4.1 - Carbón Activado Comercial

Los materiales carbonosos comerciales utilizados fueron:

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

El carbono CAT se comercializa en forma de pellets. Estos pequeños cilindros de carbón fueron molidos en mortero y tamizados para obtener un tamaño de partícula uniforme entre 500 y 355µm.

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

2.4.2 – Preparación de un carbón activado natural

Los carbones activados se preparan a partir de cualquier sustancia natural o sintética que tenga carbono en su composición elemental [8]. La obtención de este material se realiza a través de dos etapas: una de carbonización y otra de activación. Esta segunda etapa puede ser física o química, generando una estructura porosa y mejorando sus propiedades de adsorción.

La producción de carbón activado es de gran interés debido a sus características adsorbentes, ambientales, térmicas, eléctricas y mecánicas [9,10], y a la posibilidad de reutilizar materiales que son desechos medioambientales como, por ejemplo, cáscaras de diversas frutas, neumáticos usados, bagazo de la caña de azúcar, vinaza, etc. Las características que presenten estos materiales y las condiciones de reacción empleadas en el proceso de activación determinarán en gran medida las propiedades del adsorbente final.

En este trabajo de tesis se preparó un material carbonoso con características ácidas, utilizando como material de partida carozos de aceitunas secos.

La obtención de este material adsorbente se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. Juan García Rodríguez y la Dra. Silvia Alvarez Torrellas.

Se preparó un carbón activado en una sola etapa de carbonización-activación (activación química), adicionando como agente activante H_3PO_4 antes de realizar la carbonización, con el fin de reducir la formación de materia volátil y alquitranes, y así evitar la obstrucción de los poros consiguiendo un aumento en el rendimiento de carbono sólido.

A continuación se describe el procedimiento llevado a cabo.

En un reactor se colocaron 30g de carozos de aceitunas sin moler ni tamizar y 250ml de solución H_3PO_4 12M (Figura 11).

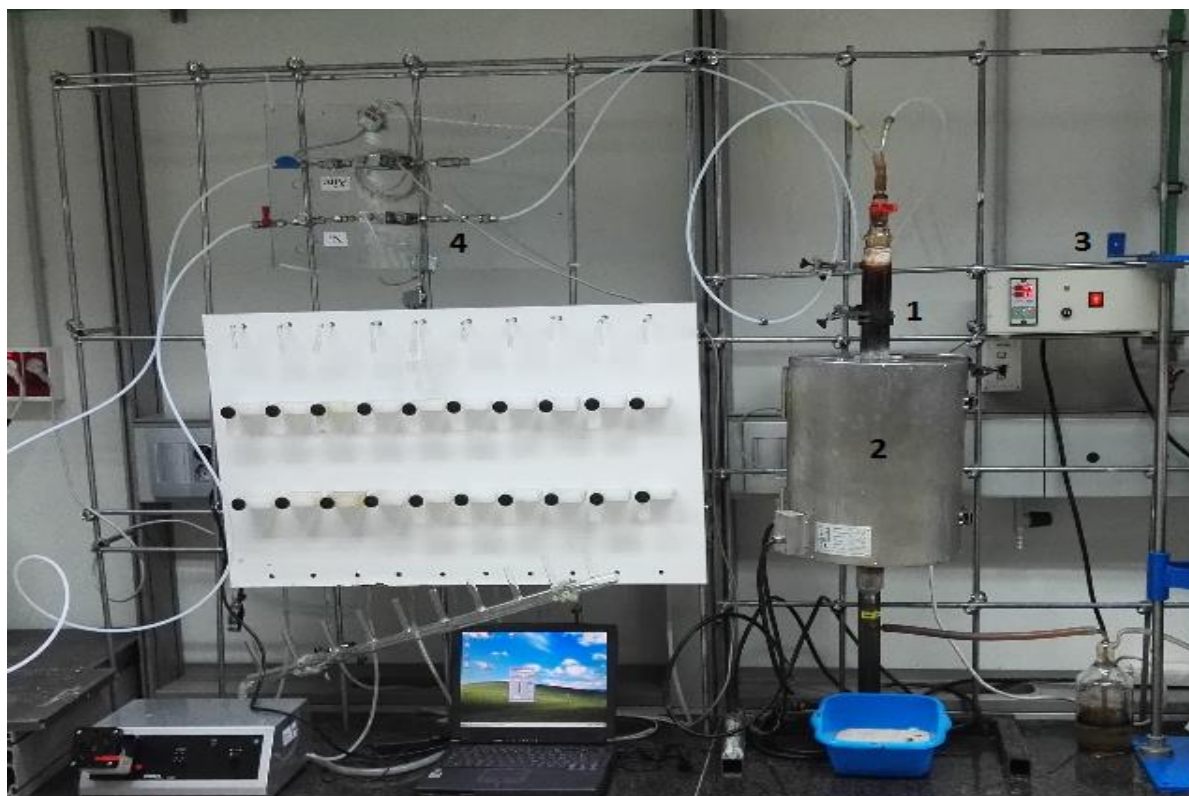
Figura 11: Reactor utilizado en la síntesis de carbón activado.



Se cerró el sistema y se adicionó un refrigerante. Se mantuvo con agitación magnética y calentamiento a 85°C durante 6hs. (se observó un cambio de coloración de marrón claro a negro). Transcurrido este tiempo se filtró el sólido en vacío con una placa de porcelana. Posteriormente se colocó la masa obtenida en un reactor de vidrio circular (100cm de alto por 5cm de diámetro) utilizando un controlador másico, Bronkhorst Hi-Tech, calibrado en el intervalo de las condiciones de trabajo a fin de regular el caudal de gas a la entrada del reactor. El reactor se introdujo en un horno con control de temperatura y se hizo pasar un caudal de aire a 50ml.min⁻¹. El tratamiento térmico consistió en un ascenso de temperatura hasta los 400°C durante 1,5hs., manteniéndose constante durante 4hs., al cabo de las cuales se enfría hasta llegar a temperatura ambiente. A continuación se extrajo el carbón del reactor y se lavó con agua MilliQ hasta pH neutro para eliminar el exceso de ácido presente en la muestra. Se secó en estufa a 100°C durante 24hs.

La Figura 12 es una foto del equipo utilizado para realizar el tratamiento térmico del carbón activado a partir de un material natural.

Figura 12: Sistema utilizado para el tratamiento térmico al carbón activado. 1) reactor donde se coloca el carbón; 2) horno; 3) regulador de temperatura del horno; 4) regulador de caudal de gas.



2.4.3 - Sílica comercial

2.4.3.1 - Activación y funcionalización de la sílice amorfa

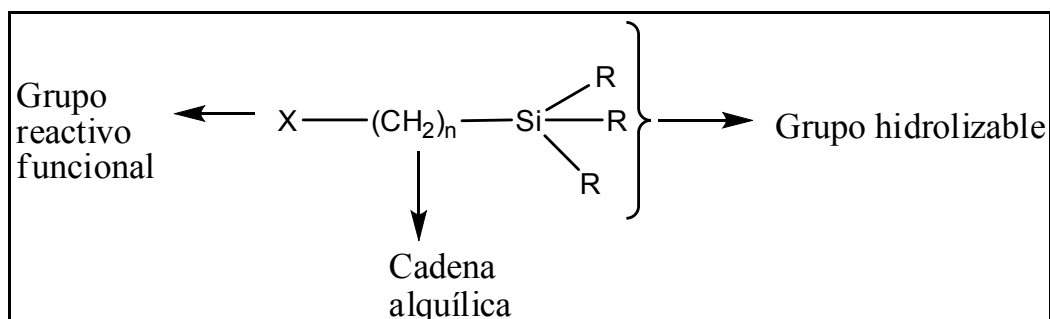
Los grupos silanoles de la superficie de la sílice pueden ser químicamente modificados produciendo un enlace covalente que afecta las propiedades químicas y físicas de la misma [11-13]. La derivatización de la sílica amorfa se puede conseguir por co-condensación, por "silanización" de reactivos en un proceso de post-síntesis o por polimerización superficial.

El método de co-condensación, consiste en realizar una reacción con algún tetraalcoxilano $(RO)_4Si$, como por ejemplo tetraetoxisilano (TEOS) para formar enlaces Si-C, permitiendo la incorporación de una variedad de grupos orgánicos en el material.

A través del método denominado silanización post-síntesis, los silanoles superficiales sirven como centro de reacción con un determinado reactivo. Esta reacción de silanización suele llevarse a cabo en solventes orgánicos [14-17].

La funcionalización puede llevarse a cabo con una variedad de grupos orgánicos con diferentes residuos indicados con X. La estructura general de estos reactivos organosilánicos puede ver en la Figura 13.

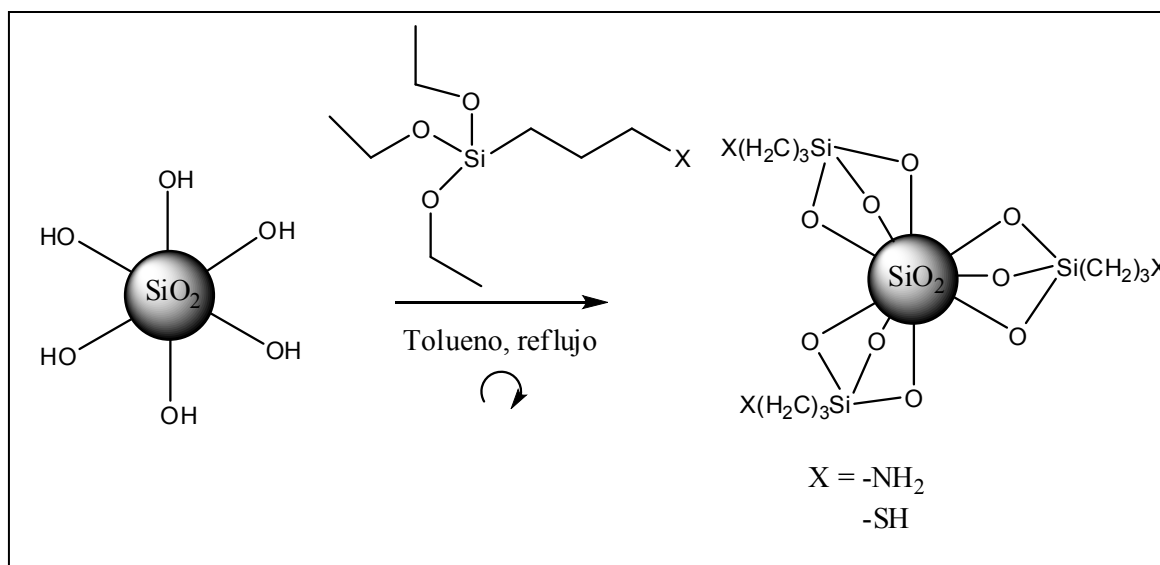
Figura 13: Estructura general de reactivos organosilánicos.



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

Para conseguir insertar diversos grupos funcionales sobre la superficie de la sílica amorfa, se realizó un procedimiento estándar [18-20], basado en una reacción del tipo post-sintética, donde partiendo de la sílica amorfa, se genera un material nuevo. La Figura 14 es la representación de la reacción de funcionalización de la sílice. Los grupos funcionales en la superficie externa de las partículas definen la interacción de las partículas de sílice con el medio circundante.

Figura 14: Reacción de funcionalización de la sílice.



Activación de la sílica

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

Derivatización de la sílica activada

En un balón de 100ml se colocaron 20,0g de sílica activada y 70ml de tolueno seco, calentándose a reflujo con agitación magnética durante 30min. Se adicionaron 5,0ml de 3-aminopropiltriétoxissilano (p.e. 217°C, δ 0,946g.ml⁻¹) manteniéndose a reflujo durante 72hs. y se filtró con embudo Büchner (lavados con etanol y éter). La sílica obtenida se secó en tambor de vacío a 40°C y 30torr. A esta sílica se le asignará la nomenclatura sílica-NH₂.

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

2.5 - Caracterización textural y química de materiales adsorbentes

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

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

La caracterización textural comprende:

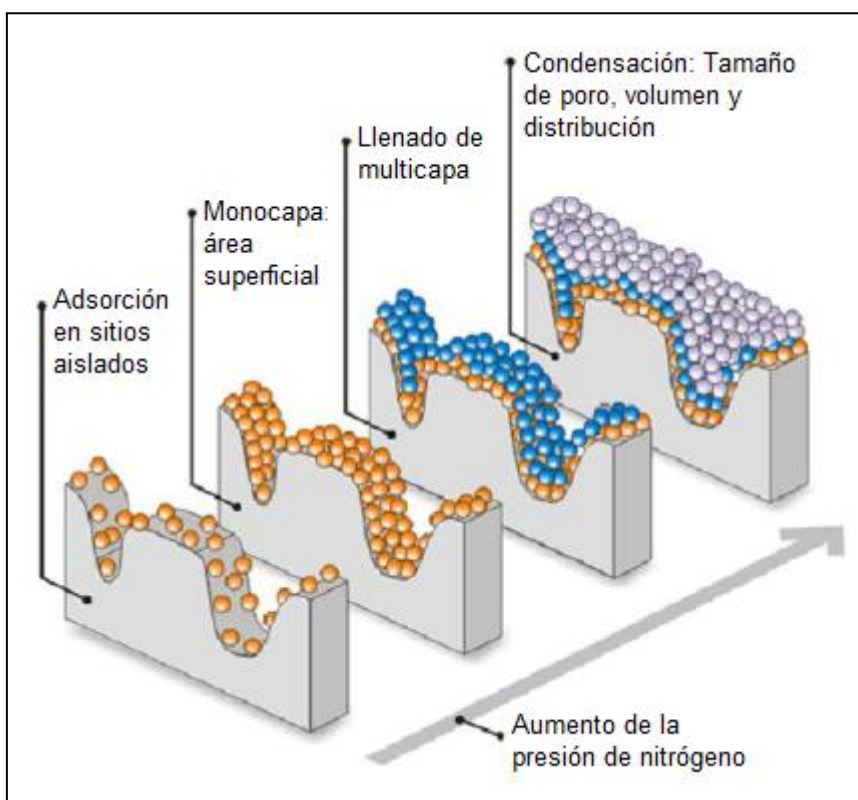
- ✓ Superficie específica, dada por la relación entre el área superficial y la masa de adsorbente.
- ✓ Distribución de tamaño de poro: indica el volumen de poros presentes en una muestra entre unos determinados tamaños de poros.
- ✓ Volumen específico de poro: representa el volumen de la totalidad de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

2.5.1 - Fisisorción de N₂-Método BET

La adsorción de nitrógeno es el método estándar y general para el análisis de la superficie específica de diversos materiales con orígenes químicos variados [21]. Existen diversas razones por la que se considera al nitrógeno como el mejor adsorbato para estas determinaciones. Por un lado el espesor de las multicapas de N₂ es insensible a los diferentes tipos de adsorbentes [22] y, por el otro, los datos que brinda la misma isoterma pueden ser utilizados para el análisis de tamaño, cálculo de la superficie específica, distribución y tamaño de poro del material [23]. Generalmente, para complementar la información que brinda la isoterma de N₂, se realiza el mismo experimento utilizando CO₂ a 0°C y otros adsorbatos [24].

Como se puede ver en la Figura 15, la adsorción se produce en etapas, y de cada etapa, aplicando la teoría correspondiente, se puede extraer información de la superficie específica, volumen, tamaño y distribución de tamaños de poro y porcentaje de porosidad.

Figura 15: Etapas de la fisisorción de N₂ en un sólido, con el aumento de la presión.



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

En este trabajo de tesis los análisis de fisisorción de N_2 se llevaron a cabo en un equipo Micrometrics ASAP2010. Para realizar este estudio, aproximadamente 100mg de muestra se sometieron a desgasificación previa durante 700min. a $100^\circ C$, a fin de limpiar la superficie y los poros de posibles impurezas, lo que permitió además secar la muestra. A continuación, se enfrió por inmersión en N_2 líquido y se sometió a una rampa de presiones controladas.

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

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

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

Existen muchos modelos teóricos que estudian los poros de los sólidos (como por ejemplo DFT, HZ, Monte Carlo, α -t plot) cada uno de ellos aplicable a una clase específica de poro. Para el estudio específico de los microporos, se recurre al método t-plot [25]. La distribución de tamaño de poro se estudió en función de la forma de la isoterma de adsorción de N_2 . Si la muestra presenta mesoporos cilíndricos, se aplica el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [26]. Todos los métodos de cálculo de distribución de volúmenes de poro se basan en la suposición que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido [27]. La tendencia de los últimos años es utilizar la ecuación de Dubinin-Radushkevich, que está basada en la teoría del potencial de Polanyi [28].

2.5.2 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

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

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

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

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

La imagen se construye a partir de los electrones emitidos por la muestra, y se va formando a medida que el haz de electrones incidente se desplaza por una zona de la superficie. Este barrido (scanning) se hace línea por línea sobre un pequeño rectángulo (raster) [29].

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

- ✓ Detector de electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Image) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.
- ✓ Detector de electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Image) Con menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- ✓ Detector de energía dispersiva: (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Las aplicaciones son múltiples y muy útiles donde otros análisis y ensayos no pueden realizarse. Otra de las ventajas de la SEM es la escasa porción de muestra que se necesita para el análisis, lo que lo convierte prácticamente en un ensayo no destructivo.

La resolución de las imágenes obtenidas depende del tipo de señal empleada para su obtención, variando desde unos pocos nanómetros para una imagen de electrones

secundarios, hasta algo menos de $1\mu\text{m}$. para una imagen de “mapping” obtenida mediante un espectrómetro de rayos X [30]. Asimismo, la profundidad de enfoque de un microscopio de barrido depende de los aumentos a los que se trabaje.

Los análisis de microscopía SEM (Scan Electronic Microscope) de esta tesis se han realizado en un microscopio modelo JEOLJSM6400, dotado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detector de 25kV. Las muestras fueron soportadas en discos de latón mediante cinta de grafito, y sin tratamiento previo, con la única precaución que estuvieran secas, ya que el agua provocaría que la imagen del microscopio sea difusa.

2.6 - Caracterización superficial

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

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

Esta espectroscopia se basa en la absorción de radiación infrarroja. El espectro infrarrojo abarca números de onda comprendidos entre 12800 y 10cm^{-1} , y se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano ($12800\text{-}4000\text{cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4000\text{-}200\text{cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano ($200\text{-}10\text{cm}^{-1}$), siendo el IR medio el normalmente utilizado experimentalmente en determinación estructural. En este trabajo se utilizó la región entre $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$.

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

La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar a una frecuencia más alta. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción.

Las ventajas de la transformada de Fourier son básicamente dos:

- ✓ mejorar la resolución de los espectros
- ✓ obtener mayor sensibilidad

La mejora de sensibilidad es consecuencia de una mayor energía de flujo del haz de luz hasta llegar al detector y de la mejora de la relación señal/ruido (S/N) por promediación de interferogramas.

En el presente trabajo, el análisis mediante espectroscopia infrarroja permitió determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes tanto en los materiales adsorbentes como en los adsorbatos.

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

Tabla 1: Frecuencias de vibración de los grupos funcionales más relevantes expresadas como número de onda.

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

2.6.2 - Método de Titulación de Boehm

Otros de los métodos ampliamente utilizados para estudiar los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes, es el método de la titulación volumétrica por retorno. Si bien no existe una única forma experimental de realizarlo, el método de Boehm [31], es especialmente útil para la determinación de grupos funcionales oxigenados, en función de sus características ácido-base según Brønsted-Lowry.

El método se basa en la neutralización selectiva de los diversos grupos funcionales superficiales según su acidez, utilizando para ello diversas bases. Según Boehm, las bases de sodio permiten evitar la formación de precipitados. Las bases que se utilizan en este método son: NaHCO_3 , asumiendo que neutraliza ácidos carboxílicos; Na_2CO_3 , que neutraliza grupos carboxílicos y lactonas; NaOH , que neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, y NaOC_2H_5 que reacciona con todas las especies oxigenadas, incluso los ácidos más débiles. El etóxido de sodio permite determinar carbonilos, pero este método ha sido bastante criticado, prefiriéndose la espectroscopía en el IR para su determinación.

Existe otro método, conocido como el método Rivin [32], donde los resultados obtenidos mediante la titulación Boehm se correlacionan con los resultados del análisis de la Descomposición Térmica Programada (TPD) (donde se determina la cantidad de CO_2 y CO liberada por una muestra y se asignan a la descomposición de diversos grupos funcionales).

La Tabla 2 indica la determinación experimental de cada grupo funcional, combinando las titulaciones de Boehm y los resultados de TPD.

Tabla 2: Determinación de grupos funcionales propuesto por Rivin.

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

En el caso de los grupos básicos, y en especial para aquellos que presenten nitrógeno, se utilizó HCl diluido. Este método fue empleado únicamente con los materiales carbonosos y con la sílice funcionalizada con grupo amino. La sílice amorfa no se tituló.

2.6.3 - Punto de carga cero (pH_{PCC})

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

El punto de carga cero (PCC) se define como el valor de pH que genera que la carga superficial neta de un material sea nula. Este valor puede determinarse a partir de diversas metodologías, en este trabajo se llevó a cabo mediante el método de titulación másica [33].

En erlenmeyers de 50ml se pesaron distintas masas de los materiales carbonosos, en un intervalo de 0,05-1,0g, y se añadieron 10,0ml de solución de NaCl 0,1000M. Se taparon y se dejaron con agitación magnética a 25°C durante 48hs. para que las cargas del carbón se equilibren. Luego se midió el pH empleando un pH-metro Denver instrument UB10. Este valor de pH se graficó en función de la masa inicial de carbón activado y se determinó el pH_{PCC} como el valor de pH que permanece constante.

2.6.4 - Análisis Termogravimétrico (TGA)

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

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

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

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en condiciones inertes, con un caudal de nitrógeno de 50ml.min⁻¹, y calentando desde temperatura ambiente hasta

1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹. Dichos análisis se realizaron en una termobalanza Seiko Exstar6000 TGA/DTA6200.

2.6.5 – Descomposición Térmica Programada (TPD)

En la descomposición térmica programada se lleva a cabo el calentamiento de una muestra sólida en atmósfera inerte hasta una temperatura de aproximadamente 1000°C. De esta manera, se produce la descomposición de los grupos oxigenados presentes en la muestra, que evolucionan como CO(g) y CO₂(g). Esta metodología permite determinar los grupos superficiales que conforman la estructura del sólido, puesto que se descomponen en intervalos diferentes de temperatura.

Los grupos oxigenados se descomponen a diferentes temperaturas características: carboxilos, anhídridos y lactonas son causantes de la formación de CO₂ a temperaturas entre 300 y 900°C (a bajas temperaturas los grupos carboxilos se descomponen en dióxido de carbono, mientras que, a altas temperaturas dicho gas proviene de lactonas y anhídridos). El CO proviene de grupos ácidos más débiles como los fenoles, las quinonas y los grupos neutros, en un rango de temperatura entre 600 y 900°C.

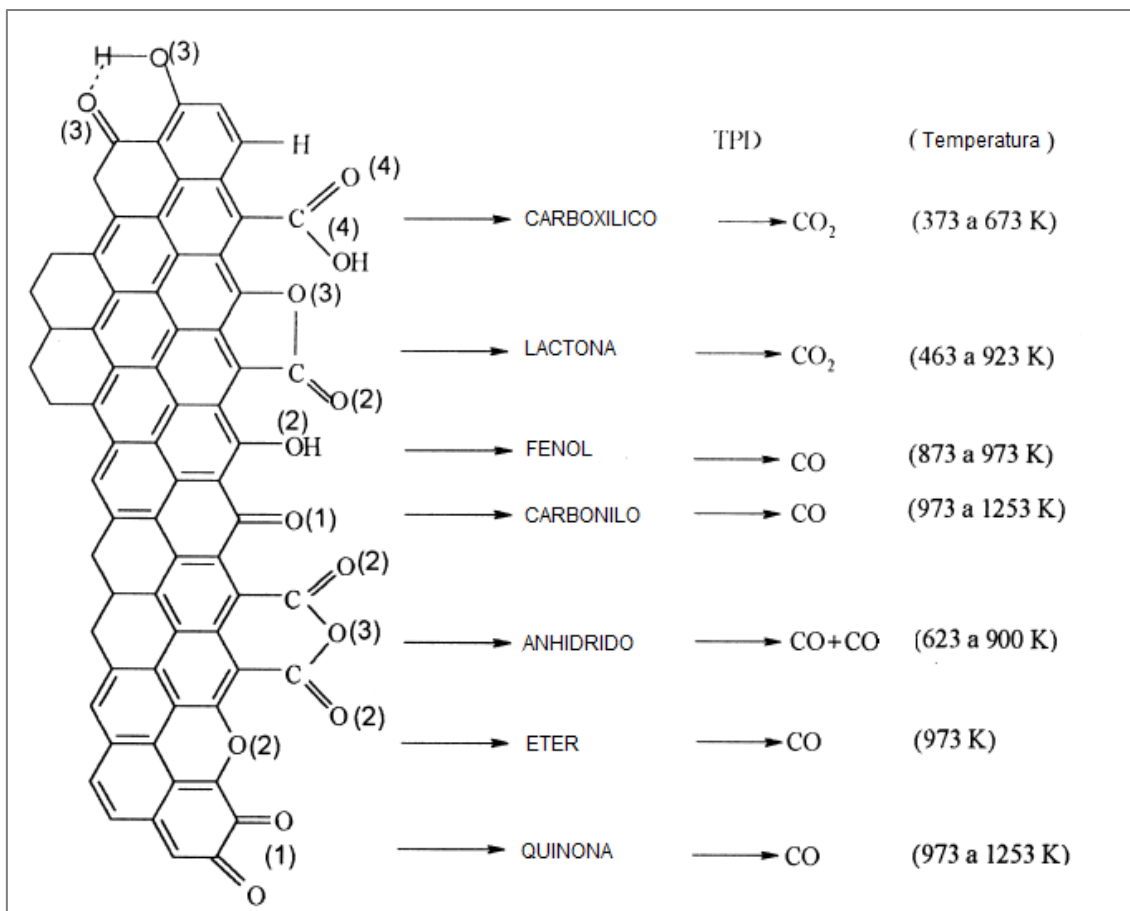
Este análisis químico complementó la información brindada por la espectroscopia FT-IR, los métodos de titulación de Boehm y la determinación de punto de carga cero para los carbones activados.

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

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

La Figura 16 muestra un resumen de las diferentes temperaturas de descomposición para algunos grupos funcionales característicos que se encuentran en la superficie de carbones activados.

Figura 16: Grupos superficiales determinados mediante TPD.



2.7 - Experimentos de adsorción en discontinuo

Con el objeto de determinar la cinética y la isoterma de adsorción de los compuestos estudiados, se llevaron a cabo diversos experimentos de adsorción en discontinuo [34-37]. Las soluciones del pesticida se prepararon por dilución de una solución madre de concentración conocida.

En cuanto al adsorbente, los materiales carbonosos se tamizaron a fin de obtener un tamaño de partícula homogéneo (se utilizó un rango de tamaño entre 355-500 μm) y a fin de eliminar el aire que pudiera quedar ocluido en el interior de los poros, se llevó a ebullición en agua durante 10min. En el caso de la sílice amorfa, la misma se mantuvo en vacío a 30torr durante 24hs. a 60°C, mientras que en el caso de la sílica derivatizada se mantuvo a 30torr durante 24 hs y a 30°C.

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

2.7.1 - Cinética de adsorción

Previo a la determinación de las isotermas de adsorción, es necesario establecer el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio dinámico. Para ello se realizó el estudio cinético de adsorción para cada sistema adsorbato-adsorbente y se lo comparó con los modelos teóricos ya mencionados. Para tal fin se preparó una solución madre de 100ppm de cada pesticida en NaCl 0,01M, de la cual se tomaron alícuotas para efectuar las posteriores diluciones. Luego se pesaron $2,0 \pm 0.2$ mg de adsorbente en erlenmeyers de 50ml y se adicionó una solución de 50 mg.l^{-1} de adsorbato. En todos los experimentos se colocaron los mismos en un sistema termostatzado con agitación magnética a 300rpm. Se extrajeron muestras de los diferentes sistemas a intervalos regulares de tiempo (cada 15min. durante la primera hora, cada 30min. durante las dos horas siguientes y luego cada 1 hora) midiéndose las concentraciones por espectrofotometría UV-visible. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

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

Para el cálculo de la cantidad de soluto adsorbido, se utilizó la ecuación 1:

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

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

2.7.2 - Isotermas de equilibrio de adsorción

Se preparó una solución madre de cada pesticida de concentración 100 mg.l^{-1} en NaCl 0,01M a fin de mantener la fuerza iónica constante. Se escogió este electrolito fuerte debido a que ambos iones presentan carga +1, evitando que cargas mayores afecten la disociación de los sustratos. El pH del medio se reguló mediante agregados de gotas de HCl y NaOH 1,0M controlando continuamente mediante pHmetro. Cabe aclarar que no se utilizaron soluciones *buffers* a fin de evitar la posible formación de subproductos por reacción con el cloruro de sodio, que provocarían una competencia en la adsorción con los pesticidas.

Debido a que la solubilidad de todos los pesticidas es extremadamente baja en agua (Tabla 1), las soluciones madres se colocaron en un sonicador durante algunos minutos.

A partir de las mismas se prepararon diluciones de distintas concentraciones y se agregaron a los Erlenmeyers de 50ml que contenían una masa constante de adsorbente ($2,0 \pm 0,2$ mg) (cada uno de estos sistemas individuales fueron sonicados para evitar que los mismos se aglomeren).

Los Erlenmeyers se colocaron en un sistema termostatzado (Julabo13) para regular la temperatura fijándose la agitación en 300rpm. (Figura 17). Para cada uno de los sistemas adsorbato-adsorbente, se mantuvo el tiempo de agitación el doble del calculado a través de los estudios cinéticos para asegurar que el sistema haya alcanzado el estado de equilibrio.

Cada una de las isotermas se realizó por duplicado.

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

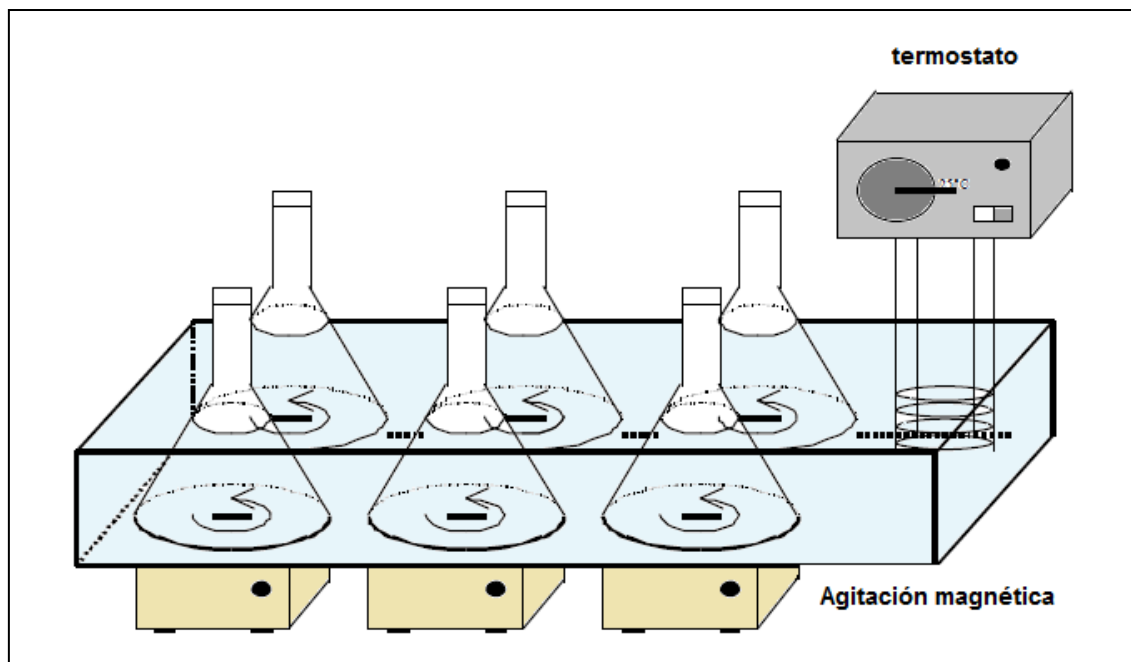
Para calcular la cantidad de sustancia adsorbida, se aplicó la ecuación 2:

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

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

La Figura 17 muestra el equipo utilizado para los experimentos en discontinuo.

Figura 17: Equipo utilizado para experimentos en discontinuo.

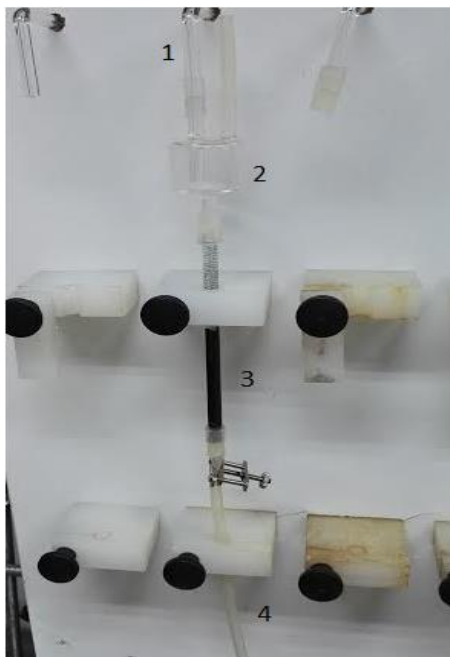


2.8 - Experimentos de adsorción en continuo

Los experimentos de adsorción en continuo se llevaron a cabo utilizando lechos fijos sobre una instalación que permite la realización de hasta cinco experimentos en paralelo, siguiendo el procedimiento típico [38-41]. Las columnas de adsorción están formadas por tubos de vidrio de 6,0mm de diámetro interior y 30cm de longitud.

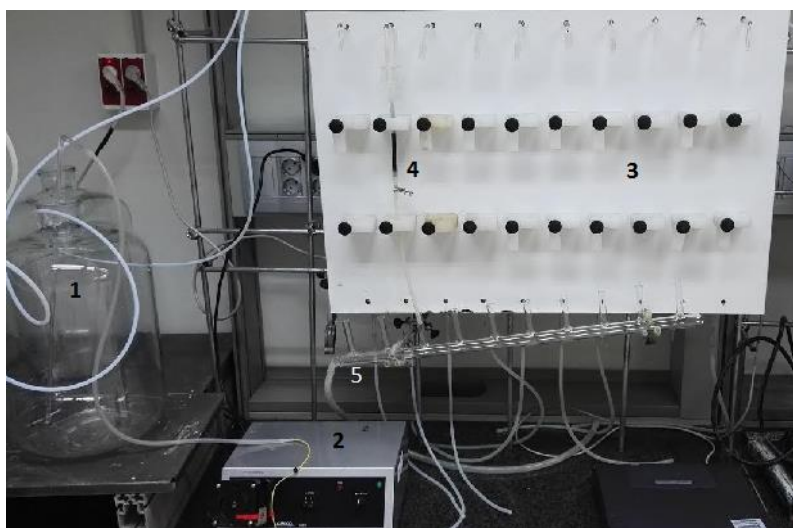
Antes de iniciar el armado, el material carbonoso (400mg) fue tamizado entre 300 y 500 μ m y lavado con agua milliQ a ebullición durante 15min. a fin de eliminar cualquier impureza que se encuentre en los poros así como el aire contenido en los mismos. El adsorbente en suspensión se colocó en el tubo en cuyo extremo posee una malla metálica como soporte, la parte superior del lecho no ocupada por el adsorbente se rellenó con esferas de vidrio de 1mm de diámetro con objeto de reducir el volumen muerto de la instalación. Por encima de la columna se conectó un pulmón para limitar el ingreso de aire a la misma y para evitar la generación de grietas en el adsorbente o la aparición de canales preferenciales que conllevarían a una disminución de la capacidad de adsorción. La columna utilizada para la adsorción en continuo se muestra en la Figura 18.

Figura 18: Lecho fijo armado. 1) Entrada de solución de plaguicida; 2) Pulmón intermedio; 3) Lecho fijo con carbón activado; 4) Salida solución plaguicida.



La solución del pesticida ($5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) contenida en un tanque (Figura 19) se cargó hasta llenar el pulmón empleando una bomba peristáltica marca Dinko modelo D-25V. Así la solución pasó por el lecho de carbón activado de forma continua produciéndose la adsorción. Mediante una pinza de Hoffman se permitió la salida de la solución eluida, pudiendo tomar muestra de la misma o descartar hacia un contenedor de residuos. Se tomaron muestras de 4ml a intervalos regulares de tiempo para luego cuantificar mediante espectrofotometría UV-visible.

Figura 19: Sistema utilizado para la adsorción en continuo con lecho fijo. 1) Tanques con solución de plaguicidas; 2) Bomba peristáltica; 3) Malla para sostener los lechos; 4) Lecho fijo; 5) Recolectores de residuos.



2.9 – Referencias bibliográficas

- [1] Perrin, D.D., Armairago, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, Tercera edición, Pergamon Press (1988).
- [2] Hen, E., Largeber, B.K., Sulfamoyl Chloride, Sulfamides and Sulfinamide, Organic Chemical Research Section, Leferle Laboratories Division, American Cyanamid Co., 84 (1994).
- [3] Agejas, J., García-Navío, J.L., Lamas, C. A straightforward synthesis of 4-substituted 3,4 dihydro-1H-2,1,3-benzothiadiazine 2,2-dioxides. *Tetrahedron Lett.* **41**, 9819-9823 (2000).
- [4] Oxon Italia S.p.A., Un procedimiento para sintetizar N-isopropil-N'-O carbometoxifenilsulfamida, Patente de Invención, Registro de propiedad, 1981.
- [5] Qi, X., Fu, Z., Li, L., Hu, X., Sun, H., A green synthesis technique of bentazone without discharging waste water. *Adv. Mater. Res.* **396-398**, 2023-2026 (2012).
- [6] Budaver, S., The Merck Index (11th ed.). Merck & Co, Inc. (1989)
- [7] Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.251 (1973); Vol. 46, p.28 (1966).
- [8] Nor, N. M., Chung, L.L., Lee, K. T., Mohamed, A.R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - a review, *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, 658-666 (2013).
- [9] Hernández-Montoya V., García-servin J, Bueno-lópez J.I. Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons. - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment, (Ed.), ISBN: 978- 953-51-0197-0, InTech ,2012.
- [10] Zhang, L., Candelaria S.L., Tian, J., Li, Y., Huang, Y., Cao, G. Copper nanocrystal modified activated carbon for supercapacitors with enhanced volumetric energy and power density. *J. Power Sources* **236**, 215-223 (2013).
- [11] Anbia, M., Salehi, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes Pigm.* **94**, 1-9 (2012).
- [12] Makavipour, F., Pashley, R.M. A study of ion adsorption onto surface functionalized silica particles. *Chem. Eng. J.* **262**, 119–124 (2015).
- [13] Sharma, P., Gupta, M. Silica functionalized sulphonic acid coated with ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of 1,4-dihydropyridines under solvent-free conditions. *Green Chem.* **17**, 1100-1110(2015).
- [14] Howarter, J.A., Youngblood, J.P. Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir* **22**, 11142–11147 (2006).

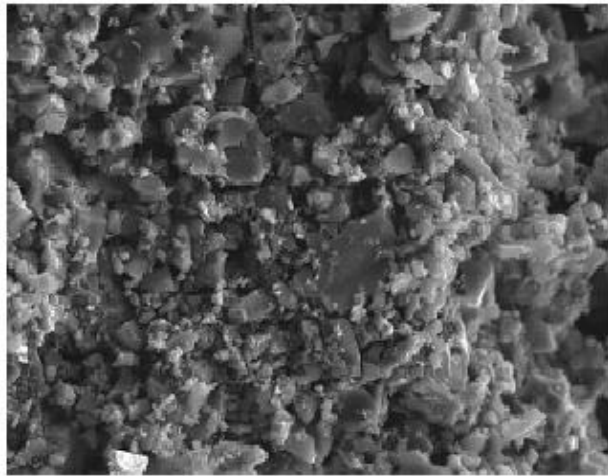
- [15] Pasternack, R.M., Amy, S.R., Chabal, Y.J. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. *Langmuir* **24**, 12963-12971 (2008).
- [16] Crudden, C.M., Sateesh, M., Roxanne Lewis, R. Mercaptopropyl-Modified Mesoporous Silica: A Remarkable Support for the Preparation of a Reusable, Heterogeneous Palladium Catalyst for Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10045–10050 (2005).
- [17] Zhao, X. S., Lu, G. Q. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. *J. Phys. Chem. B* **102**, 1556–1561 (1998).
- [18] Najafia, M., Yousefi, Y., Rafati, A.A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Sep. Purif. Technol.* **85**, 193-205 (2012).
- [19] Li, J., Wang, L., Qi, T., Zhou, Y., Liu, C., Chu, J., Zhang, Y. Different N-containing Functional Groups Modified Mesoporous Adsorbents for Cr(VI), Sequestration: Synthesis, Characterization and Comparison. *Microporous Mesoporous Mater.* **110**, 442–450 (2008).
- [20] Ossenkamp, G. C., Kemmitt, T., Johnston, J. H. *Langmuir* **18**, 5749 (2002).
- [21] IUPAC, British Standard 7591, Parte 2, 1992.
- [22] Carrot P. J. M., Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **61**, 1835 (1989).
- [23] Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul R. A.W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol J., Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
- [24] Machin W. D., Murdey R. J. Characterization of Porous Solids IV. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 122 (1997).
- [25] Galarneau, A., Vilemo, F., Rodriguez, J., Fajula, F., Coasne, B., Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. *Langmuir* **30**, 13266–13274 (2014).
- [26] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3155–3158 (1951).
- [27] Saeton, N.A., Walton, J.P.R.B., Quirke, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon* **27**, 853-861 (1989).
- [28] Byrne, J.F., Marsh, H. Porosity in carbons: characterization and application, Ed. Patrick, J.W., Edward Arnold, Gran Bretaña, (1995).
- [29] Goldstein, J.I. *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 2 edn, Plenum Press, (1994).

- [30] Álvarez, D. Aplicación de distintas técnicas de microscopía al estudio de sistemas particulados, Curso de Tecnología de Partículas y Análisis Granulométrico, Instituto Nacional del Carbón, Oviedo (2000).
- [31] Boehm, H. Some aspects of the Surface chemistry of carbón blacks and other carbons. *Carbon* **32**, 759-769 (1994).
- [32] Rivin, D. Surface properties of carbon. *Rubber Chem. Technol.* **44**, 307-343 (1971).
- [33] Babic, B.M., Milonjic, S.M., Polovina, M.J., Kaludierovic, B.V. Point zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon* **37**, 477-481 (1999).
- [34] Corapcioglu, M.O., Huang, C.P. The surface-acidity and characterization of some commercial activated carbons. *Carbon* **25**, 569-578 (1987).
- [35] Guerra, D.J.L., Mello, I., Resende, R., Silva, R. Application as adsorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb^{+2} adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. *Water Res. Ind.* **4**, 32–50 (2013).
- [36] Hameed, B.H., Salman, J. M., Ahma, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbón derived from date stones. *J. Hazard. Mat.* **163**, 121-126 (2009).
- [37] El Bakouri, H., Usero, J., Morillo, J., Ouassini, A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresou. Technol.* **100**, 4147–4155 (2009).
- [38] Legnoverde, M.S., Simonetti, S., Basaldella, E.I. Influence of pH on cephalixin adsorption onto SBA-15 mesoporoussilica: Theoretical and experimental study. *Appl. Surf. Sci.* **300**, 37-42 (2014).
- [39] Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., García, J. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. *Chem. Eng. J.* **283**, 936–947 (2016).
- [40] Darweesh, T.M., Ahmed, M.J. Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **50**, 159–166 (2017).
- [41] Salman, J.M., Njokua, V.O., Hameed, B.H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chem. Eng. J.* **174**, 33-40 (2011).
- [42] Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Hoa, Y.S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater. B* **123**, 135–144 (2005).

3 – Resultados y Discusión



3.A - Caracterización de materiales carbonosos y silíceos



Se escogieron como adsorbentes dos carbones activados comerciales los cuales presentan diferentes propiedades texturales y también un material carbonoso sintetizado a partir de carozos de aceitunas.

Además se utilizó sílice amorfa comercial y sílica derivatizada con diferentes grupos funcionales.

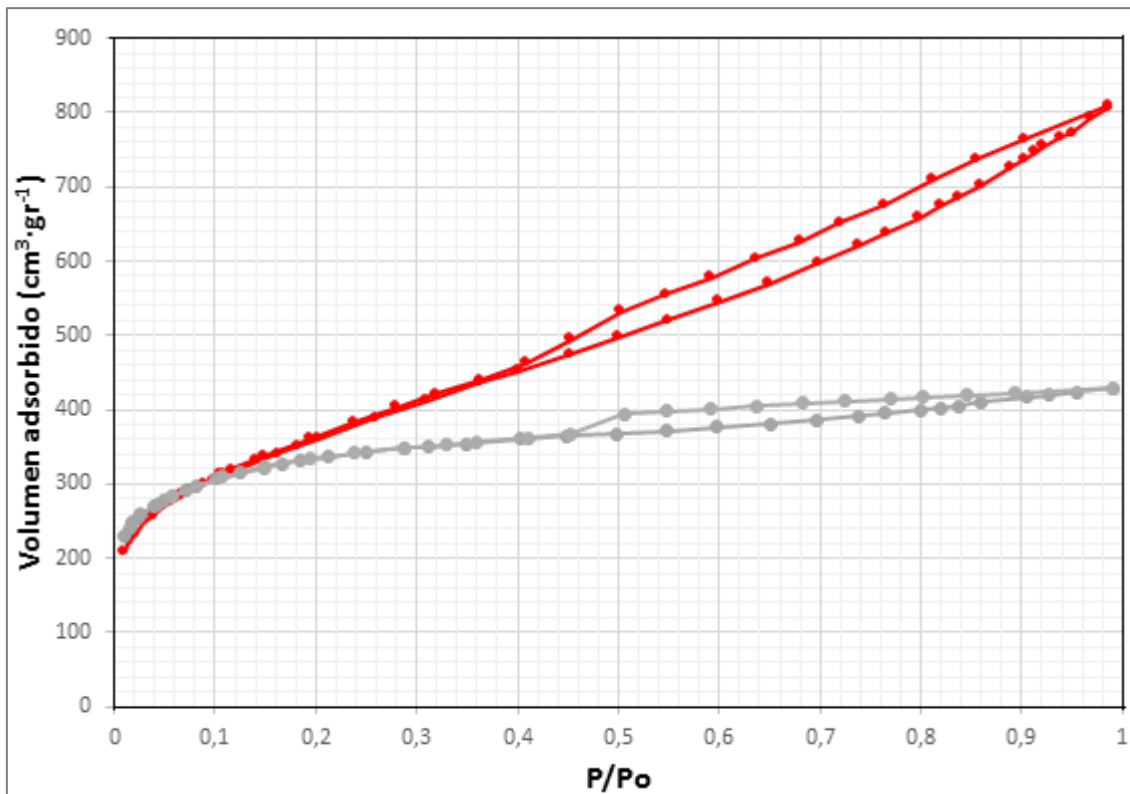
A continuación, se analizan los resultados obtenidos de la caracterización textural, morfológica y química de los materiales adsorbentes estudiados en este trabajo.

3.A.1 - Caracterización de los materiales carbonosos comerciales

En este apartado se describe la caracterización textural, morfológica y química de los dos tipos de carbón activado comerciales. Los adsorbentes empleados se denominaron CAT, cuyo nombre comercial es Hydrogen Sulfide CAT-Ox 4 mm pellet y CARBOPAL, asequible comercialmente como CARBOPAL MB 4S. Los nombres acotados son los que se utilizarán para referirse a estos adsorbentes de aquí en adelante. Con el objetivo de estudiar la estructura interna y la naturaleza de los distintos grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los materiales sólidos se emplearon las técnicas de caracterización descritas en el Capítulo Materiales y Métodos.

3.A.1.1 - Caracterización textural

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K obtenidas para los materiales carbonosos CAT y CARBOPAL.

Figura 1: Isotherma de adsorción de N₂ del carbono CARBOPAL (rojo) y CAT (gris)

En estos gráficos se observa el ciclo de adsorción (curva inferior) y de desorción (curvas superiores), así como el ciclo de histéresis que se forma entre las mismas.

En base en la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [1,2], se pueden caracterizar cualitativamente algunos aspectos que presentan los materiales carbonosos utilizados como adsorbentes. El carbono CAT (isoterma de color gris) se puede encuadrar dentro de las isothermas tipo I con muchas similitudes a las del tipo Langmuir, características de procesos en los que se produce el llenado de microporos, desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin. El ciclo de histéresis es, a partir de una inspección meramente visual y comparativa, del tipo H₄ en el que ambas ramas adsorción-desorción son paralelas y casi horizontales, y que suele asociarse a poros estrechos en forma de hendidura o placa, dando lugar a rendijas laminares, muy comunes en algunos carbones y una distribución de tamaño de poro no uniforme.

En el caso del CARBOPAL, cuya isoterma de adsorción de N₂, se representa con la curva roja, no se observa la formación de un plateau de monocapa de adsorción, y es más difícil asignarle una caracterización final. Presenta propiedades de isothermas del tipo IV, que es propia de materiales mesoporosos y microporos grandes. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la

condensación capilar en mesoporos. El ciclo de histéresis en esta curva es similar a la H_3 , con características similares a las del tipo H_4 . El cambio de pendiente, que es más pronunciado para el CARBOPAL, se debe a la mencionada condensación capilar que se produce en los mesoporos.

La mayoría de los autores señalan que la histéresis a baja presión está asociada con distorsiones en la textura del carbón, con un cambio subsiguiente en la estructura porosa y en el comportamiento frente a la adsorción [3,4]. Para ninguno de los dos carbones comerciales se observa la presencia de ciclo de histéresis a baja presión.

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

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

Tabla 1: Propiedades texturales de los carbones activados comerciales.

Adsorbente	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{externa}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{microp} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C_{BET}	Volumen Total poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Volumen Microp. ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Tamaño de poro medio (nm)
CAT	1189,426	472,73	579,5362	743	0,52616	0,27397	2,2543
CARBOPAL	1287,689	1195,35	98,5003	149	1,09592	0,04450	4,3931

El término S_{BET} se refiere a la superficie específica del material; $S_{externa}$ se obtuvo mediante el método t-plot y se refiere al área superficial externa, mientras que S_{microp} representa la superficie de los microporos. El volumen total de poro fue calculado a partir de la cantidad de N_2 adsorbido empleando $p/p_0 = 0,95$ [5], mientras que el volumen de microporo se determinó empleando el método de Dubinin-Radushkevich [6]. El volumen de mesoporo también se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de N_2 , en el rango de presiones relativas p/p_0 : 0,40-0,95, suponiendo que el volumen molar de nitrógeno líquido es $35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [7].

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

Nuevamente, la ecuación 1, que representa el modelo de BET, se expresa a continuación:

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

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

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

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

Para obtener la distribución de tamaño de poro de los materiales, dada la diferencia en la microporosidad, se emplearon métodos diferentes. Para CAT, que es más microporoso, se utilizó el método DFT, mientras que para el CARRBOPAL se utilizó el método de BJH, que brinda mejores resultados cuando los materiales presentan mesoporosidad. El gráfico que representa la distribución de tamaño de poro para CAT se observa en la Figura 2 y para CARBOPAL en la Figura 3.

Figura 2: Distribución de tamaño de poro en CAT.

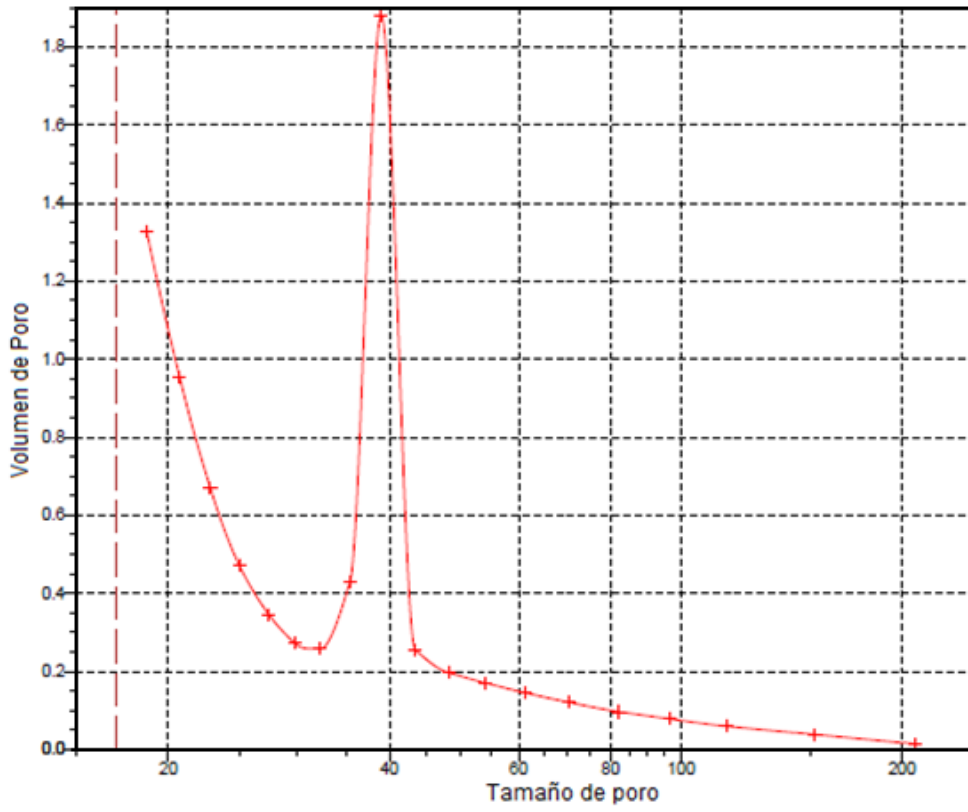
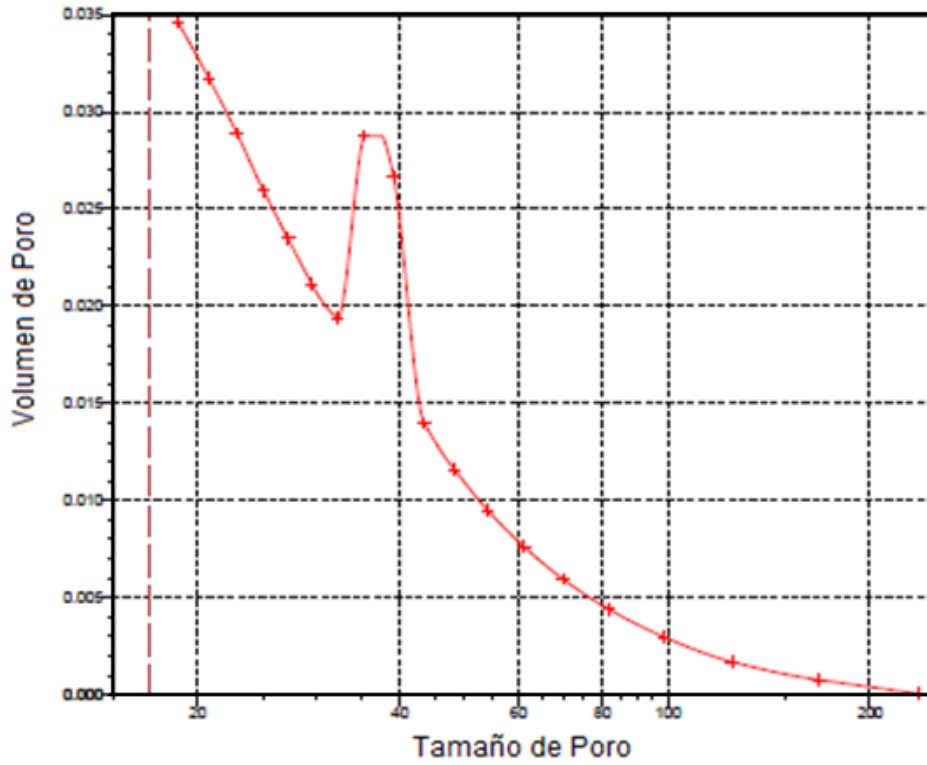


Figura 3: Distribución de tamaño de poro en CARBOPAL.



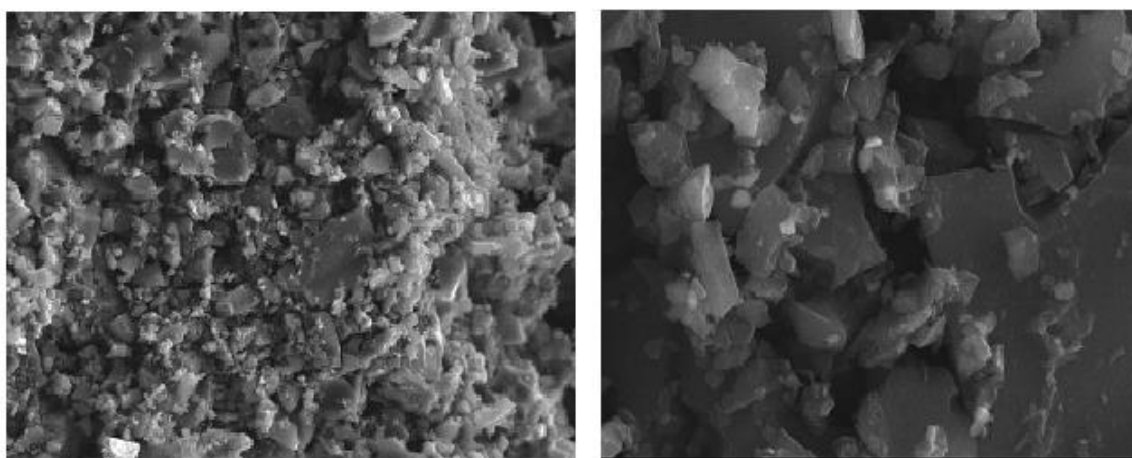
De las distribuciones de tamaño de poros se puede concluir que tanto el carbón activado CAT como CARBOPAL muestran un sistema bimodal (micro y mesoporos) centrado en el intervalo de 3-4nm en el caso del CAT y de 3,4-4,5nm para el CARBOPAL.

3.A.1.2 – Caracterización morfológica

Desde el punto de vista morfológico, la caracterización de los carbones comerciales se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En las Figuras 4 y 5 se pueden observar las imágenes correspondientes a los materiales seleccionados.

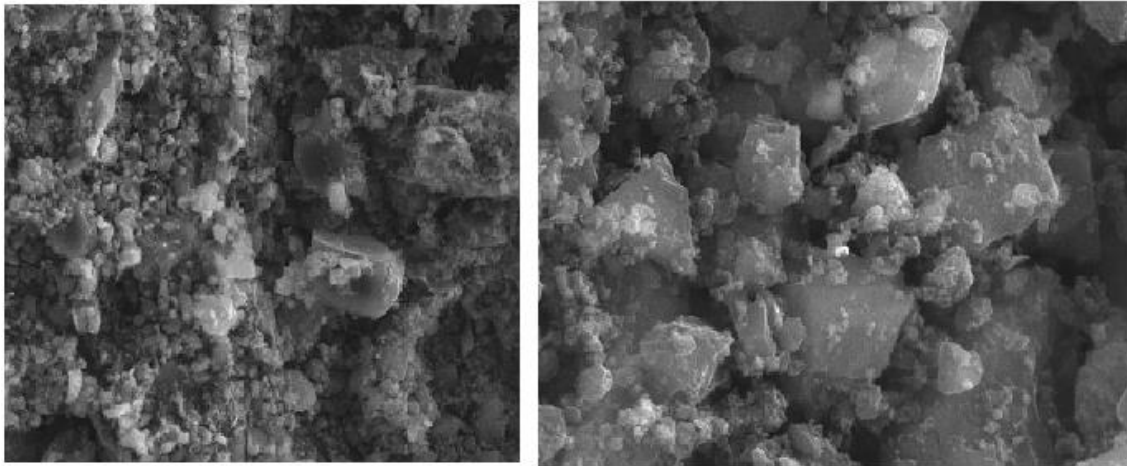
La Figura 4 muestra las imágenes SEM del carbón activado CAT. La microfotografía de la izquierda es una imagen más general, mientras que la de la derecha es una ampliación. Se puede ver que la estructura no es uniforme ni tampoco ordenada, presentando algunas irregularidades. A partir de la imagen más ampliada, no se pueden distinguir presencia de macroporos, implicando un alto grado de microporosidad que se verifica con la adsorción de N_2 y los valores de C_{BET} y del volumen de microporo.

Figura 4: Imágenes SEM del carbono CAT.



Las imágenes en la Figura 5 son las microfotografías del CARBOPAL. Nuevamente no se observa estructura ordenada ni homogénea. En la ampliación, que se muestra a la derecha, no se pueden distinguir los poros (como podría suceder en el caso de aumentar la penetración). Dado que ambos materiales no se tamizaron antes de realizar las microscopías, no se pudo distinguir la homogeneidad de las mismas, observándose algunas partículas de mayor tamaño.

Figura 5: Imágenes SEM del carbono CARBOPAL.



3.A.1.3 - Caracterización superficial y química

Espectros FT- IR

La determinación cualitativa de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados se realizó a través de espectroscopia infrarroja FT-IR. Las Figuras 6 y 7 muestran el espectro infrarrojo de los carbones activos CAT y CARBOPAL respectivamente.

Figura 6: Espectro infrarrojo del carbón CAT.

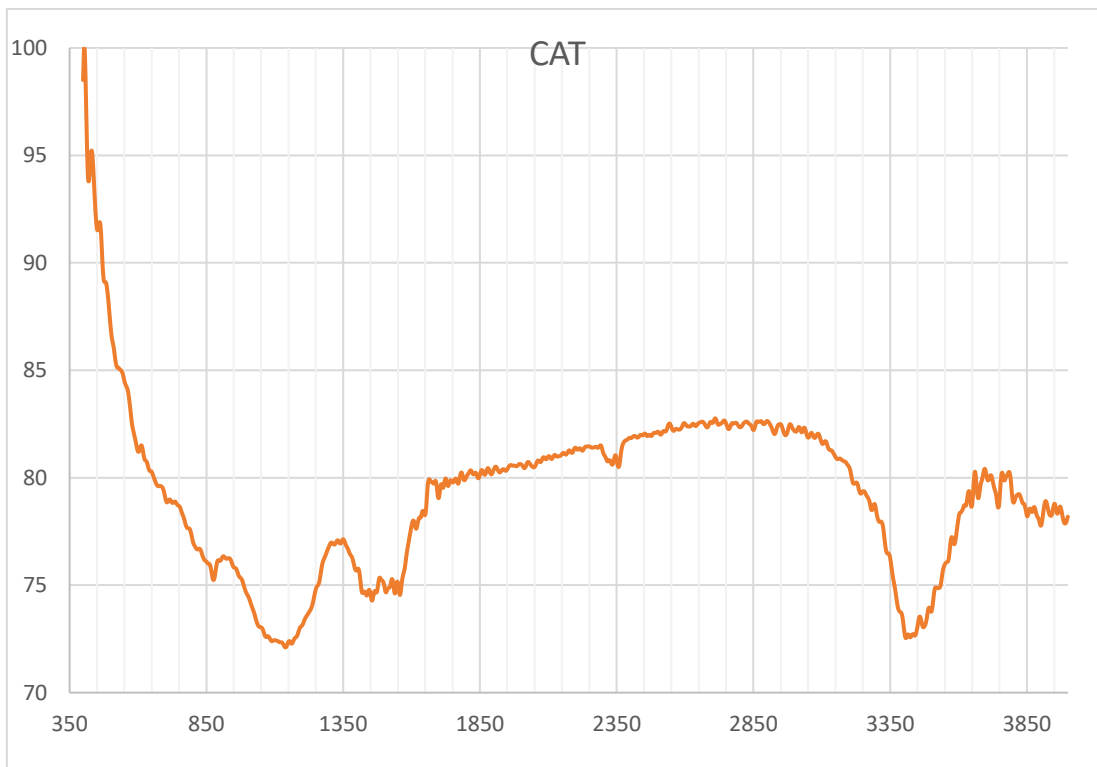
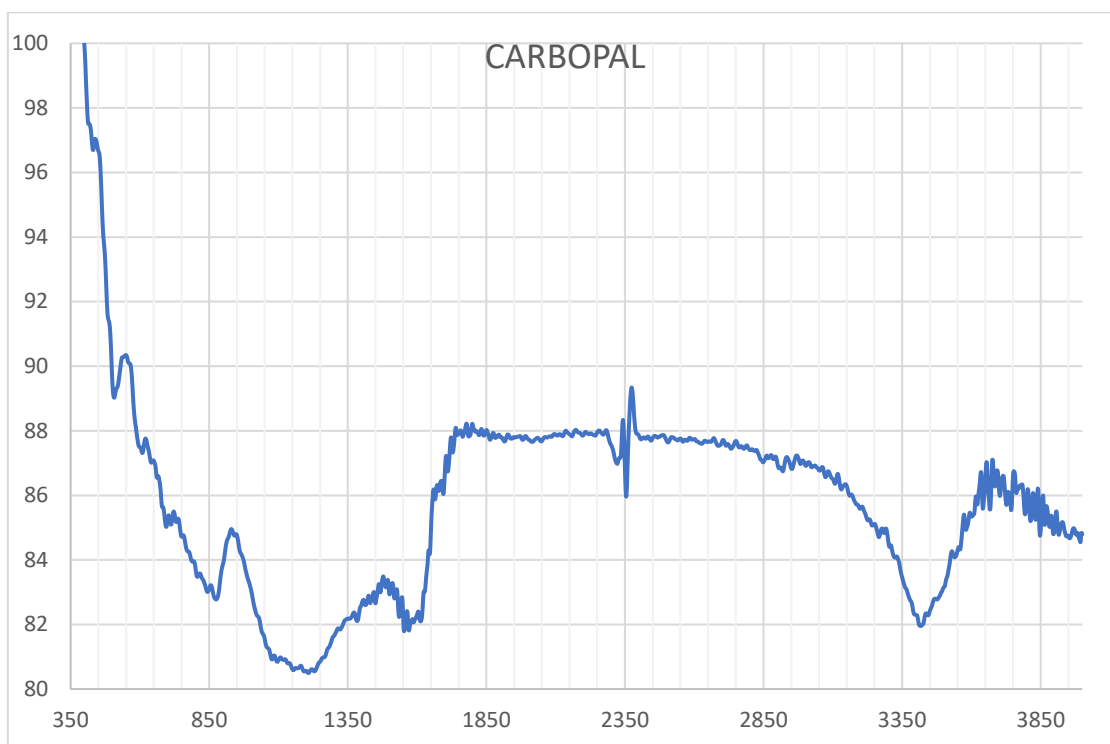


Figura 7: Espectro infrarrojo del carbón CARBOPAL.



Como puede observarse, ambos espectros son muy similares dado el origen carbonoso de los mismos [10-15].

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

A diferencia de lo observado en el espectro CAT, en el espectro CARBOPAL se detectan vibraciones a $1600-1610\text{cm}^{-1}$ que, junto a la banda observada a 1461cm^{-1} indica la presencia de grupos carboxilo (COOH). Considerando el rango entre $1000-1260\text{cm}^{-1}$, se puede confirmar que el CARBOPAL tiene un mayor número de grupos funcionales de tipo ácido comparado con CAT. A 1453cm^{-1} , en el caso de CARBOPAL, se observa una pequeña banda debido a la banda de flexión asimétrica de grupos CH_3 ,

que debería manifestarse en ambos carbones, aunque podría estar oculta por otras bandas presentes. En la región espectral entre 1700 y 1600cm^{-1} es frecuente que exista solapamientos de diversas bandas.

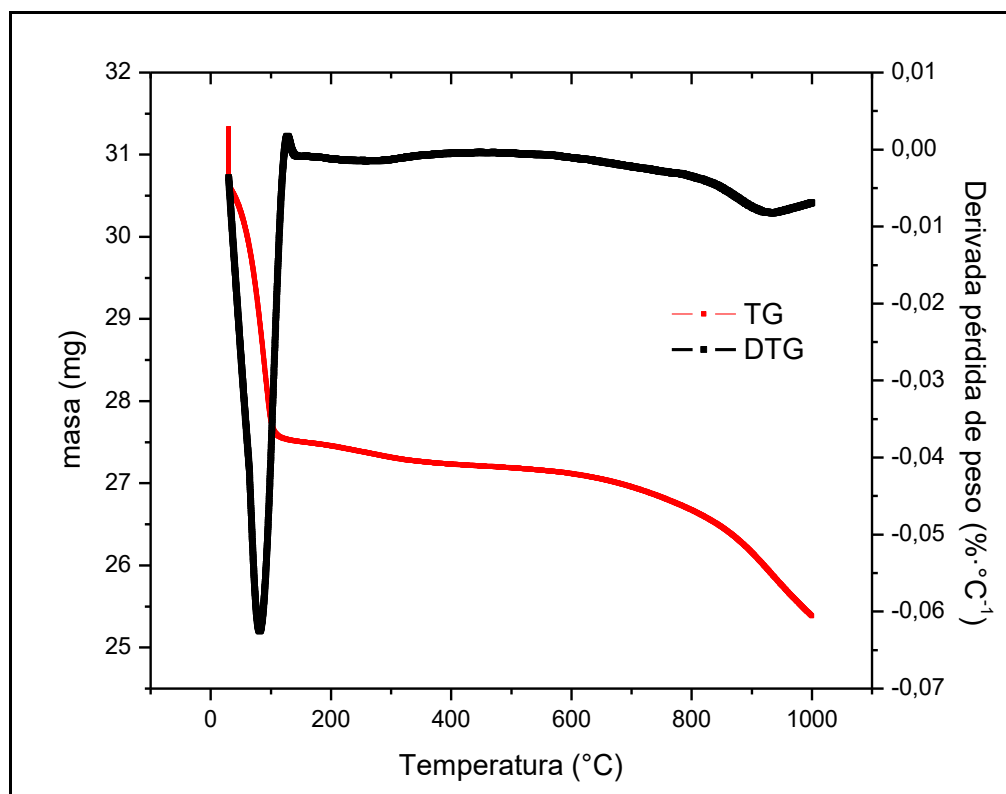
En el intervalo de 1000 - 1260cm^{-1} se observa un pico pronunciado en ambos espectros, indicativo de vibraciones C-O debidas al ácido carboxílico, alcoholes y ésteres que presentan ambos materiales. En la zona entre 800 - 950cm^{-1} aparecen en ambos espectros vibraciones de flexión fuera del plano de C-H en el anillo aromático, y en la región comprendida entre 1582 - 1585cm^{-1} la vibración de estiramiento C=O de grupos lactona y carbonilo.

Análisis termogravimétrico

La masa de la muestra se registra de manera continua en función de la temperatura (aumento gradual de la misma) en una atmósfera inerte. Las muestras fueron previamente secadas 2 hs. a 40°C en tambor de vacío.

En general puede postularse que las estructuras superficiales de oxígeno son estables a temperaturas por debajo de 200°C [16,17]. La Figura 8 muestra el termograma del CAT.

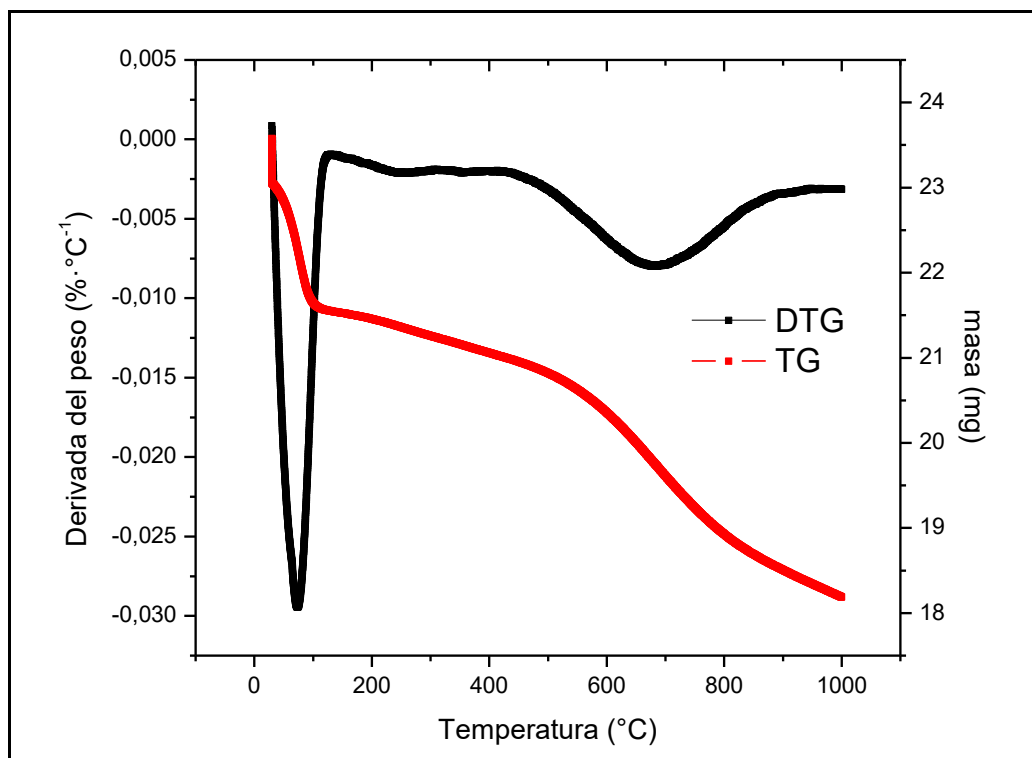
Figura 8: Termograma del carbón CAT.



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

La Figura 9 muestra el termograma obtenido para la muestra de CARBOPAL.

Figura 9: Termograma del carbón activado CARBOPAL.



El análisis del CARBOPAL muestra también una pronunciada pérdida de masa debida a moléculas de agua en el intervalo de 80 a 100°C. Se observa una profunda depresión en el rango entre 600 y 850°C que se atribuye a la descomposición de grupos carboxilo, anhídrido y lactona. Esto concuerda con los datos del espectro infrarrojo, donde el CARBOPAL presenta bandas características de los ácidos carboxílicos más intensas que el CAT.

Método de titulación de Boehm

A fin de cuantificar los grupos ácidos presentes en la superficie de los materiales carbonosos, se realizó la titulación por el método de Boehm.

Se pusieron en contacto 0,1000g de cada uno de los carbones activados con 100,0 ml de solución de NaHCO_3 0,0500M, manteniéndose a 25°C con agitación constante 24 horas. Se dejó decantar el carbón y se extrajeron alícuotas de 10,0ml de sobrenadante de cada una de las soluciones y se titularon con una solución de HCl 0,0518M (valorada con carbonato de sodio como patrón primario).

En segundo lugar, se pusieron en contacto cada uno de los carbones activados con solución de NaOH 0,0500M y siguiendo el mismo procedimiento antes descrito, se pudo determinar la cantidad total de grupos ácidos presentes en cada carbón. A partir de la diferencia entre los grupos carboxilos determinados por este método y la cantidad total de grupos ácidos, se obtuvo la cantidad de grupos fenólicos presentes.

Para determinar los grupos básicos en los carbones, se aplicó el mismo procedimiento empleando HCl 0,0563M y se tituló con una solución de NaOH 0,0539M (valorada utilizando biftalato de sodio como patrón primario), determinándose así la presencia de grupos básicos. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos, indicando que los materiales carbonosos utilizados contienen grupos funcionales ácidos y básicos.

Tabla 2: Concentraciones de grupos funcionales mediante Boehm.

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

Determinación del punto de carga cero

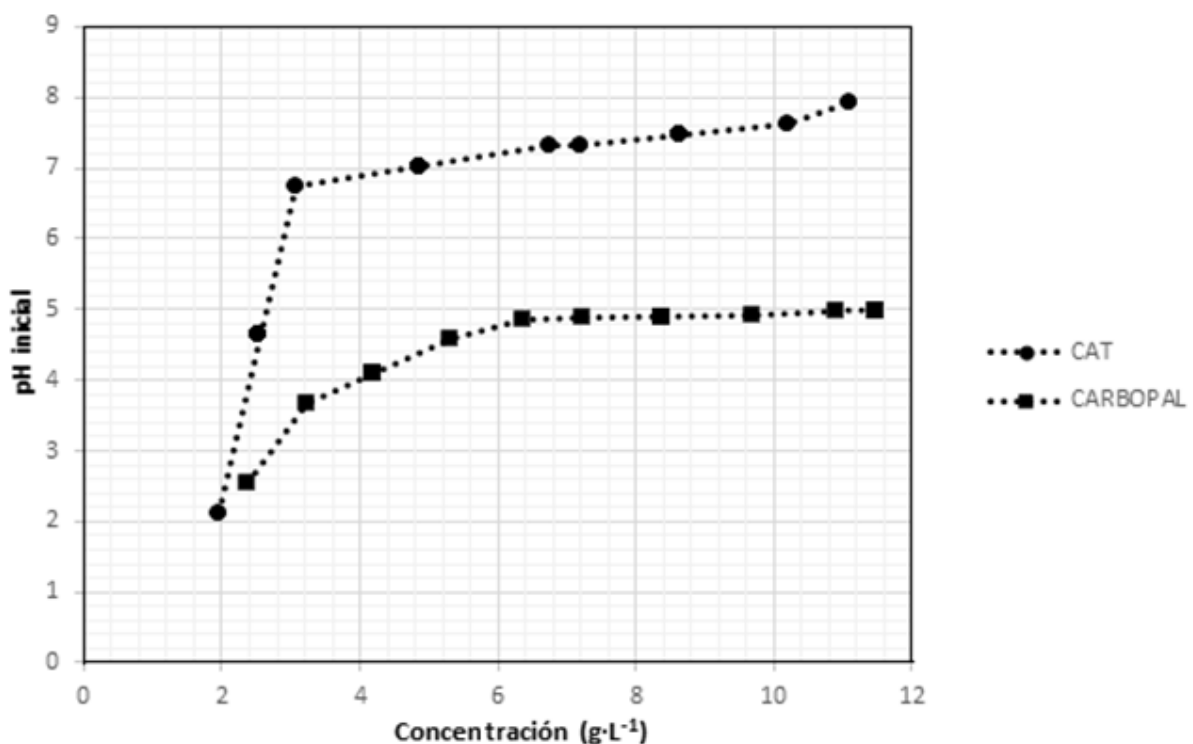
Debido a los diferentes grupos funcionales ácidos y básicos que presentan los materiales carbonosos, la superficie puede estar cargada positiva o negativamente. El punto de carga cero (pH_{PCC}) de un sólido es un valor que engloba tanto a las cargas externas como internas de la superficie sólida, representando por lo tanto la carga neta total.

Para cada uno de los carbones utilizados, se evaluó este valor empleando el método de valoración másica, basado en medir el pH en función de la concentración másica del sólido. Para ello se pesaron en distintos erlenmeyers 0,0500; 0,2000; 0,4000; 0,6000; 0,8000 y 1,0000g de cada carbón activado, y se agregó a cada uno 10,0ml de

solución de cloruro de sodio 0,1000M. Los erlenmeyers se taparon y se dejaron con agitación magnética a 25°C durante 48hs., para que las cargas del carbón se equilibren. Pasadas las 48hs. se midió el pH de cada una de las soluciones con un pH-metro Denver instrument UB10. Finalmente, se representaron gráficamente los valores del pH en función de la masa o concentración de carbón, y al valor en que el pH se mantiene constante (plateau), se obtiene el valor del pH en el punto de carga cero.

La Figura 10 muestra el gráfico obtenido para determinación del pH_{PCC} . En estos gráficos se representa la concentración de material utilizado versus el pH medido.

Figura 10: Determinación del pH_{PCC} .



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

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

Tabla 3: Punto de carga cero para los carbones activados.

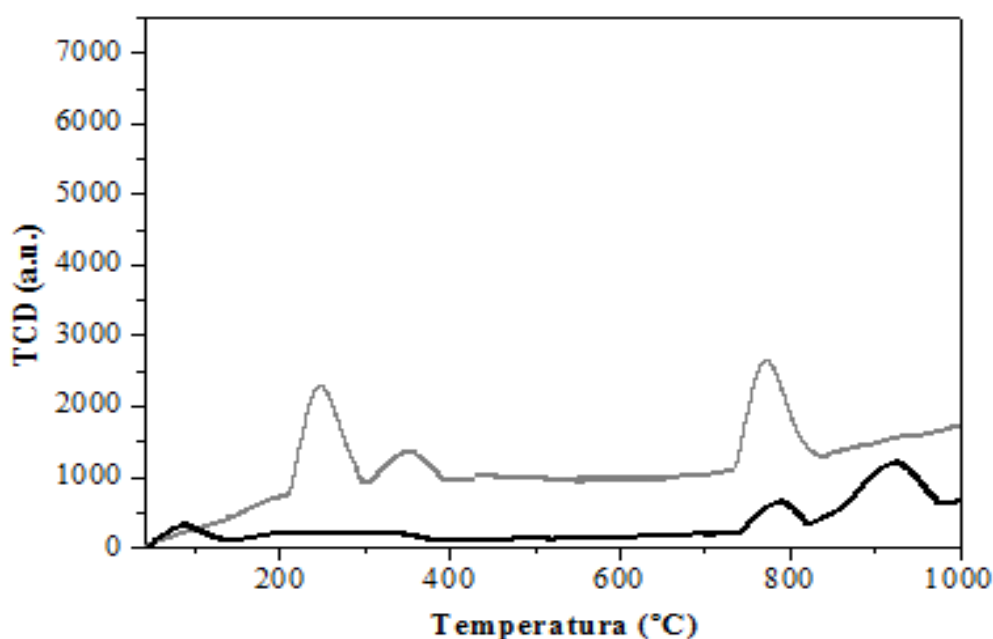
Adsorbente carbonoso	Punto de carga cero (pH _{PCC})
CAT	7,46
CARBOPAL	4,76

El pH_{PZC}, está directamente relacionado con el contenido de oxígeno en la superficie de los adsorbentes [18]. El carácter básico del CAT se relaciona con la presencia de electrones pi deslocalizados en la superficie del material y con grupos básicos. La disminución en el valor de pH_{PCC} implica un aumento en la cantidad de oxígeno en la superficie de los materiales debido a la presencia de grupos ácidos (COOH o Ph-OH).

Descomposición térmica programada (TPD)

La Figura 11 muestra los perfiles de las curvas del estudio TPD para los carbones comerciales CAT y CARBOPAL.

Figura 11: Perfil TPD de CAT (negro) y CARBOPAL (gris).



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

En el caso del CARBOPAL se observa la pérdida de masa a temperaturas entre 200-300°C que indicaría la descomposición de grupos ácidos y entre 700 y 800°C donde se descomponen grupos funcionales básicos.

3.A.2 - Caracterización del carbón activado sintetizado

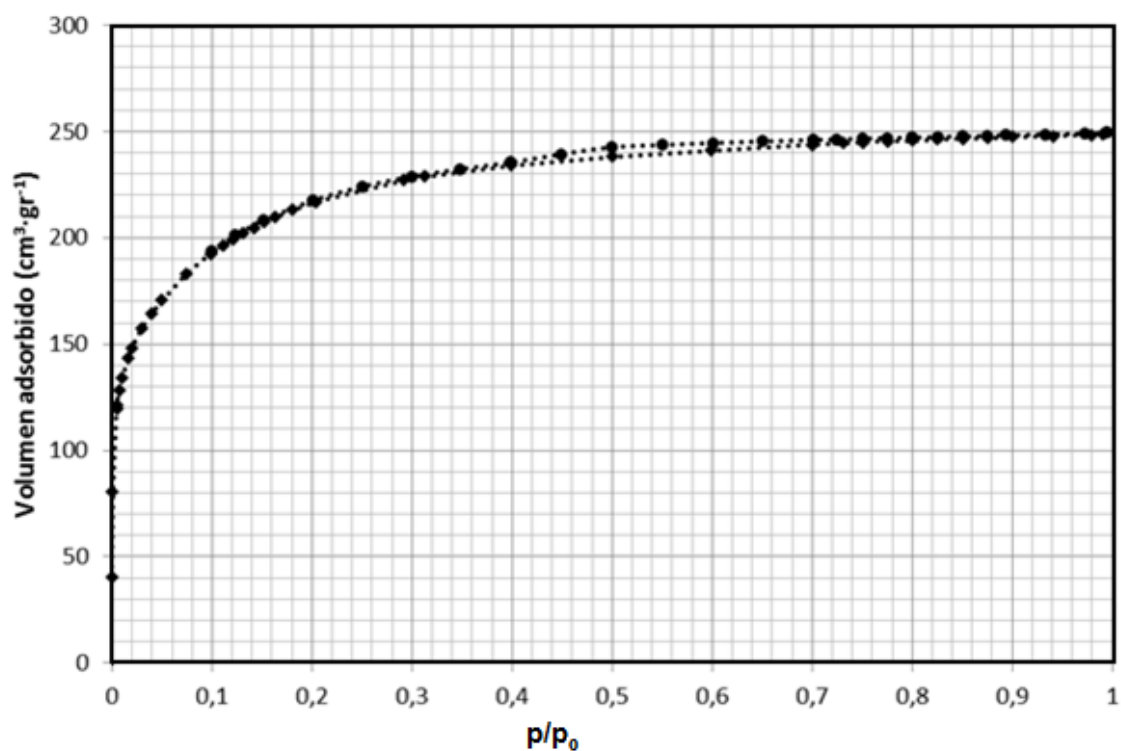
El producto natural utilizado para la síntesis del adsorbente fue el carozo de aceituna seco, la síntesis de este carbón activado se ha indicado en el capítulo de Materiales y Métodos. A continuación se presentan los resultados de su caracterización.

3.A.2.1 - Caracterización textural

Isoterma de adsorción de N₂

En la Figura 12 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ a 77K obtenidas para el carbón activado AC-Os.

Figura 12: Isoterma de adsorción de N₂ del AC-Os.



Esta isoterma es diferente, a simple vista, a las analizadas con los materiales comerciales. En este caso, la curva se adapta, de acuerdo al sistema de clasificación de la IUPAC, a una isoterma tipo I. Es perfectamente adaptable del modelo de Langmuir, propia de materiales microporosos y de baja superficie específica.

La Tabla 4 muestra las propiedades texturales del carbón sintetizado.

Tabla 4: Propiedades texturales del adsorbente AC-Os.

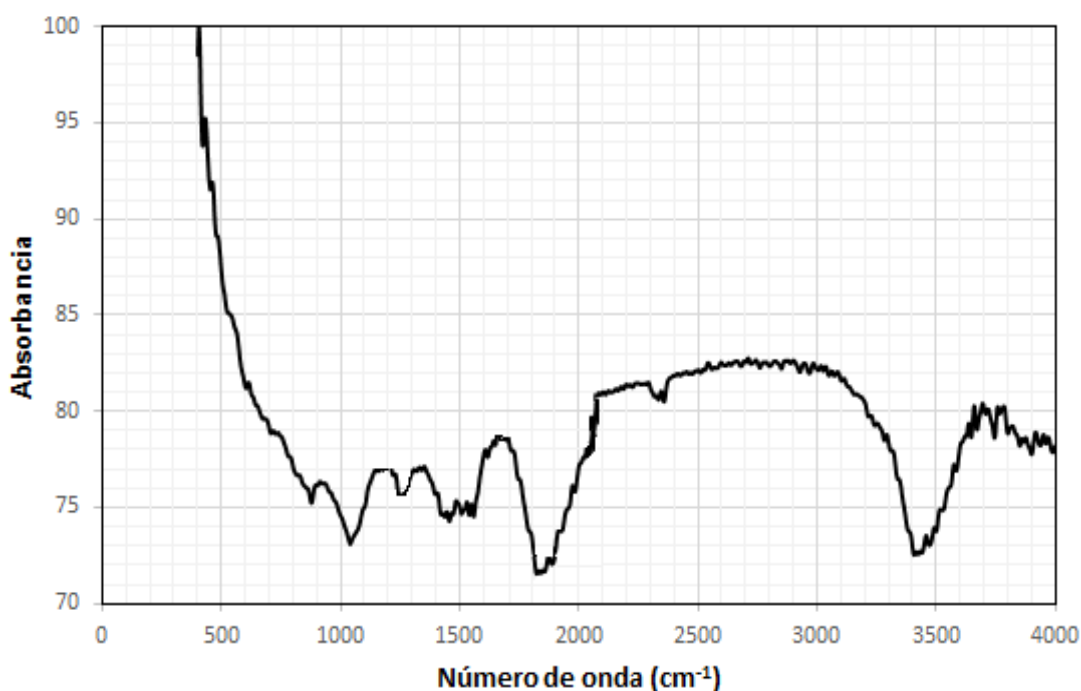
Adsorbente	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{externa}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{microp} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C_{BET}	Volumen Total poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Volumen Microp. ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Tamaño de poro medio (nm)
Ac-Os	795,4965	418,3043	377,1922	158,9692	0,3277	0,1488	17,1970

La superficie específica es inferior a la de los otros materiales carbonosos, pero su grado de microporosidad (dada por los valores de C_{BET}) es superior a la del CARBOPAL. El ciclo de histéresis, aunque pequeño, es paralelo a la curva de adsorción.

Espectro Infrarrojo

La Figura 13 muestra el espectro FT-IR del carbón activado obtenido a partir de carozos de aceitunas.

Figura 13: Espectro infrarrojo de la muestra del carbón AC-Os.



En este caso se puede observar, a diferencia de los otros carbones comerciales, la presencia de un pico pronunciado en la zona de $1800 cm^{-1}$ (característico del grupo carboxilo). Se puede inferir entonces que en este tipo de carbón existe una mayor abundancia de grupos carboxilos en relación a los otros, lo que podría explicarse debido a que en su síntesis se utilizó H_3PO_4 que facilitaría la formación del grupo carboxilo y de otros grupos ácidos.

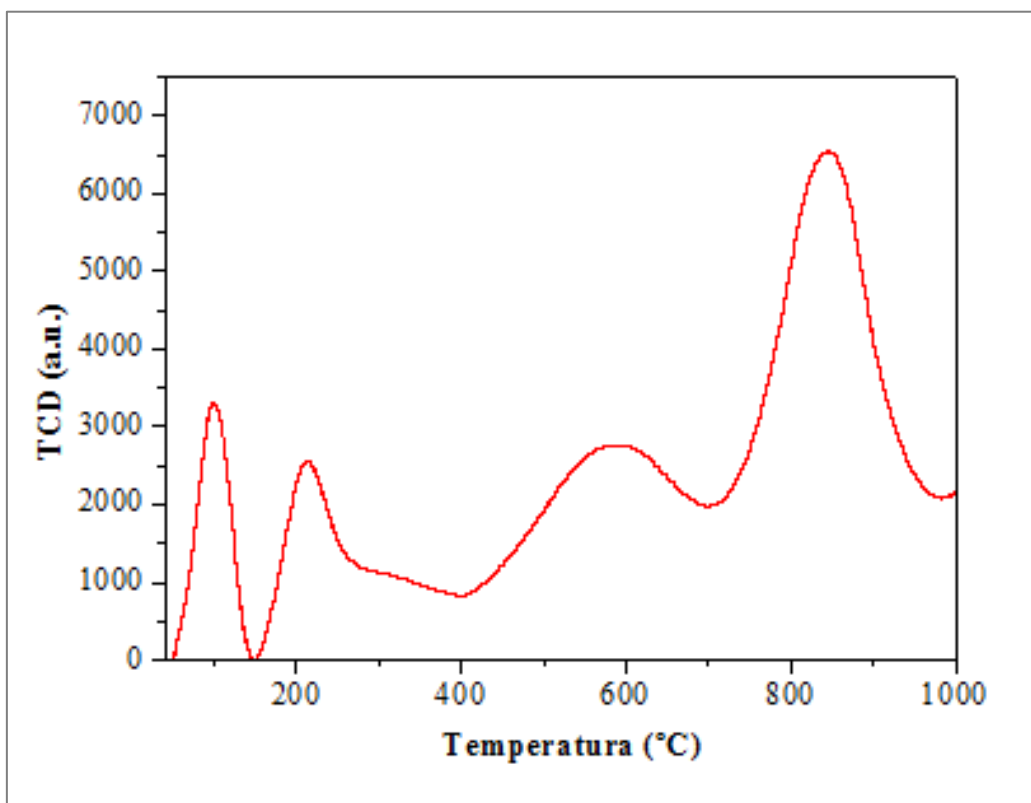
Determinación del pH del punto de carga cero

El valor de pH del punto de carga cero se determinó empleando la misma técnica experimental que para los carbones comerciales, obteniéndose un valor de 2,56. Este valor, mucho menor que en el caso de los carbones comerciales, es consistente con un aumento en la cantidad de oxígeno en la superficie de los materiales debido a la presencia de grupos ácidos (COOH o Ph-OH).

Descomposición Térmica Programada (TPD)

La Figura 14 muestra el perfil de la curva del estudio TPD para el carbón sintetizado a partir de carozos de aceitunas.

Figura 14: Descomposición térmica programada para el carbón sintetizado a partir de carozos de aceitunas.



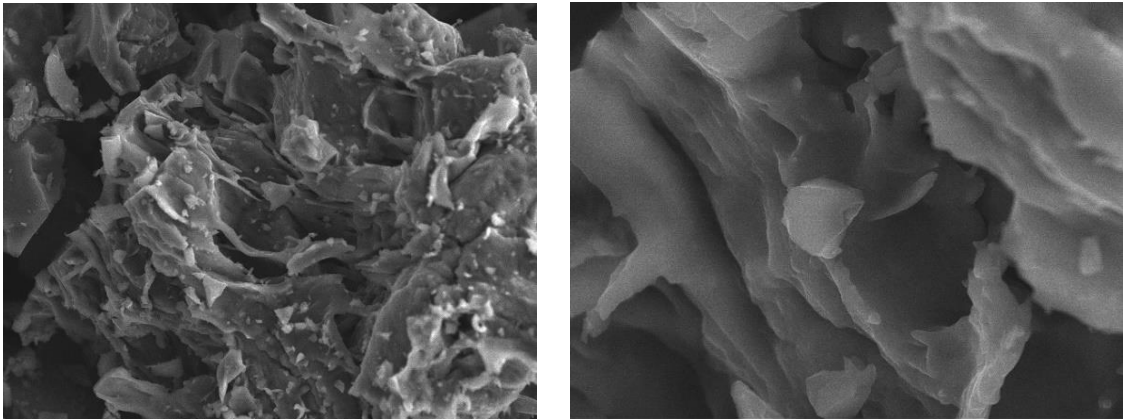
En la superficie de este carbón activado se puede apreciar la presencia de una gran variedad de grupos funcionales oxigenados. En el rango de 50 a 150°C y 200 y 450°C se observan picos que indicarían la descomposición de grupos ácidos (COOH, fenoles y lactonas). En el rango de 700 a 1000°C, se observa el pico más elevado, en esa zona se descomponen grupos funcionales básicos, como quinonas, carbonilos y anhídridos.

3.A.2.2 – Caracterización morfológica

SEM

La Figura 15 muestra las imágenes obtenidas con el microscopio de barrido para el carbón activado AC-Os. La microfotografía de la derecha es una ampliación.

Figura 15: Imágenes SEM del carbono AC-Os.



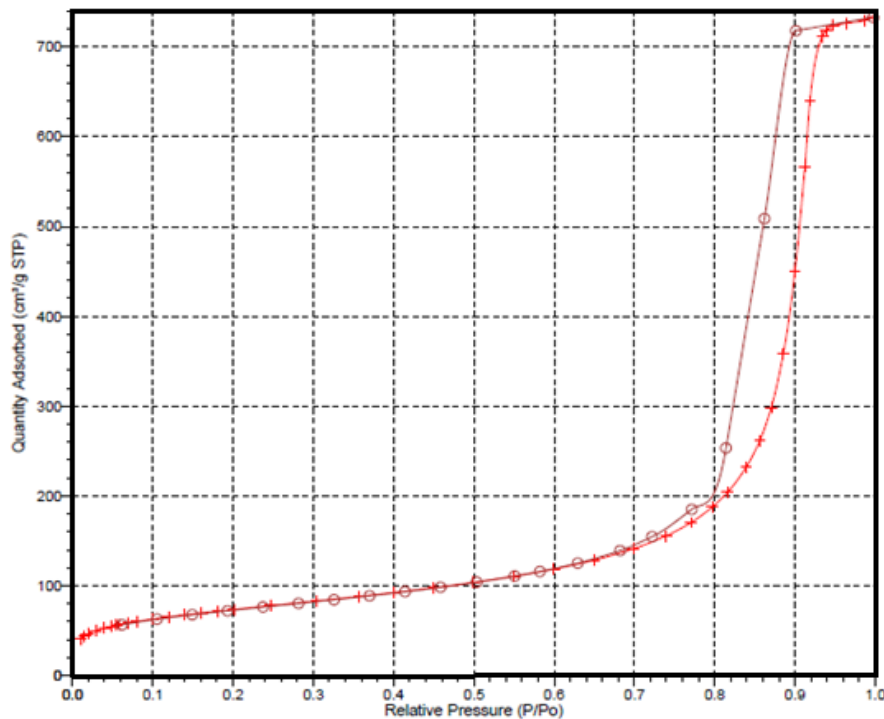
Se observa que la superficie es menos rugosa que en el caso de los carbones comerciales y que los poros son más grandes que en el caso del CAT.

3.A.3 - Materiales adsorbentes silíceos

3.A.3.1 - Caracterización textural y superficial

Isoterma de adsorción de nitrógeno

En la Figura 16 se muestran las isotermas de adsorción de N₂ a 77K obtenidas para la sílica amorfa.

Figura 16: Isotherma de adsorción de N₂ de sílica amorfa.

Es posible observar que este material presenta gran diferencia con los materiales carbonosos previamente analizados. Dentro del sistema de clasificación de BDDT, la curva es muy similar a una isoterma tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H₁. El ciclo tipo H₁ es característico de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, con una distribución de tamaño de poro estrecha. Suele producirse en materiales con poros geoméricamente cilíndricos, lo que concuerda perfectamente con materiales como la sílica, cuya estructura es de esferas aglomeradas.

La Figura 17 muestra la isoterma de adsorción de N₂ de la sílica modificada con grupos amino y con grupos tioles, mientras que la Tabla 5 resume algunas de sus propiedades texturales más importantes.

Figura 17: Isoterma de adsorción de sílica-NH₂ y sílica-SH.

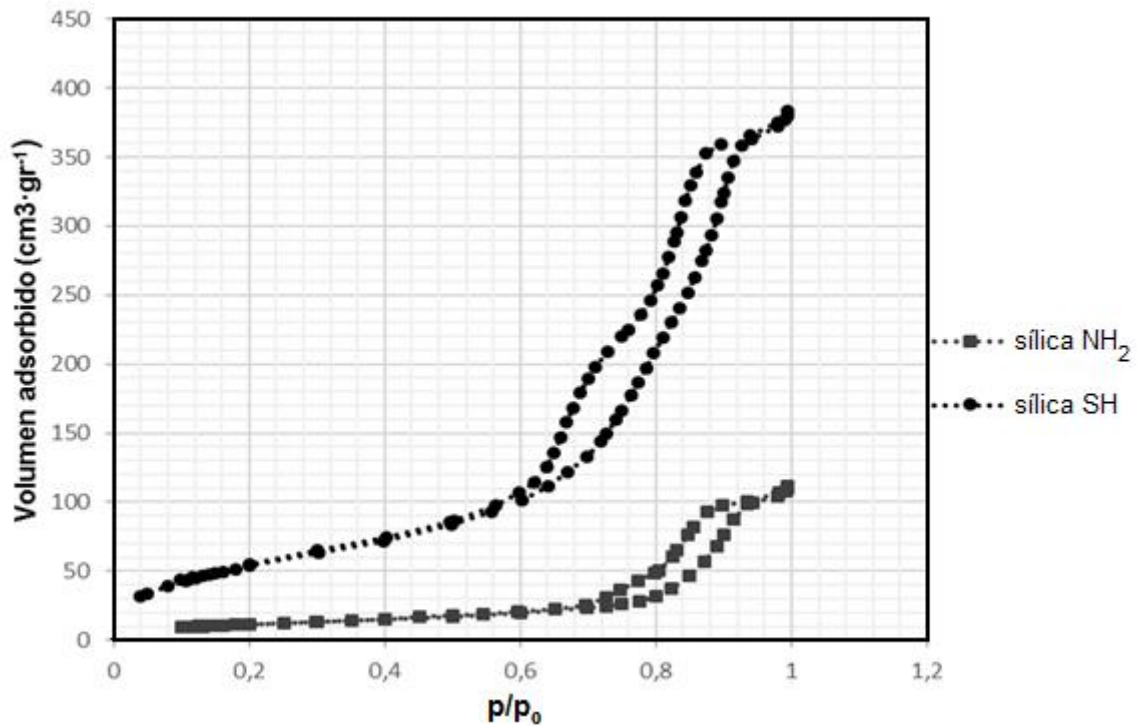


Tabla 5: Propiedades texturales de los adsorbentes utilizados.

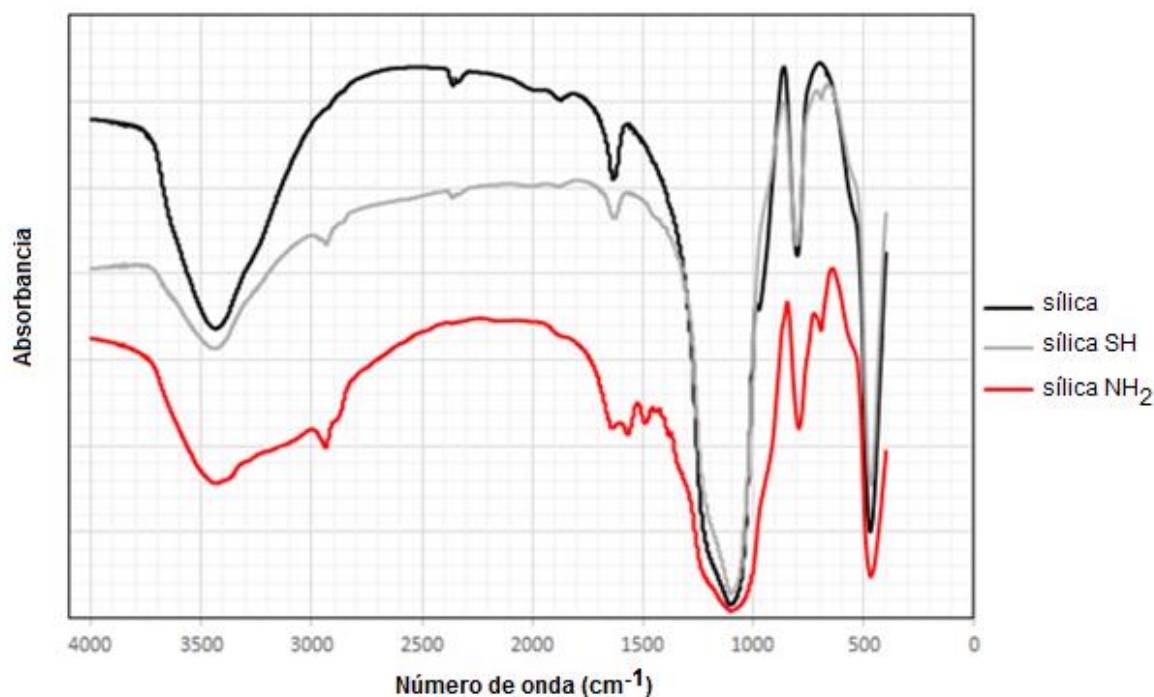
Adsorbente	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S _{microp} (m ² ·g ⁻¹)	C _{BET}	Volumen Total poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Volumen Microp. (cm ³ ·g ⁻¹)	Tamaño de poro medio (nm)
Silice	263,7389	27,2069	139,5837	1,11146	0,010573	17,1970
Silice-NH ₂	255,7889	-	-	0,14875	-	19,07668
Silice-SH	205,3213	-	38,8076	0,53055	-	11,45148

El bajo valor de la constante C_{BET} para todos los elementos silíceos, en comparación con los materiales carbonosos, demuestra que los primeros poseen menor carácter microporoso. A partir de la adsorción-desorción de N₂ es posible determinar el tamaño de poro y la distribución de los mismos en la superficie del material.

Espectro infrarrojo

La Figura 18 muestra el espectro infrarrojo de la sílica amorfa (en negro) de la sílica funcionalizada con grupos amino (en rojo) y grupos tiol (en gris).

Figura 18: Espectro infrarrojo de la sílice y la sílice modificada.



Se observan que los espectros FT-IR de la sílice amorfa y las sílicas derivatizadas son similares, con excepción de pequeños picos debidos a grupos funcionales característicos.

En la zona comprendida entre 480 y 500cm^{-1} , se observa un pico que se asigna al modo de vibración de balanceo de los enlaces de Si-O [19]. A 800cm^{-1} se produce la vibración tipo *bending* de los enlaces Si-OH, mientras que en la región de 970 - 980cm^{-1} se produce el estiramiento del Si-OH [20]. Asimismo, se observan bandas alrededor de 2400cm^{-1} y 1600cm^{-1} debidas a distorsiones en el estiramiento Si-OH. A 1090cm^{-1} , se observa el pico más pronunciado que corresponde a la flexión del enlace Si-O-Si [21]. Entre 3400 y 3500cm^{-1} , se pueden observar los picos correspondientes a las vibraciones de los enlaces Si-OH.

En el caso de las sílicas derivatizadas se observa una disminución en la intensidad de las bandas debidas a las vibraciones Si-OH. Cualquier absorción IR debida a los modos de vibración asignados a los enlaces Si-O-C está enmascarada por las fuertes señales de absorción de Si-O-Si a 1100cm^{-1} . Asimismo, es notoria la disminución o desaparición de las bandas a 400cm^{-1} y 1600cm^{-1} debidas a distorsiones en el estiramiento Si-OH.

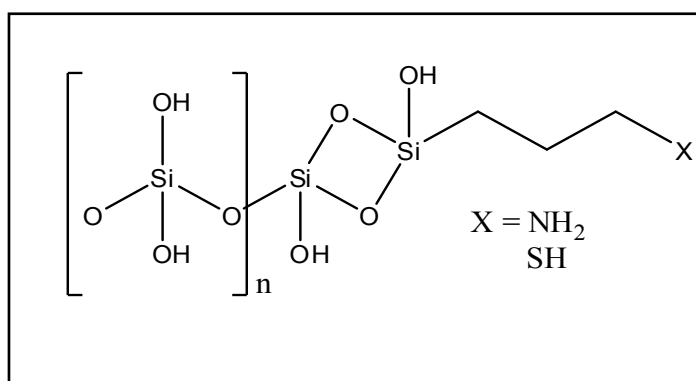
En los dos adsorbentes derivatizados se observan picos en la región 3000 a 2800cm^{-1} que no se observan en se observan en la sílica desnuda y son asignadas al estiramiento asimétrico del enlace C-H debidos a los grupos orgánicos unidos covalentemente a la sílice. En el caso de la sílica derivatizada con grupos tioles, deberían observarse bandas de vibración C-S entre 800 y 570cm^{-1} , de vibración S-H en la zona del 3610cm^{-1} , y de tensión S-H en la zona de 2550cm^{-1} , pero todas se encuentran enmascaradas por las tensiones y vibraciones características de la sílica desnuda.

En el caso particular de la sílica derivatizada con grupos aminos, en el espectro IR se observan las dos bandas de flexión NH a 1640 y 1560cm^{-1} , alrededor de $700\text{-}650\text{cm}^{-1}$ se observa la banda correspondiente a la torsión C-N, mientras que la banda de tensión N-H se encuentra enmascarada por la correspondiente a las vibraciones Si-OH.

Estas observaciones avalan la unión covalente de los grupos orgánicos a la superficie de la sílice.

Se puede suponer que la estructura de las sílices derivatizadas sea del tipo de la representada en la Figura 19.

Figura 19: Estructura propuesta para la sílica funcionalizada.



3.A.4 - Conclusiones parciales

A continuación, se resumen los resultados más relevantes recogidos en el presente capítulo.

- ✓ Las isotermas de adsorción del nitrógenos sobre el carbón activado comercial (BET) CAT y del CARBOPAL se clasifican dentro del *tipo I* o *tipo Langmuir*, propia de materiales microporosos, y *tipo IV*, propia de materiales mesoporosos y microporos grandes. El ciclo de histéresis en estas curvas se

puede clasificar dentro del tipo H₄ propio de rendijas laminares para el carbón CAT, y de forma de hendidura y H₃, para el carbón CARBOPAL.

- ✓ Los análisis mediante FT-IR y TPD demostraron que, si bien son de naturaleza semejante, el carbono CAT no contiene grupos ácidos (carboxilo, fenoles, lactonas) en su mayoría, mientras que el CARBOPAL presenta un carácter ácido. Esta condición pudo ser confirmada mediante el método de titulación de grupos funcionales de Boehm y la medida del punto de carga cero para estos materiales, cuyo valor fue de 7,46 y 4,76, respectivamente.
- ✓ El carbón activado sintetizado a partir de carozo de aceitunas presenta una isoterma marcadamente tipo I, aunque su grado de microporosidad no es tan elevado como en el caso del carbono CAT. Su carácter ácido es esperable considerando el método de síntesis utilizado, siendo confirmado mediante espectroscopia infrarroja y descomposición térmica.
- ✓ En el caso de la sílica, se observa que la superficie es menos rugosa que en el caso de los carbones comerciales y que los poros son más grandes que en el caso del CAT. La isoterma de adsorción es muy similar a una isoterma tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H₁, característico de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, con una distribución de tamaño de poro estrecha. El bajo valor de la constante CBET para todos los elementos silíceos, en comparación con los materiales carbonosos, demuestra que la sílice posee menor carácter microporoso.
- ✓ Respecto de la derivatización de la sílice, los datos espectroscópicos avalan la unión covalente de los grupos orgánicos a la superficie de la sílice.

3.A.5 – Referencias bibliográficas

- [1] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [2] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
- [3] Arnell, J.C., McDermott, H.L., *Surface Activity*, Vol. 2, Butterworth, Londres (1957).
- [4] Everett, D.H. *The Solid-Gas Interface*, Vol. 2, Ed. E.A. Flood, Marcel Dekker, Nueva York (1967).
- [5] Haghseresht, H., Lu, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-rejected-derived adsorbents. *Energy and Fuels* **12**, 1100 – 1107 (1998).
- [6] Dubinin, M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non uniform surfaces. *Chem. Rev.* **60**, 235-241 (1960).
- [7] Newcombe, G., Drikas, M. Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* **35**, 1239-1250 (1997).
- [8] Gregg, S., Sing, K., *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd ed. Academic Press; (1982).
- [9] Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., Sapag, K. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Micropor. Mesopor. Mat.* **200**, 68-78 (2014).
- [10] O'Reilly, J.M., Mosher, R.A. Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy. *Carbon* **21**, 47-51 (1983).
- [11] Silverstein, R.M., Bassier, G.C., Morrill, T.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Ed. John Wiley & Sons, Nueva York (1991).
- [12] Pradhan, B.K., Sandle, N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* **37**, 1323-1332 (1999).
- [13] Venter, J.J., Vannice, M.A., Applicability of “drifts” for the characterization of carbon-supported metal catalysts and carbon surfaces. *Carbon* **26**, 889-902 (1988).
- [14] Ishizaki, C., Martí, I. Surface oxides structures on a commercial activated carbon. *Carbon* **19**, 409-412 (1981).

- [15] Donnet, J.B. The chemical reactivity of carbons. *Carbon* **6**, 161-176 (1968).
- [16] Takahagi, T., Ishitani, A. XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber. *Carbon* **22**, 43-46 (1984).
- [17] Boehm, H.P., *Advances in Catalysis*, Ed. D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, Academic Press, New York (1966) p. 179.
- [18] Radovic, L.R, Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., Leon, C.A., Scaroni, A.W. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* **9**, 1339-1348 (1997).
- [19] Bell, R.J, Bird, N.F., Dean, P. Normal mode assignments in vitreous silica, germania and beryllium fluoride, *J. Phys. C Solid State Phys.* **72**, 299-303 (1968).
- [20] Morrow, B.A., McFarlan, A.J. Surface Vibrational Modes of Silanol Groups on Silica. *J. Phys. Chem.* **96**, 1395-1400 (1992).
- [21] Llansola Portolés, M. J., Rodríguez Nieto, F., Soria, D. B., Amalvy, J. I., Peruzzo, P.J., Mártire, D.O., Kotler, M.O., Holub, O., Gonzalez, M.C. Photophysical Properties of Blue-Emitting Silicon Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13694 – 13702 (2009).

3.B – Bentazona



3.B.1 - Introducción

La bentazona, cuyo nombre químico es: 3-isopropil-(1H)-2,1,3-benzotiadiazin-4-(3H)ona-2,2-dióxido (CAS 25057-89-0 y 50723-80-3 el de su sal sódica), es un herbicida de contacto de post-emergencia de amplio espectro perteneciente al grupo químico de las benzotiadiazinonas. A principios de la década de 1970, el herbicida surgió como uno de los medios más eficaces para controlar selectivamente las malas hierbas de hoja ancha en los cultivos de frijol en Francia, mientras que actualmente se utiliza ampliamente en todo el mundo, especialmente en China, usado para el control selectivo (por ende afectando únicamente a las plantas que no pueden metabolizarlo) de malezas de hoja ancha (dicotiledóneas y algunas ciperáceas no rizomatosas), siendo absorbido por el follaje y muy débilmente traslocado a partir de él. Es usado en campos de alfalfa, arroz, arveja, cebolla, espárrago, lino, maíz, maní, papa, poroto, soja, sorgo, árboles frutales y otros cultivos y, al ser de contacto, implica que afecta a las partes de la planta en donde es aplicado [1]. Es usado a su vez sobre hierbas que son tolerantes a otro pesticida tan tóxico como el 2,4-D, generalmente aplicado a tasas de 1,0 a 2,2kg.ha⁻¹.

La forma de aplicación de los pesticidas post-emergentes, como la bentazona, se basa en que, una vez producido el crecimiento inicial de los tallos de la planta (cuyo tiempo depende de cada especie en cuestión), los agroquímicos impiden el crecimiento a su alrededor de malezas u otras plantas que compitan con el cultivo de importancia (y por ende de los nutrientes del suelo).

En menor medida, la bentazona se absorbe por las raíces siendo, en este caso, traslocado en sentido acrópeto (se desarrolla desde la base hacia el ápice) en el xilema (tejido vegetal formado por células muertas, rígidas y lignificadas que conducen la savia y sostienen la planta). Se metaboliza rápidamente, se conjuga y se incorpora como componente natural de la planta. Dentro del organismo, afecta en diversos procesos bioquímicos: inhibe la reacción de Hill (o fase luminosa de la fotosíntesis) que depende directamente de la energía lumínica para poder obtener energía química en forma de ATP y NADPH, a partir de la disociación de moléculas de agua y la fijación fotosintética de CO₂ en ciertas plantas [2]. Además, otro de sus efectos es la acción destoxificadora producida por la conjugación con la glucosa, en donde es absorbido por las hojas, inhibiendo la transferencia de electrones durante la fotosíntesis y provocando estrés oxidativo por acumulación de los electrones fotosintéticos en el sistema PSII [3,4,5]. Su acumulación provoca la aparición de una importante cantidad de especies radicalarias altamente reactivas, tales como la clorofila triplete y oxígeno singlete, causantes de este estrés oxidativo. Las plantas sensibles a este pesticida muestran clorosis (enfermedad

de las plantas, debida a la falta de ciertas sales, que produce la pérdida del color verde de las mismas) a partir de 3 a 5 días desde su aplicación, seguida por la disecación de las hojas y la subsiguiente muerte de las mismas.

La deposición de aplicaciones aéreas, lixiviación o escorrentía de tierras agrícolas en algunos países [6] y la descarga indiscriminada de aguas residuales industriales han causado la contaminación de los recursos hídricos por bentazona. El pesticida ha sido clasificado como un carcinógeno del Grupo E (evidencia de no carcinogenicidad a los humanos) por la Oficina de Programas de Plaguicidas (OPP).

La presencia de bentazona tanto en aguas superficiales como subterráneas se ha destacado en varios países europeos en concentraciones superiores al límite establecido por la Unión Europea para las aguas subterráneas, fijado en $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Químicamente, la bentazona es ligeramente soluble en agua y muy resistente a la hidrólisis no siendo susceptible de sufrir degradación abiótica aunque sí de fotodegradación, tanto en el suelo como en el agua [7], pero al presentar un bajo coeficiente de partición octanol-agua tiene una gran movilidad en el suelo y por ende es moderadamente persistente en el medio ambiente. Debido a la baja afinidad de unión al suelo y a esta movilidad relativamente alta en los mismos [8], la bentazona se ha detectado frecuentemente en aguas superficiales y subterráneas a una concentración superior al umbral para el agua potable, provocando un riesgo potencial para los organismos acuáticos y para las personas [9]. El uso de bentazona se ha vuelto muy popular para el control de malas hierbas y cultivos de hoja ancha desde el año 2003, después de la prohibición de la atrazina en la Unión Europea. Se comercializa bajo el nombre BASAGRAN®, marca registrada por la compañía BASF, en solución acuosa al 48 y 60%.

La bentazona está catalogada, según la OMS, como un herbicida de clase III, presentando toxicidad aguda y crónica. La mezcla de este pesticida con otros herbicidas, como Clorimurón, 2,4-DB, Imazaquin y Flumiclorac aumenta su toxicidad pasando a ser categoría II. Las cantidades residuales de bentazona han sido monitoreadas en el agua, suelo, miel, plantas, frutas y verduras y se ha reportado su efecto negativo en la salud de los animales [10,11].

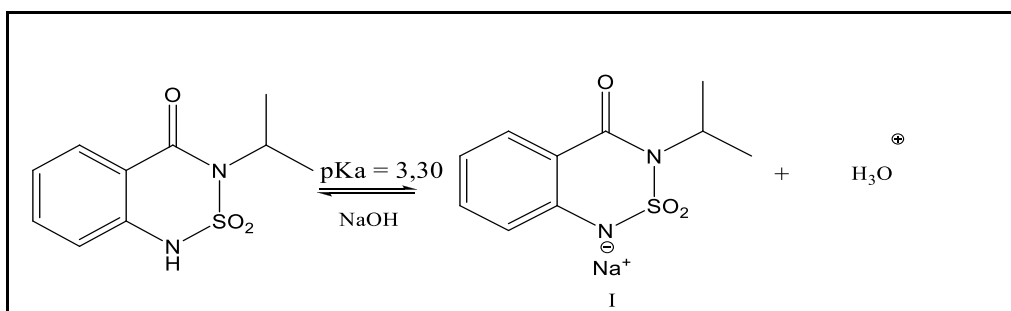
Este pesticida, como se ha mencionado anteriormente, se sintetizó según literatura y se purificó mediante recristalización con agua (p.f. $137-138^{\circ}\text{C}$) analizándose su estructura mediante espectrometría de masa.

3.B.2 - Estudio estructural de la molécula de bentazona

Previo a los estudios de equilibrios de adsorción, se analizó la estructura de la molécula de bentazona. La molécula presenta dos grupos funcionales: uno es el grupo sulfonamida (RC(O)-NH-SO_2) y el otro es un grupo amino secundario, que forma parte del anillo de seis miembros que se encuentra fusionado con un anillo bencénico.

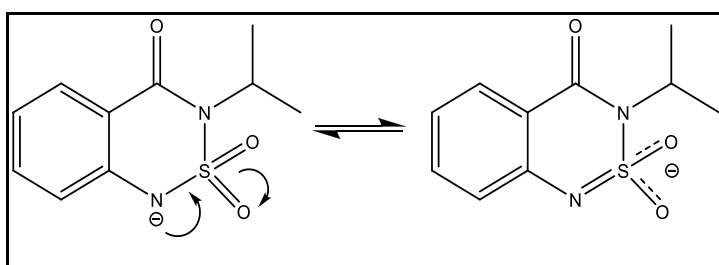
Como se muestra en la Figura 1 la bentazona presenta propiedades ácidas con un valor de pK_a de 3,30.

Figura 1: Equilibrio ácido-base de la bentazona.



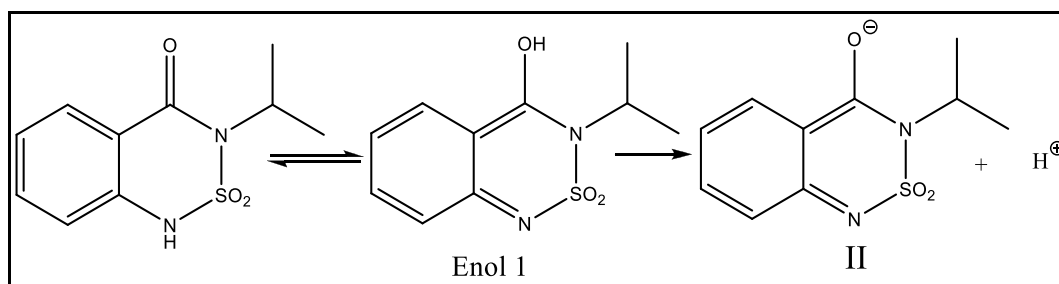
La Figura 2 muestra la estabilización por resonancia del anión I.

Figura 2: Estabilización del anión de bentazona.



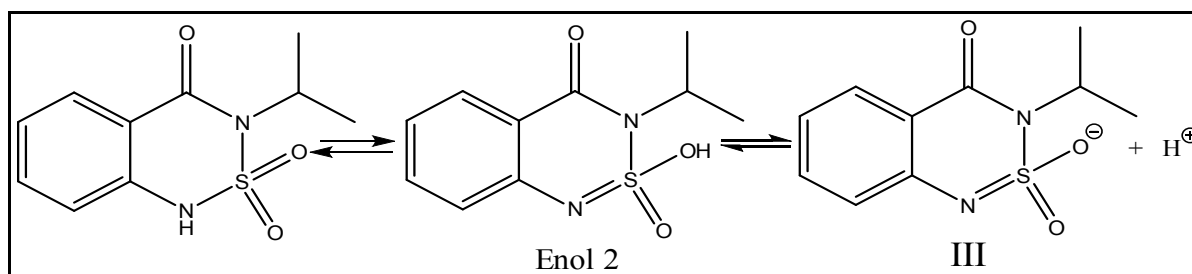
La Figura 3 muestra el equilibrio tautomérico propuesto por algunos autores [12,13].

Figura 3: Equilibrio tautomérico y desprotonación ácido-base de la bentazona.



Al presentar diversos grupos funcionales, esta molécula puede presentar otro equilibrio tautomérico como se indica en la Figura 4 que fue propuesto para este compuesto por nuestro grupo de investigación en el CEDECOR. Este equilibrio se denomina sultama-sultima [14] y a partir de éste, se podría generar otro equilibrio ácido-base, desde la desprotonación del enol 2, originando el anión III.

Figura 4: Equilibrio tautomérico sultama-sultima.

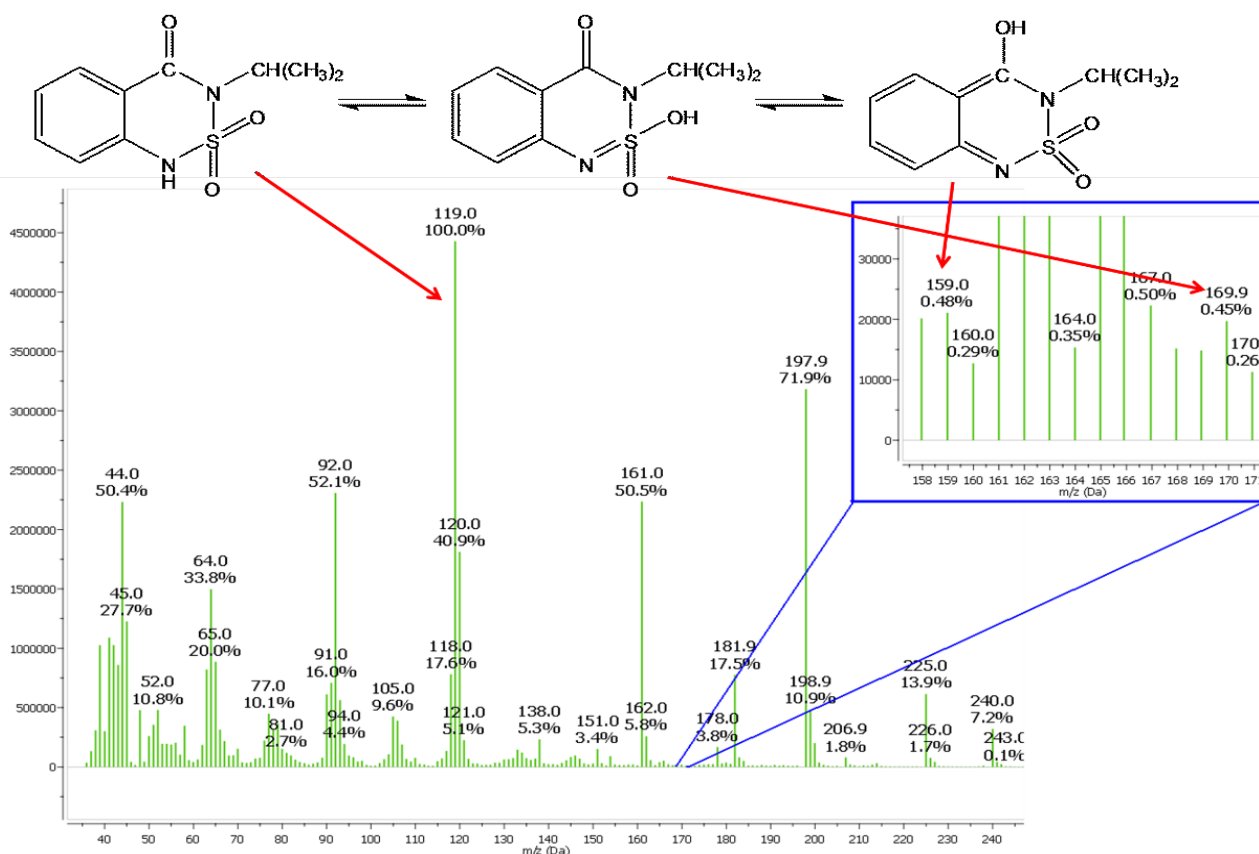


A fin de hallar las estructuras más estables se estudiaron los posibles equilibrios empleando espectrometría de masa y se llevaron a cabo cálculos teóricos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT).

En primer lugar se analizaron los espectros de masa de la bentazona, asignando picos específicos a cada uno de los tautómeros. Para estas determinaciones, se disolvió el plaguicida en diclorometano y se utilizó un cromatógrafo HP5890 acoplado a un detector selectivo de masas HP5972 en las condiciones indicadas en el capítulo Materiales y Métodos.

La Figura 5 muestra el espectro de masa de la bentazona, con una zona ampliada mostrando los picos correspondientes a alguna de sus formas tautoméricas. Dado que estos tautómeros se encuentran en muy baja concentración, es dable esperar que no produzcan picos de gran abundancia.

Figura 5: Espectro de masa de la bentazona.



La abundancia de los picos observados indica una mayor contribución del tautómero ceto.

La fragmentación elegida como proveniente únicamente de la forma enol 2 (Figura 3), es la pérdida de CO seguida de pérdida de propileno (m/z 170). Para el enol 1 (Figura 2), el pico específico encontrado fue la pérdida de OH seguida de la pérdida de SO₂ (m/z 159) mientras que el fragmento (HNC₆H₄CO)⁺ (m/z 119) se asignó a la forma ceto. A partir de las relaciones de abundancia obtenidas (consideradas directamente proporcionales a la relación de concentraciones) a varias temperaturas (entre 150°C y 200°C) se obtuvieron las constantes de equilibrio operacionales K_{op} definidas como K_{op}=[enol].[ceto]⁻¹. La Ecuación de van't Hoff (1) permite calcular el valor de ΔH_T (variación de la entalpía de tautomerización) correspondiente a cada uno de los compuestos por medio de gráficos de ln (K_{op}) en función de T⁻¹.

$$\ln K_{op} = \ln \frac{enol}{ceto} = \ln \frac{A_{enol}}{A_{ceto}} + C = \frac{\Delta H_T}{RT} + C \quad [1]$$

donde A_{ceto} y A_{enol} son las abundancias en el espectro de masa de los picos específicos para las formas ceto y enol. Al graficar $\ln [\text{enol}]/[\text{ceto}]$ vs. T^{-1} utilizando los valores de abundancia a diferentes temperaturas de introducción de las muestras se obtuvo una recta cuya pendiente da el valor de $\Delta H_{\text{experimental}}$.

Para los cálculos computacionales de los tautómeros, se utilizó el funcional híbrido B3LYP, junto a un conjunto de bases 6-31G d,p(+,+) utilizando el software GAUSSIAN 03 [15]. Se realizó además la búsqueda de las configuraciones de menor energía para los tres posibles aniones a partir de la optimización de la geometría utilizando el mismo conjunto de bases y la teoría del funcional de la densidad (DFT). Todos los parámetros geométricos fueron optimizados sin restricciones. Se obtuvieron las frecuencias de vibración armónicas de todos los tautómeros bajo estudio. A partir del análisis de las vibraciones fue posible obtener información termodinámica sobre el sistema. Las entalpías de tautomerización experimentales y calculadas se muestran en la Tabla 1. En fase gaseosa, el anión I es más estable. Esto se puede explicar debido a la pérdida de aromaticidad de uno de los anillos de la molécula, que genera una estructura más inestable.

Tabla 1: Entalpías de tautomerización.

Tautómero	$\Delta H_{\text{experimental}}$ (Kcal.mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{experimental}}$ (Kcal.mol ⁻¹)
Ceto	0	0
Enol 1	20,4	19,6
Enol 2	17,5	18,2

Se observa que los tres tautómeros coexisten en equilibrio y que, si bien los valores de $\Delta H_{\text{experimentales}}$ no coinciden estrictamente con los teóricos, puede verse que siguen las mismas tendencias. Empleando el modelo de solvente continuo (DCM) se analizaron los diferentes aniones en medio acuoso encontrándose que el anión I es más estable en comparación con los otros aniones analizados.

Tabla 2: Valores calculados de ΔH de estabilización.

Anión	ΔH Fase Gaseosa	ΔH Solución acuosa (DCM)
Anión I	-70,948	-70,356
Anión II	-70,352	-69,765
Anión III	-69,288	-68,710

A partir de estas dos metodologías independientes (teórica y experimental), podemos considerar que el equilibrio de la Figura 1 es el que se produce durante la variación del pH, dado la mayor estabilidad del anión I, siendo la forma predominante de las estructuras tautoméricas la ceto.

Algunas de las propiedades fisicoquímicas que presentan influencias sobre el proceso de adsorción se resumen en la Tabla 3:

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas de la bentazona.

Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Log K _{ow}	pK _a	Solubilidad en H ₂ O (mg.l ⁻¹)	Solubilidad en solventes (mg.l ⁻¹)	Dimensión molecular (nm ³)
240,2	0,28	3,30	500	Benceno: 3,3.10 ⁴ Cloroformo: 1,8.10 ⁵ Etanol: 8,61.10 ⁵ Acetona: 1,51.10 ⁶	0,926 (vacío)

El tamaño molecular es importante dado que permitirá conocer la capacidad de las moléculas para ingresar a los poros de distintos tamaños que presenten los adsorbentes. Para calcular teóricamente este valor, se utilizó el programa GAUSSIAN 09, empleando cálculos DFT, con un nivel de teoría B3LYP/6-31++g(d,p).

Para cualquier solución que contenga al ácido o a sus sales, se puede plantear el siguiente balance de masa (BM) expresado en la ecuación 2 para el caso de este pesticida:

$$BM: C = [BTZ^-] + [BTZ] \quad [2]$$

donde C es la molaridad del soluto. A partir de un tratamiento matemático, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{C}{[BTZ]} = \frac{[BTZ^-]}{[BTZ]} + 1 = 1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{[H_3O^+] + K_a}{[H_3O^+]} \quad [3]$$

$$\alpha_0 = \frac{[BTZ]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

donde α_0 representa la fracción de soluto que se halla bajo la forma neutra BTZ. Análogamente, se puede plantear para la especie aniónica:

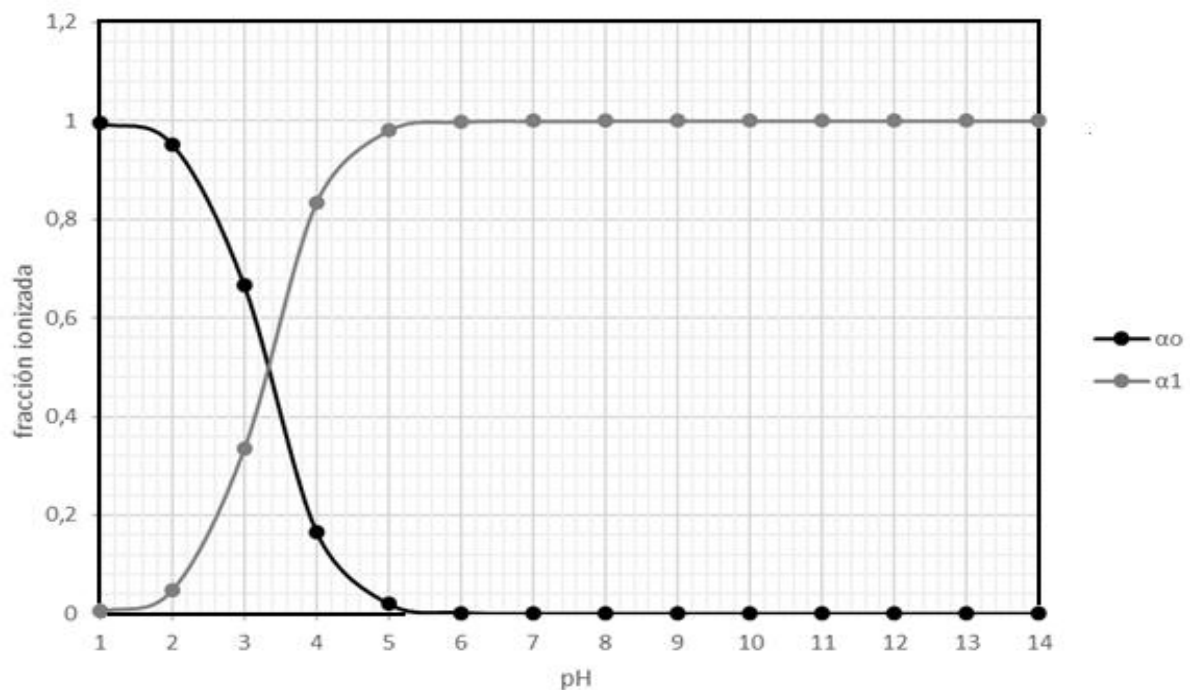
$$\frac{C}{[BTZ^-]} = \frac{[BTZ]}{[BTZ^-]} + 1 = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} = \frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a} \quad [4]$$

$$\alpha_1 = \frac{[BTZ^-]}{C} = \frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a} \quad [5]$$

en este caso α_1 es la fracción presente como anión del ácido, BTZ^- . La suma de las fracciones iónicas tiene que ser igual a 1 ($\alpha_0 + \alpha_1 = 1$).

Por otro lado, se determinó el pH de una solución de bentazona a fin de calcular las concentraciones de las especies $[BTZ^-]$ y $[BTZ]$ (especies aniónica y neutra respectivamente). Dado que el pH del medio afecta directamente el grado de ionización de los solutos, se confeccionó el diagrama de especiación de la bentazona tratada como un ácido débil a partir de los tratamientos algebraicos planteados (Figura 6).

Figura 6: Diagrama de especiación teórico de la bentazona.



Se puede observar que el valor de pK_a de la bentazona es igual a 3,30.

Una vez realizado este estudio preliminar de estructuras y propiedades, se procederá a estudiar la adsorción como técnica de remoción de bentazona de medios acuosos.

3.B.3 - Adsorción de Bentazona sobre carbón activado

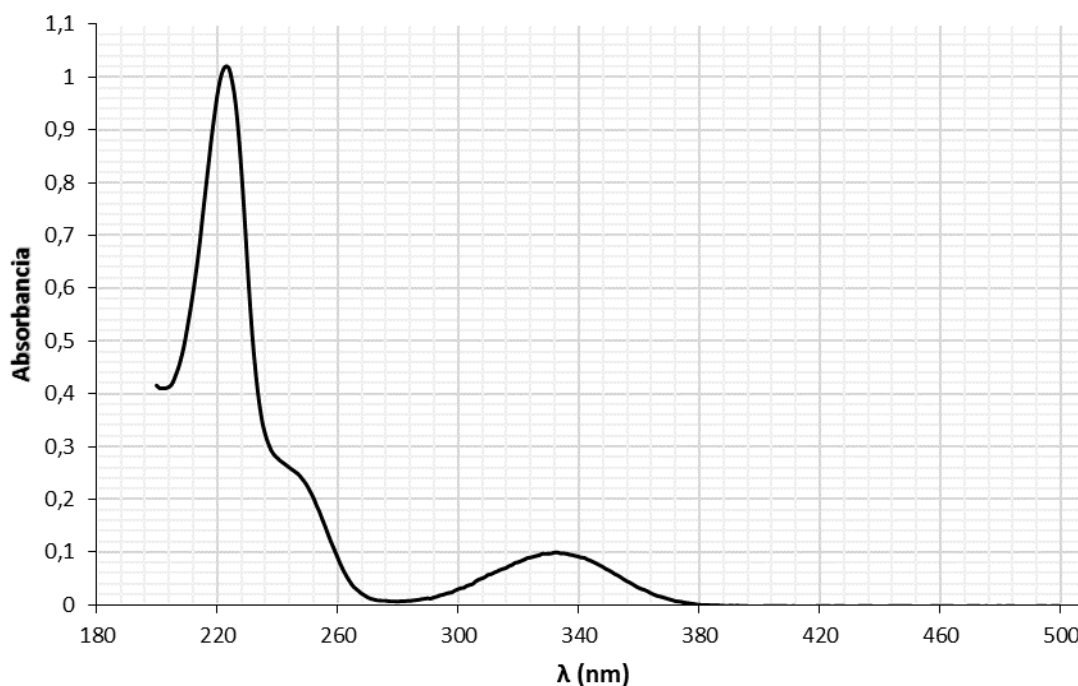
Se desarrollarán a continuación los procesos de adsorción de bentazona en diferentes adsorbentes. Se debe considerar que el impedimento estérico, ya sea debido al tamaño molecular o a la orientación de la molécula, podría limitar la difusión de la misma en los poros más internos del adsorbente. Esto podría explicar el mayor tiempo

de operación necesario para alcanzar el equilibrio, si se compara con otros adsorbatos en las mismas condiciones de trabajo, como se mostrará más adelante.

La cuantificación de este pesticida se realizó mediante espectrofotometría UV-visible, a partir de soluciones de concentración conocida previa realización de las correspondientes curvas de calibración.

La Figura 7 muestra el espectro UV para esta molécula en medio acuoso (solución acuosa de concentración $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ con NaCl $0,01\text{M}$ como electrolito soporte y pH 3,30).

Figura 7: Espectro de absorción UV-visible de la bentazona.



3.B.3.1 - Equilibrio de Adsorción

A- En discontinuo

A fin de estudiar los equilibrios de adsorción en modo discontinuo, se preparó una solución madre de $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a partir de la cual se prepararon las diluciones correspondientes. El rango utilizado para todos los experimentos de adsorción se encuentra entre 5 y $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (el rango de concentraciones utilizado fue el mínimo posible de acuerdo al límite de detección del espectrofotómetro UV utilizado).

Para los estudios cinéticos se utilizó una concentración inicial de bentazona de $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ manteniendo constante la masa de adsorbente. Se cuantificó mediante la ecuación 6:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad [6]$$

donde C_o y C_t representan las concentraciones iniciales y a un tiempo t respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$), V es el volumen de la solución (l) y m es la masa de adsorbente utilizada (g). Así, se puede determinar el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio dinámico.

Para los experimentos de isotermas de equilibrio de adsorción se pusieron en contacto 50ml de solución de pesticida de diferentes concentraciones con una masa fija de adsorbente ($2,00\pm 0,20\text{mg}$ de carbón activado, concentración igual a $40\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) para cada sistema de adsorción.

La longitud de onda máxima utilizada a fin de asegurar el cumplimiento de la Ley de Lambert-Beer en el rango de concentraciones manipuladas fue de 252nm. Pese a no ser un valor de λ máxima del espectro fue posible considerarla debido a las altas concentraciones utilizadas. La cuantificación de la bentazona se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-visible, tal como se indicó en el capítulo de Materiales y Métodos.

Se puede determinar la capacidad de adsorción a partir de la ecuación 7:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad [7]$$

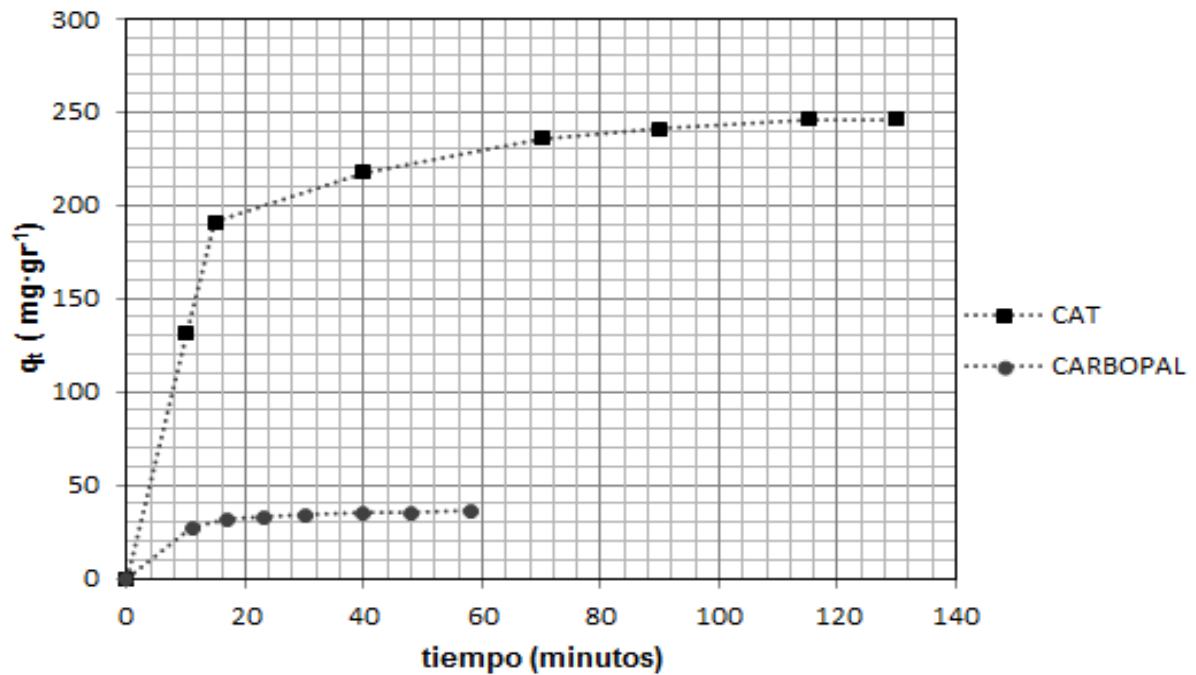
donde C_o es la concentración inicial ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) y C_e es la cantidad medida en el espectrofotómetro.

En todos los casos, el pH de la solución del pesticida se mantuvo por debajo de los valores del pH natural (3,30) agregando para este fin HCl concentrado, alcanzando el valor de 2,50 de modo de asegurar que la fracción principal sea la especie neutra.

3.B.3.2 - Cinética de Adsorción

La Figura 8 muestra la cantidad de bentazona adsorbida sobre los carbones CAT y CARBOPAL en función del tiempo. Se observa un incremento significativo de la capacidad de adsorción en los primeros 20min. debido a que inicialmente existe un gran número de sitios activos disponibles para la adsorción. La cinética de adsorción es muy rápida, alcanzando el equilibrio en 2 hs. sobre el CAT y en 50min. sobre el CARBOPAL.

Figura 8: Cinética de adsorción de bentazona sobre CAT y CARBOPAL.



El proceso de adsorción se desarrolla en dos etapas:

- ✓ una inicial en la que la bentazona se adsorbe rápidamente debido a la mayor disponibilidad y accesibilidad de los sitios de adsorción, ya que éstos están situados en la superficie externa del material, produciéndose enlaces de tipo físico.
- ✓ una posterior, más lenta, en la que se produce la difusión del compuesto a los centros menos accesibles del carbón para ambos adsorbentes. Esta segunda etapa implica la formación de uniones de carácter químico, más fuertes, requiriéndose un mayor tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio, que en este caso fue cinéticamente muy rápido.

El diámetro de una molécula de bentazona es, según los cálculos computacionales, $0,926\text{nm}^3$. Se asume en general que el diámetro medio de poro para que se produzca la adsorción debe ser de 1,3 a 1,8 veces superior al diámetro molecular del adsorbato [16], lo que se cumpliría en los casos considerados.

3.B.3.3 - Modelado de cinética de adsorción

Los datos cinéticos se ajustaron a los distintos modelos teóricos de adsorción. Las Figuras 9, 10 y 11 representan ajustes de acuerdo a los modelados teóricos de pseudo-

primer, pseudo segundo orden y del modelo de Elovich, respectivamente. La Tabla 4 muestra los valores obtenidos para los distintos modelados.

Figura 9: Linealización cinética de pseudo primer orden.

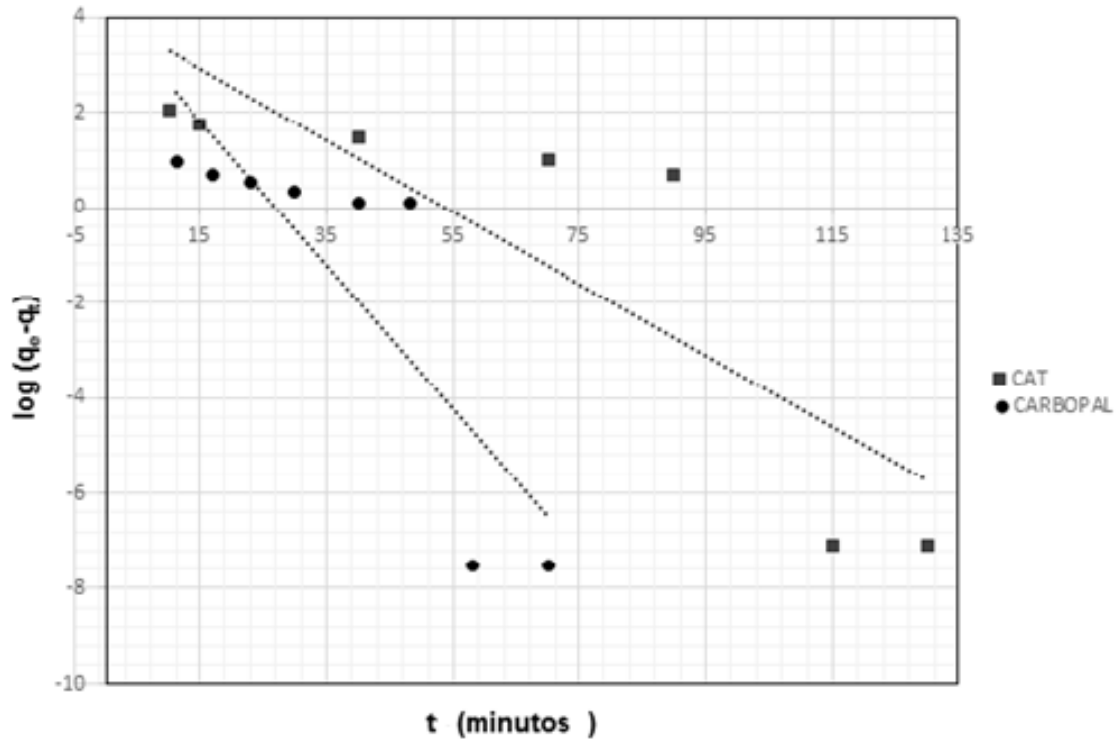


Figura 10: Linealización cinética de pseudo segundo orden.

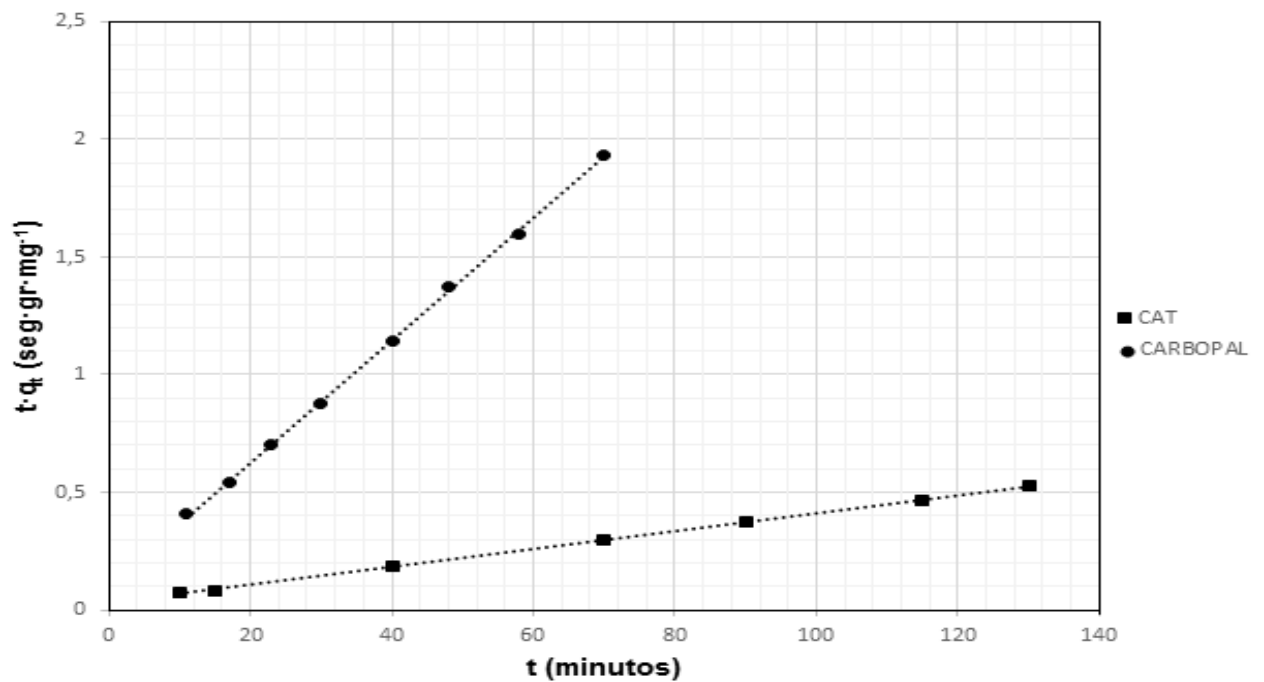


Figura 11: Linealización cinética del modelo de Elovich.

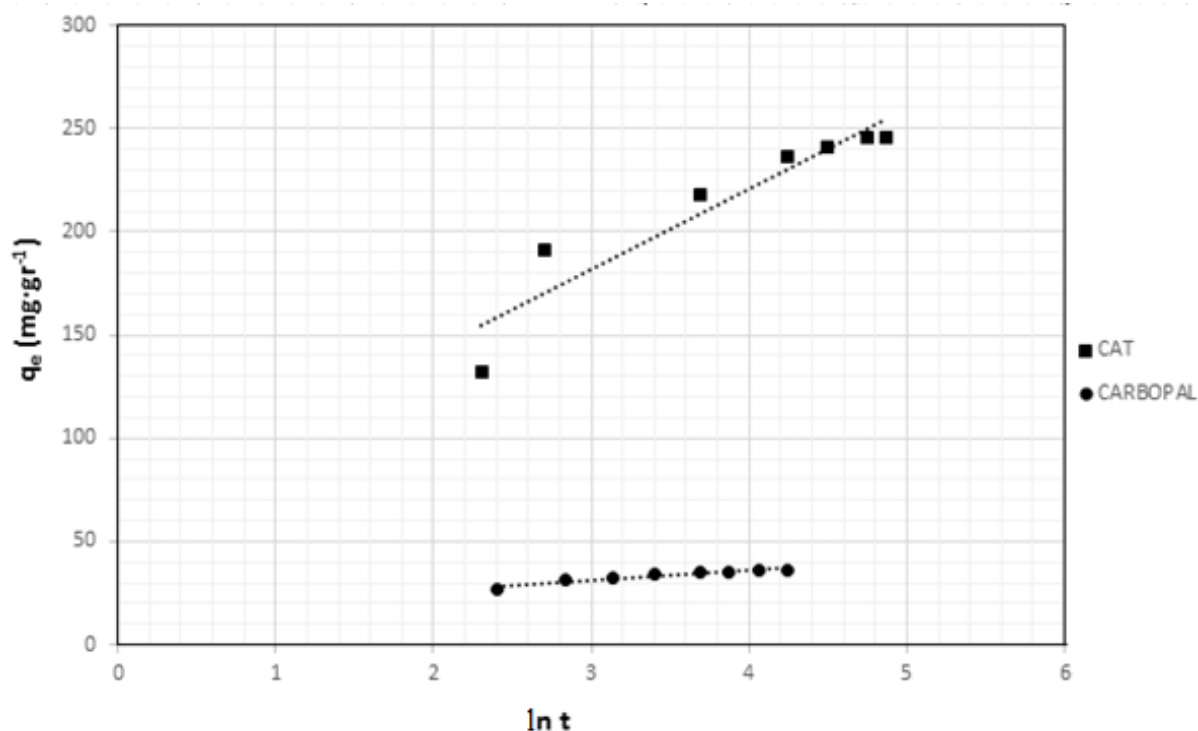


Tabla 4: Parámetros cinéticos de adsorción sobre CAT y CARBOPAL.

Modelo Cinético	CAT		CARBOPAL	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Pseudo-primero orden	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0751	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0156
	q_e^{cal}	54,9432	q_e^{cal}	59,4776
	R^2	0,7355	R^2	0,7132
Pseudo-segundo orden	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$4,862 \times 10^{-4}$	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,0063
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	263,157	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	38,461
	R^2	0,9993	R^2	0,9996
Modelo de Elovich	A	203,194	α	211,372
	β	0,0256	β	0,2175
	R^2	0,8924	R^2	0,9165

Según los ajustes lineales, el modelo que mejor se adapta, tanto a la cinética sobre CAT como sobre CARBOPAL, es el de pseudo segundo orden, existiendo una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo para ambos adsorbentes. Este hecho confirma la cinética de adsorción más rápida en los

mesoporos, pudiendo ser considerados como poros de transporte que favorecen el mecanismo de difusión hacia los poros de menor tamaño [17].

El hecho de que el proceso de adsorción sea tan rápido, ya sea sobre el CAT como sobre el CARBOPAL, es una de las consecuencias de que ambos carbones posean una elevada mesoporosidad, donde las moléculas de bentazona tendrían un rápido acceso hacia los microporos del interior.

El ajuste realizado con los dos diferentes modelos cinéticos, fue verificado mediante la desviación estándar normalizada, Δq (%) [18], que está definida por la ecuación 8:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\left(\frac{\left[\left(\frac{q_{exp}-q_{cal}}{q_{exp}}\right)\right]^2}{N}\right)} \quad [8]$$

donde q_{cal} y q_{exp} son los valores de las capacidades de adsorción calculada y experimental, respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y N es el número de puntos. A medida que los valores de Δq son menores, mejor es el ajuste realizado. La Tabla 5 resume estos valores obtenidos para ambos materiales.

Tabla 5: Desviación estandar normalizada para los modelos cinéticos sobre CAT y CARBOPAL.

Modelo Cinético	Δq Adsorbente	
	CAT	CARBOPAL
Pseudo-primer orden	0,1989	0,3867
Pseudo-segundo orden	0,0287	0,3440

Para el caso del CAT, el menor valor obtenido para el modelo de pseudo-segundo orden, y en concordancia con el elevado valor de correlación lineal R^2 , se demuestra que este es el modelo apropiado para la cinética de adsorción. Sobre CARBOPAL, se cumplen las mismas deducciones, siendo el modelo de pseudo-segundo orden el que mejor se adapta para la cinética de adsorción.

3.B.4 - Carbón Activado CAT

3B.4.1 - Isotherma de equilibrio de adsorción

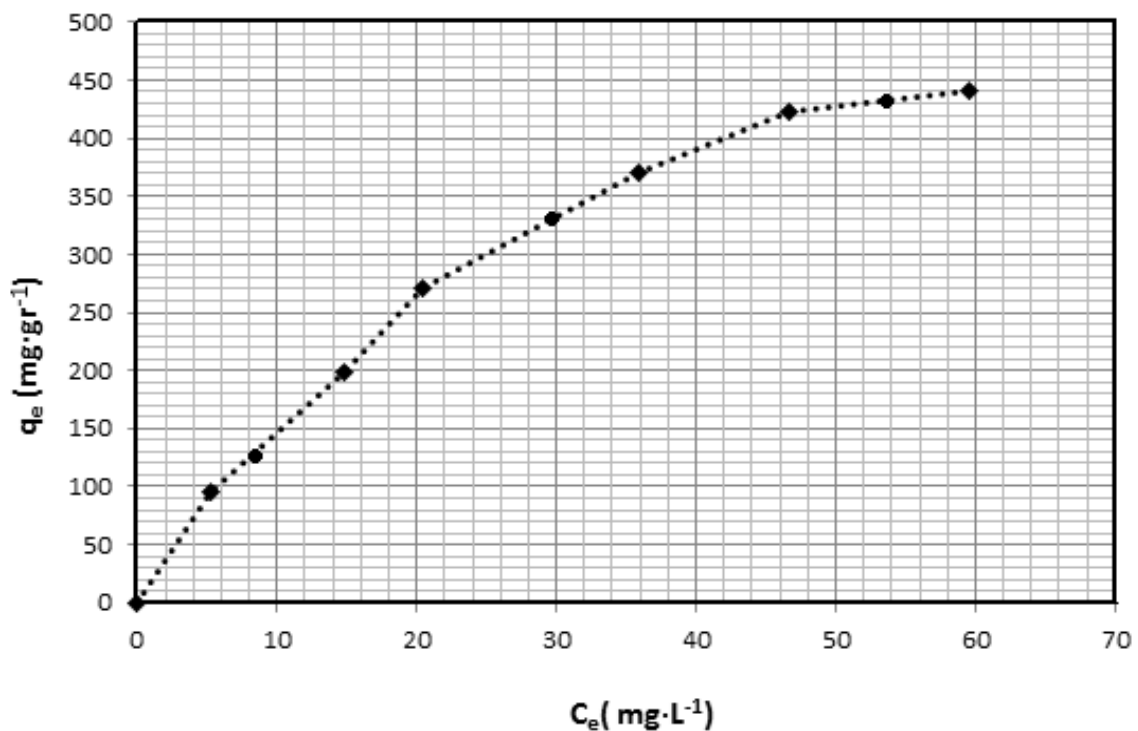
La adsorción de contaminantes orgánicos en agua sobre carbón activado ha sido ampliamente estudiada [19]. La capacidad de adsorción del carbón activado depende de los siguientes factores:

- ✓ naturaleza del adsorbente (grupos funcionales superficiales, área específica y distribución de tamaño de poros).
- ✓ naturaleza del adsorbato (grupos funcionales, polaridad, hidrofobicidad, peso molecular y tamaño, solubilidad y constante de disociación iónica).
- ✓ condiciones de la disolución (pH, temperatura y concentración de adsorbato, presencia de compuestos competitivos, polaridad del disolvente).

La distribución de tamaño de poro del CAT juega un papel importante en la adsorción de bentazona, debido al tamaño de la molécula y al diámetro de poro promedio de este adsorbente.

La Figura 12 muestra la isoterma de adsorción de equilibrio de la bentazona sobre CAT a temperatura ambiente (298K), en una solución acuosa de NaCl 0,01M.

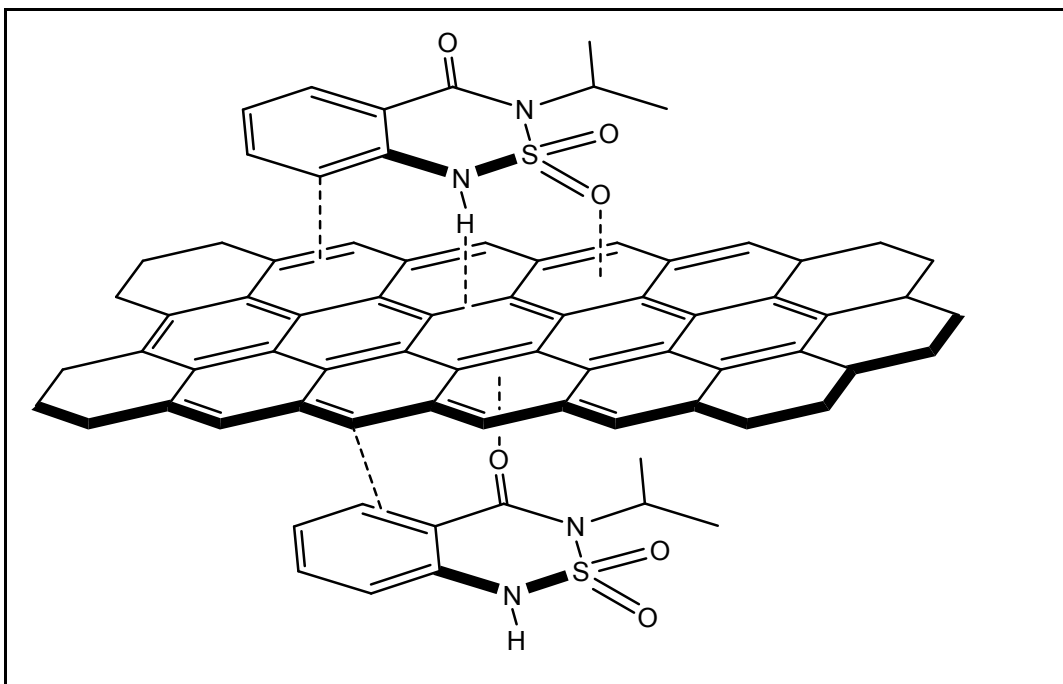
Figura 12: Isotherma de adsorción de bentazona sobre CAT a temperatura ambiente.



La curva indica un fuerte incremento de la capacidad de adsorción a bajas concentraciones para luego alcanzar una zona de saturación. No se observa la formación completa de la monocapa de adsorción, pero se puede ver cómo tiende a formarse la misma alcanzando la máxima capacidad de adsorción a $450 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Esta isoterma se puede clasificar como tipo L2 según Giles [20], indicando alta afinidad entre adsorbato y adsorbente. Las isotermas normales o "Langmuir" son generalmente indicativas de moléculas adsorbidas en la superficie o de iones adsorbidos orientados verticalmente con atracción intermolecular particularmente fuerte. La capacidad de adsorción obtenida se encuentra en el orden de los valores registrados para adsorbentes carbonosos [21,22], siendo muy superior a otros materiales tales como arcillas y otros de origen silíceo considerando una gran variedad de adsorbatos [23,24] que pueden ser de mayor o menor tamaño que que la bentazona. Las interacciones que se generan entre la superficie del adsorbente y la molécula del adsorbato, son de diversa naturaleza, aunque en general son hidrófobas. Existen interacciones π - π , dada la estructura aromática de la molécula de bentazona y la nube electrónica de la superficie carbonosa [25].

La Figura 13 muestra las interacciones π - π entre la molécula de bentazona y la superficie del carbón. A estas se sumarían otras interacciones polares de los carbonos utilizados porque estos tipos de adsorbentes presentan una rica variedad de grupos funcionales.

Figura 13: Interacciones bentazona-carbón activado.

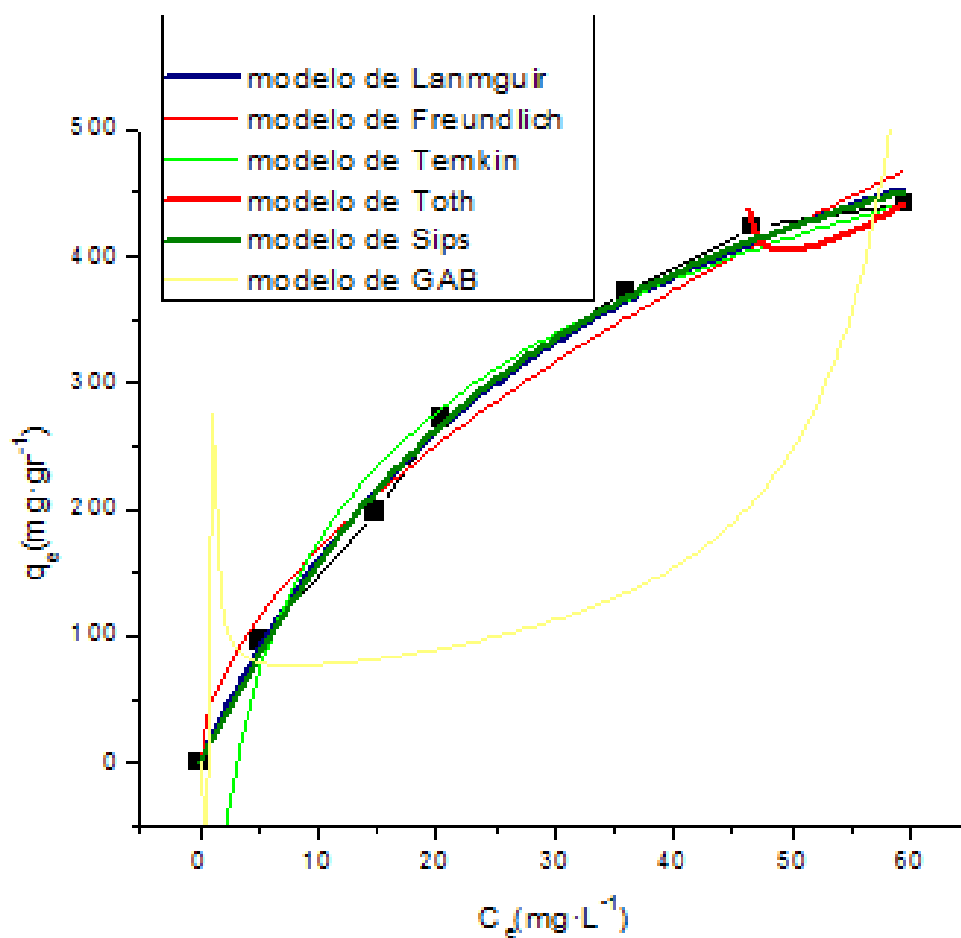


3.B.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción

Para este sistema de adsorción se aplicaron los modelos teóricos explicados en la Introducción. Si bien según la clasificación de Giles, esta isoterma se adapta al modelo tipo L, las ecuaciones de equilibrio teóricas permiten comprender mejor el proceso de adsorción, tal como se describió en el capítulo 1.

La Figura 14 muestra la isoterma de adsorción de bentazona sobre el carbón activado CAT, obtenida al aplicar los diferentes modelos.

Figura 14. Modelado de la adsorción de bentazona sobre CAT.



La Tabla 6 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

Tabla 6: Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados.

Modelo Teórico	CAT	
	Parámetro	Valor
Langmuir	Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	440,865
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,0285
	R_L	0,0464
	R^2	0,9955
Freundlich	K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	45,4356
	n_F	1,7525
	R^2	0,9840
Temkin	A	0,31779
	B	16,5097
	R^2	0,98515
Sips	K	0,03508
	Q_s	451,594
	n	0,91009
	R^2	0,99481
Toth	K_T	8,98
	b_T	-45,762
	t	13,6291
	R^2	-1,2964
Dubinin-Raduskevich	K_{DR}	$7\cdot 10^6$
	Q_s	354,7109
	R^2	0,8326

Basado en los factores de correlación no lineales, el modelo que mejor se adapta para este sistema es el de Langmuir. Se puede apreciar que en la isoterma no existe formación de multicapa, por lo que no se muestran valores para el modelo GAB. El valor de K_L , que representa la constante de afinidad (indica la fuerza con la que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido) es bajo para este sistema a esta temperatura, lo que permite suponer que las fuerzas que actúan sobre este sistema son de naturaleza física (fisorción).

La fracción de la superficie específica de los adsorbentes ocupada por las moléculas de pesticida (θ), puede ser determinada a partir de la cantidad de pesticida adsorbido y de la superficie ocupada por una molécula de pesticida (σ) usando la ecuación 9 [26]:

$$\theta = \frac{Q_m \cdot N \cdot \sigma \cdot 10^{-20}}{S_{BET}} \quad [9]$$

donde

θ representa la fracción de la superficie que está ocupada por las moléculas de plaguicidas

Q_m es la cantidad de adsorbato adsorbido a saturación ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

σ es el área superficial ocupada por una molécula ($\text{Å}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$)

N es el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

S_{BET} es la superficie específica del adsorbente.

McClellan y Harnsberger [27] han propuesto una relación empírica que se puede utilizar para la estimación de σ para las moléculas orgánicas adsorbidas en el carbón activado:

$$\sigma = 1,091 \cdot 10^{-16} \cdot \left(\frac{M_w}{\delta N} \right)^{\frac{2}{3}} \quad [10]$$

donde M_w es la masa molar de la molécula adsorbida ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

δ es la densidad del adsorbato ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

N es el número de Avogadro.

La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos al aplicar estas ecuaciones.

Tabla 7: Fracción de adsorbente CAT ocupada por la bentazona.

Material	σ ($\text{Å}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$)	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	θ
CAT	43,114	440,865	1189,426	0,436

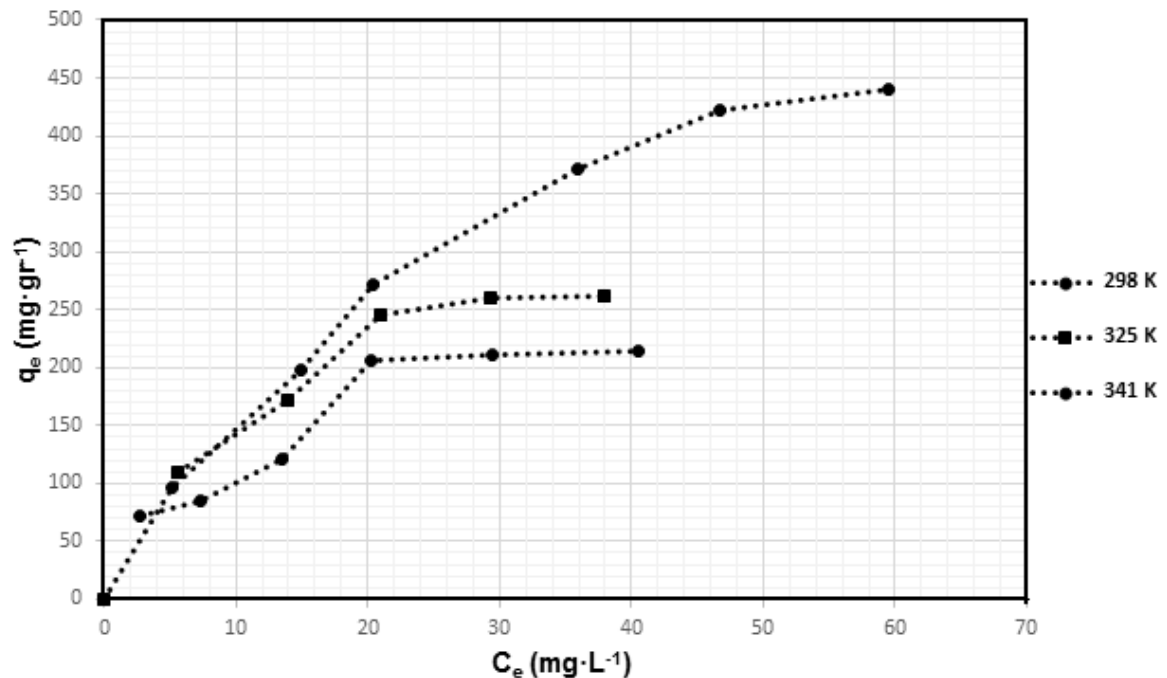
3.B.4.3 - Efecto de la temperatura

El aumento de temperatura conduce, generalmente, a un descenso en la energía libre de Gibbs, debilitando las interacciones adsorbato-adsorbente, facilitando la difusión de las moléculas de adsorbato en los poros de los adsorbentes. En general puede inferirse que la capacidad de adsorción aumenta al disminuir la temperatura, pero existen en bibliografía ejemplos que indican lo contrario [28-30].

Se han llevado a cabo los estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de la bentazona sobre carbón CAT.

La Figura 15 muestra las isotermas de adsorción de bentazona sobre el carbón activado CAT a 298, 325 y 341K.

Figura 15: Efecto de la temperatura sobre la adsorción de bentazona en CAT.



Se observa que para este sistema la capacidad de adsorción disminuye cuando aumenta la temperatura, tratándose, por lo tanto, de un proceso exotérmico. Los valores de las capacidades de adsorción sobre el carbono CAT descienden desde 440,55mg·g⁻¹ a 298K, 261,98mg·g⁻¹ a 325K hasta 213,43mg·g⁻¹ a 341K. Por otro lado, la energía libre (ΔG°) puede relacionarse con la constante de equilibrio del proceso a partir de las ecuaciones 11-13. Los cambios en la temperatura del sistema permiten realizar un análisis termodinámico del mismo y calcular los valores de entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°) para el proceso de adsorción, utilizando las relaciones de van't Hoff:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad [11]$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [12]$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad [13]$$

A medida que la concentración de bentazona disminuye y se aproxima a 0, los valores de K_{eq} se obtienen trazando una línea recta de $\ln(q_e \cdot C_e^{-1})$ vs q_e basada en un

análisis de cuadrados mínimos con extrapolación de q_e a 0, siendo la intersección del eje horizontal el valor correspondiente a K_{eq} . El ΔH° puede determinarse a partir de la pendiente de la recta de regresión después de trazar $\ln K_{eq}$ vs T^{-1} . La Tabla 8 resume los valores calculados para estas funciones termodinámicas.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos calculados.

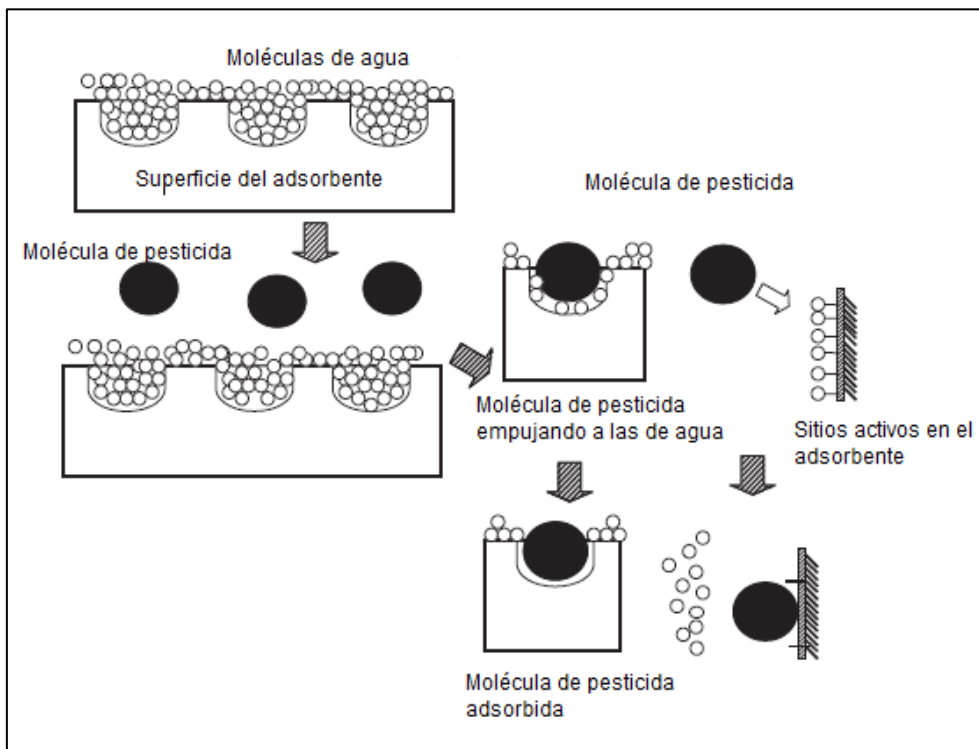
Adsorbente	T (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CAT	298	-13,7055	-5,425	$2,778 \cdot 10^{-2}$
	325	-14,4535		
	341	-14,8978		

Se puede observar que ΔH presenta un valor de $-5,425$ kJ.mol⁻¹, lo que sugiere que en la adsorción de bentazona, las fuerzas de interacción de Van der Waals juegan un papel importante, siendo el proceso regido por fisisorción. Por otro lado, los valores negativos de ΔH indican que el proceso de adsorción de bentazona sobre CAT es exotérmico. Esto es consistente con los resultados encontrados por Sadasivam y col. y Netpradit y col. para diferentes sistemas adsorbato-adsorbente [31,32].

El valor positivo ΔS indica un aumento de la aleatoriedad o desorden en la interfase adsorbente-solución durante el proceso de adsorción estudiado. Por lo tanto, al ser desplazadas las moléculas de solvente (agua) por el adsorbato de la superficie del adsorbente provocan un aumento de la entropía debido a los movimientos traslacionales, compensando así la disminución de esta función de estado producida por el acomodamiento que sufren las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Un ΔS grande significa que las especies están fuertemente adsorbidas, lo que no se observa en este caso, justamente debido a que las fuerzas participantes son de origen físico. Como resultado, la cantidad de bentazona adsorbida en CAT se redujo con el aumento de la temperatura. Estos hechos pueden ser explicados debido a que, a medida que la temperatura aumenta, aumenta el contenido de energía y la presión de vapor haciendo más difícil mantener el adsorbente en su estado líquido.

La Figura 16 muestra una representación del proceso de adsorción. El adsorbente se encuentra relleno con moléculas de solvente, las cuales son desplazadas por la presencia de los plaguicidas, que presentan mayor afinidad por la superficie del material. Esta representación se puede extender a todos los sistemas donde se produzca el aumento de entropía.

Figura 16: Representación del proceso de adsorción general.



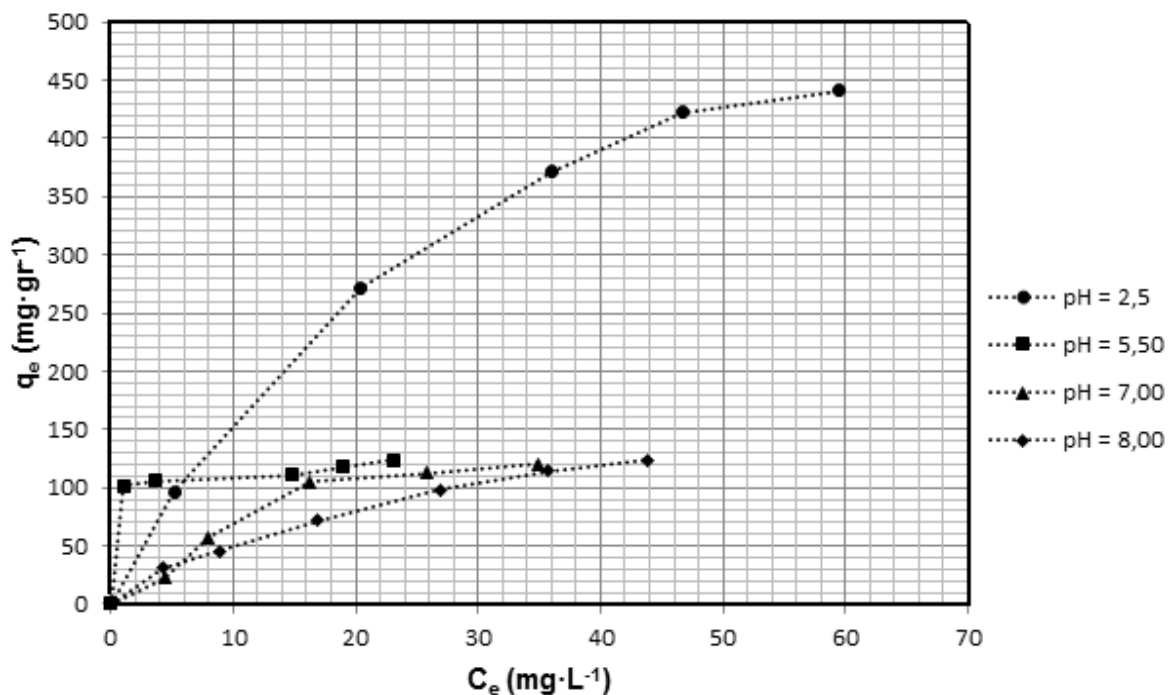
Los valores de ΔG fueron negativos en todas las temperaturas ensayadas (298, 325 y 341K), lo que sugiere que la adsorción de bentazona sobre el carbón activado CAT es un proceso espontáneo y termodinámicamente favorable, con alta preferencia de las moléculas de bentazona por los sitios de adsorción del carbón activado. Asimismo, cuanto menor es el módulo del valor de ΔG° , más elevado es el gradiente en la interfase, conduciendo a mayores capacidades de adsorción. Para la fisisorción, que es impulsada principalmente por las fuerzas de interacción de Van der Waals, el valor es usualmente inferior a $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que en el caso quimisorción el valor aumenta a $80\text{-}450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En este caso, el ΔH° negativo tiene valor absoluto en el rango inferior a $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que refleja que la adsorción de bentazona sobre CAT es del tipo fisisorción exotérmica y que las fuerzas de interacción electrostática pueden jugar un papel esencial en el proceso de adsorción.

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

3.B.4.4 - Efecto del pH

El pH es otro de los factores que influye directamente en la adsorción. La concentración de protones en el medio modifica las estructuras de los adsorbatos y afecta la carga superficial de los adsorbentes debido a cambios en las cargas superficiales del material y a la densidad de carga de los centros ácidos y básicos del soluto. El pH de la solución controla la disociación o ionización del electrolito a través de su pK_a . Las sustancias ácidas se disociarán a $pH > pK_a$, con presencia de carga negativa, mientras que a $pH < pK_a$, el compuesto tendrá carga positiva. Para el caso de los adsorbentes, hay que tener en cuenta los valores del pH_{PCC} , que siguen las mismas consideraciones el pK_a de las moléculas, si el pH del medio es mayor al pH_{PCC} , la superficie del adsorbente tendrá carga negativa. Para los plaguicidas en agua el pH de la solución controla las interacciones adsorbtivo-adsorbente y adsorción-adsorción electrostática que pueden tener un gran efecto en el proceso de adsorción. El ajuste del pH se realizó adicionando pequeñas cantidades de $HCl_{(ac)}$ o $NaOH_{(ac)}$ a las soluciones de bentazona a tratar, previo al contacto con el adsorbente. La Figura 17 muestra las isotermas obtenidas a diferentes valores de pH.

Figura 17: Isotermas de bentazona a diferentes pH.



A partir del diagrama de especiación de este plaguicida (Figura 5) se pueden determinar las estructuras mayoritarias presentes a diferentes valores de pH. A pH 2,50 la especie mayoritaria es la bentazona en estado neutro, mientras que a medida que

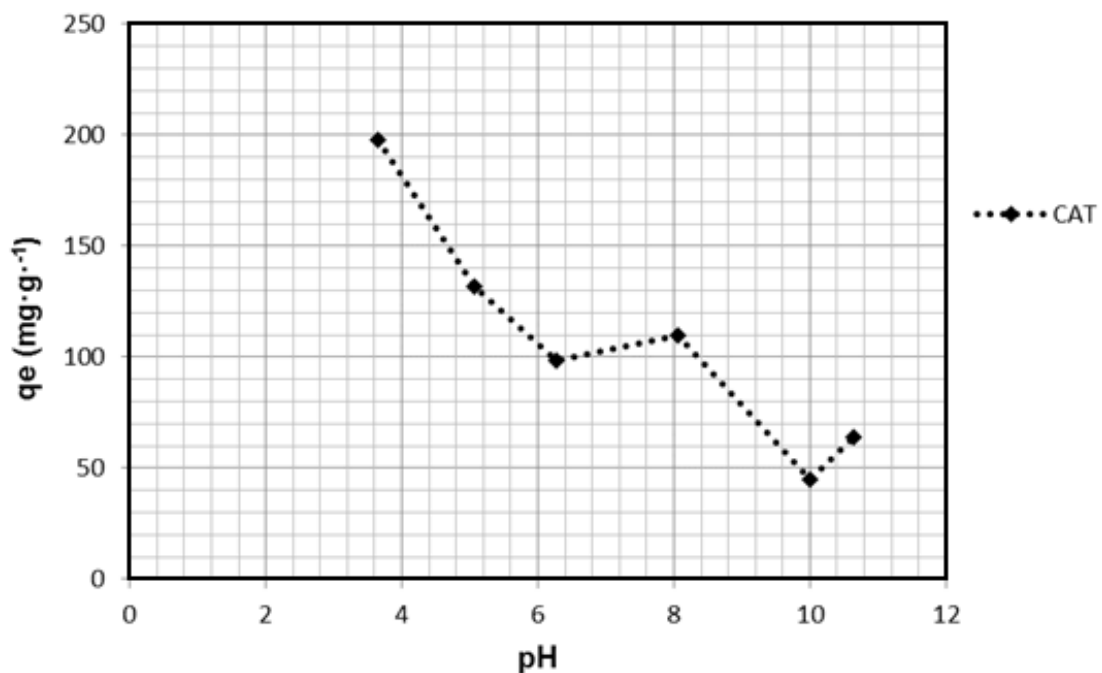
aumenta el pH la fracción de la forma aniónica aumenta, siendo la única presente a valores de pH entre 7–8.

A bajos valores de pH (menor que el valor de pK_a del compuesto) los pesticidas se encuentran en su mayor parte en estado neutro o protonado tendiendo, por lo tanto, a adsorberse como cationes o moléculas neutras. Por otro lado, a altos valores de pH, pueden ser adsorbidos como aniones. Al aumentar el pH disminuye la capacidad de adsorción, siendo esta disminución más pronunciada si se aumenta levemente el pH del medio de 3,5 a 5,50 pero a valores entre 5,50 y 8 la disminución no es muy grande. En conclusión, la adsorción se ve favorecida a valores de pH inferiores al pK_a de la bentazona, encontrándose la molécula en estado neutro.

Por otro lado, a medida que aumenta el valor de pH y una vez superado el valor del punto isoeléctrico del carbón, la superficie del mismo se encuentra cargada en forma negativa, originando fuerzas de repulsión entre los aniones en solución (adsorbente y adsorbato) por lo que la adsorción se ve desfavorecida.

Se estudió el efecto de la concentración de iones $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ a una concentración fija de bentazona (25 mg.l^{-1}), a una masa fija de adsorbente ($2,00 \pm 0,2 \text{ mg}$), a 293K variando el pH con una solución de NaOH 0,1000M. Se verificó de esta manera que un aumento progresivo del pH genera un descenso en la capacidad e adsorción de bentazona sobre carbono CAT.

Figura 18: Efecto del pH sobre la adsorción de la bentazona en CAT.



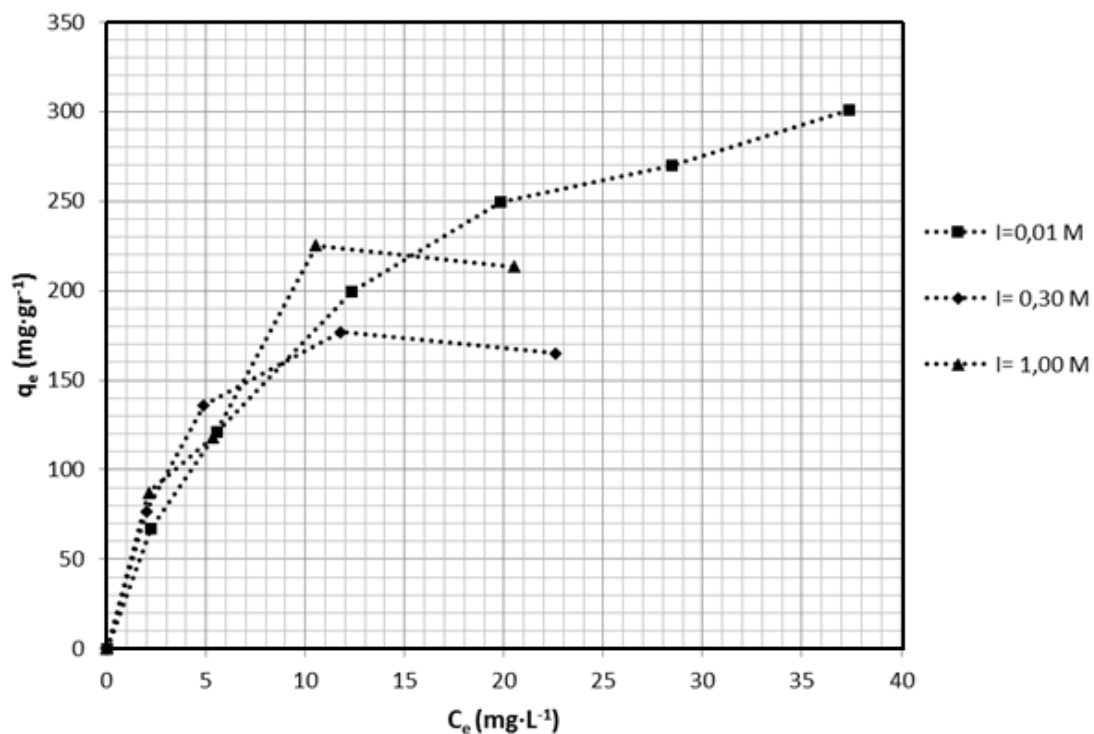
Se observa como el incremento de pH provoca un descenso en la capacidad de adsorción máxima sobre el carbono CAT.

3.B.4.5 - Efecto de la fuerza iónica

Teóricamente, cuando las fuerzas electrostáticas entre la superficie adsorbente y los iones adsorbato son atractivas, un aumento en la fuerza iónica disminuirá la capacidad de adsorción. Por el contrario, cuando las interacciones electrostáticas que se generan son del tipo repulsivas, un aumento en la fuerza iónica aumentará la adsorción [34].

El pesticida se disolvió en solución acuosa con diferente concentración salina, utilizando NaCl como en todos los casos, y modificando el pH hasta alcanzar el mismo valor para todos los sistemas utilizando HCl (recordemos que la fuerza iónica modifica el pH y viceversa).

Figura 19: Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción.



Como se puede ver en la Figura 19, el aumento en la fuerza iónica con el incremento de la concentración salina provoca una disminución en la capacidad e adsorción de bentazona sobre CAT a temperatura ambiente. El aumento de la concentración de NaCl

produce un aumento en las interacciones repulsivas entre el adsorbato y el adsorbente debido a la desprotonación de la bentazona y a la mayor densidad de carga negativa en la superficie del carbón activado.

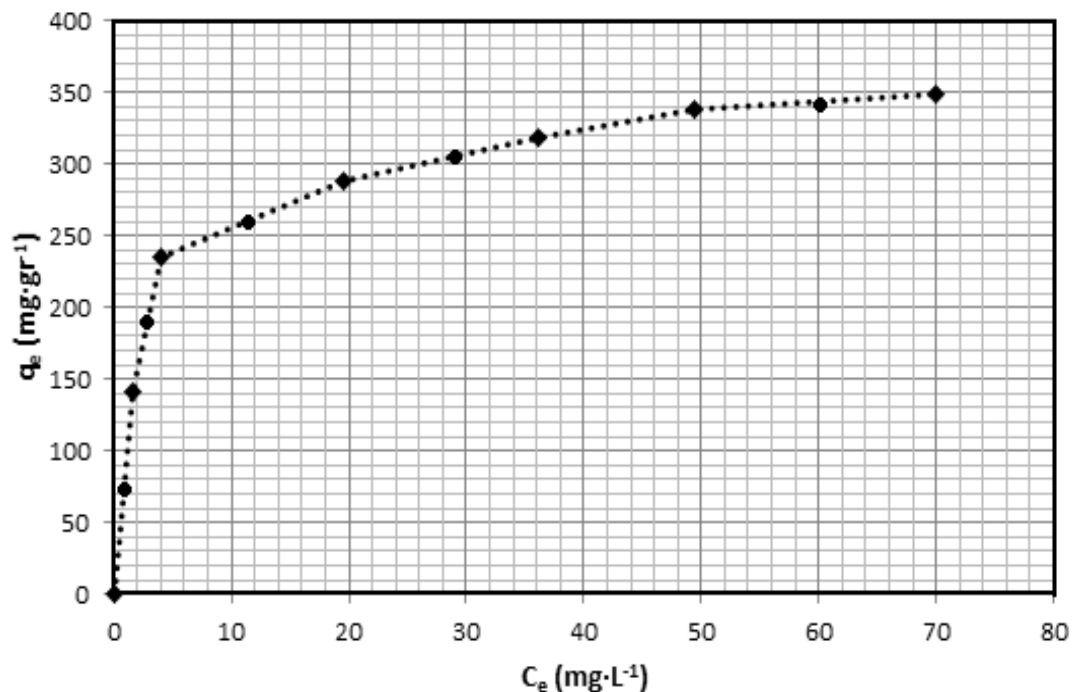
3.B.5 - Carbón Activado CARBOPAL

Como se mencionó previamente la cinética de adsorción que sigue la bentazona sobre CARBOPAL es de pseudo segundo orden, con un tiempo mínimo de equilibrio de 60 min.

3.B.5.1 - Isotermas de equilibrio de Adsorción

La Figura 20 representa la isoterma de adsorción de la bentazona sobre CARBOPAL, a 298K y pH 2,50.

Figura 20: Isotherma de adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.

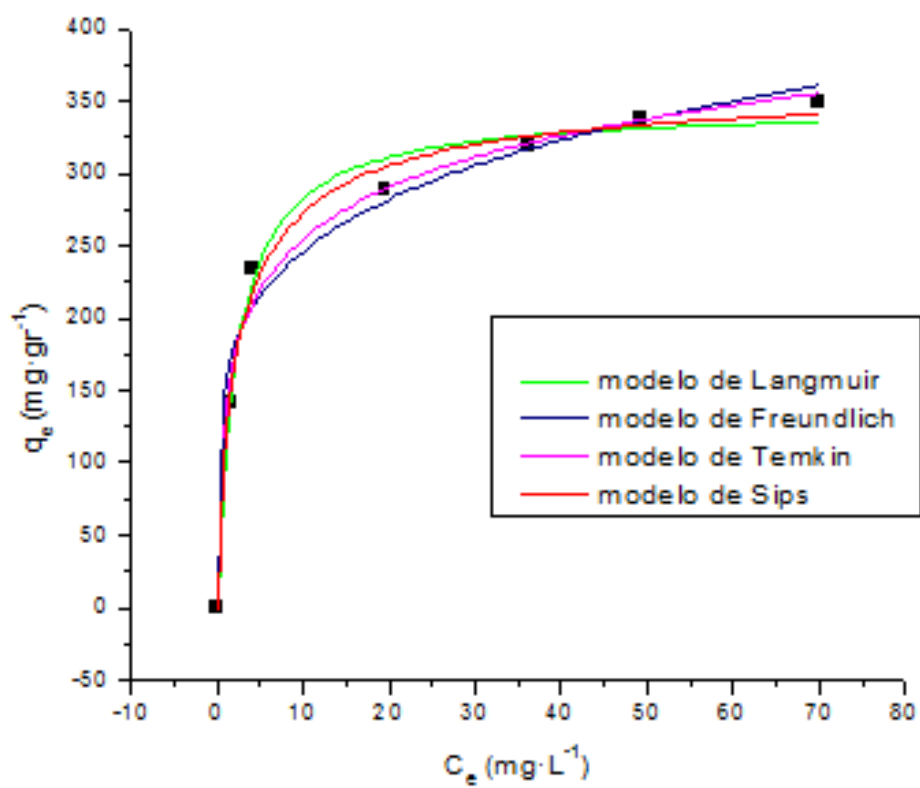


Se verifica que la capacidad de adsorción del CARBOPAL es menor que la del CAT, siendo igualmente un valor alto comparado con otros materiales carbonosos, dado su elevado grado de mesoporosidad.

3.B.5.2 - Modelado de la isoterma de adsorción

La Figura 21 muestra el ajuste con los diferentes modelos de isotermas considerados.

Figura 21. Aplicación de los diferentes modelos a la isoterma de adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.



Según la clasificación de Giles, esta isoterma se adapta al modelo de L2, no existiendo una fórmula matemática que la describa.

La Tabla 9 resume los valores obtenidos con los diferentes modelos, indicando los parámetros de cada uno de ellos junto a sus respectivos coeficientes de correlación.

Tabla 9: Parámetros de los diferentes modelos y coeficiente de correlación para la adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.

Modelo teórico	CARBOPAL	
	Parámetros	Valor
Langmuir	Q_m (mg.g ⁻¹)	333,5946
	K_L (l.mg ⁻¹)	0,0494
	R_L	0,0152
	R^2	0,9988
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)	89,858
	n_F	2,22
	R^2	0,9082

Tal como ocurre con la adsorción de este pesticida sobre el CAT, sobre CARBOPAL el modelo al que mejor se adapta el proceso es el de Langmuir.

Así, es posible calcular la fracción de la superficie específica de los adsorbentes ocupada por las moléculas de pesticida, los datos correspondientes están expresados en la Tabla 10.

Tabla 10: Fracción ocupada por la bentazona sobre el CARBOPAL.

Material	σ (Å ² .molecula ⁻¹)	Q_m (mg.g ⁻¹)	S_{BET} (mg.g ⁻¹)	θ
CARBOPAL	43,715	185,07	1588	0,4278

3.B.5.3 - Efecto de la temperatura

El aumento de la temperatura conduce a un aumento en la energía libre de Gibbs, debilitando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente y facilitando la difusión de las moléculas de adsorbato en los poros de los adsorbentes. La Tabla 11 muestra el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del sistema.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos para la adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.

Adsorbente	T (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CARBOPAL	293	-18.734	-15.672	1.045 x 10 ⁻²
	325	-19.069		
	341	-19.236		

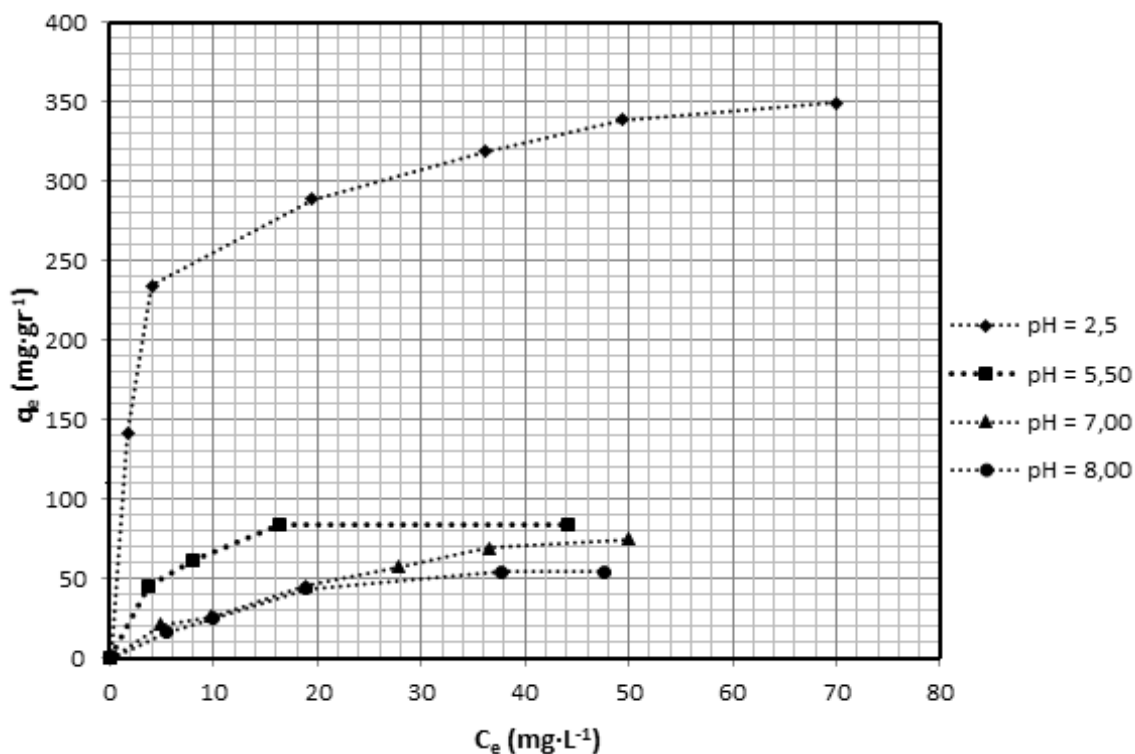
En este caso, el proceso de adsorción es mucho más exotérmico en comparación al observado con el carbono CAT.

El aumento de la temperatura conduce a un descenso de la energía libre de Gibbs, debilitando los enlaces adsorbato-adsorbente y facilitando la difusión de las moléculas de adsorbato. Por lo tanto, las moléculas de adsorbato podrían cruzar la capa límite externa y poros internos de las partículas adsorbentes. Por otro lado, con el aumento de la temperatura la parte soluble de la materia orgánica en la fase acuosa se vería incrementada, lo que generaría un descenso en la capacidad de adsorción.

3.B.5.4 - Efecto del pH

El efecto del pH sobre la remoción de bentazona sobre CARBOPAL se estudió en condiciones idénticas a las utilizadas sobre el carbono CAT. La capacidad de adsorción máxima (q_e) de bentazona desciende significativamente en el rango de pH estudiado, siguiendo la misma tendencia que en los experimentos sobre CAT. En la Figura 22 se muestran las isothermas de adsorción a diferentes pH, utilizando los valores 2,50; 5,50; 7 y 8.

Figura 22: Isothermas de adsorción de bentazona en CARBOPAL a diferentes pH.

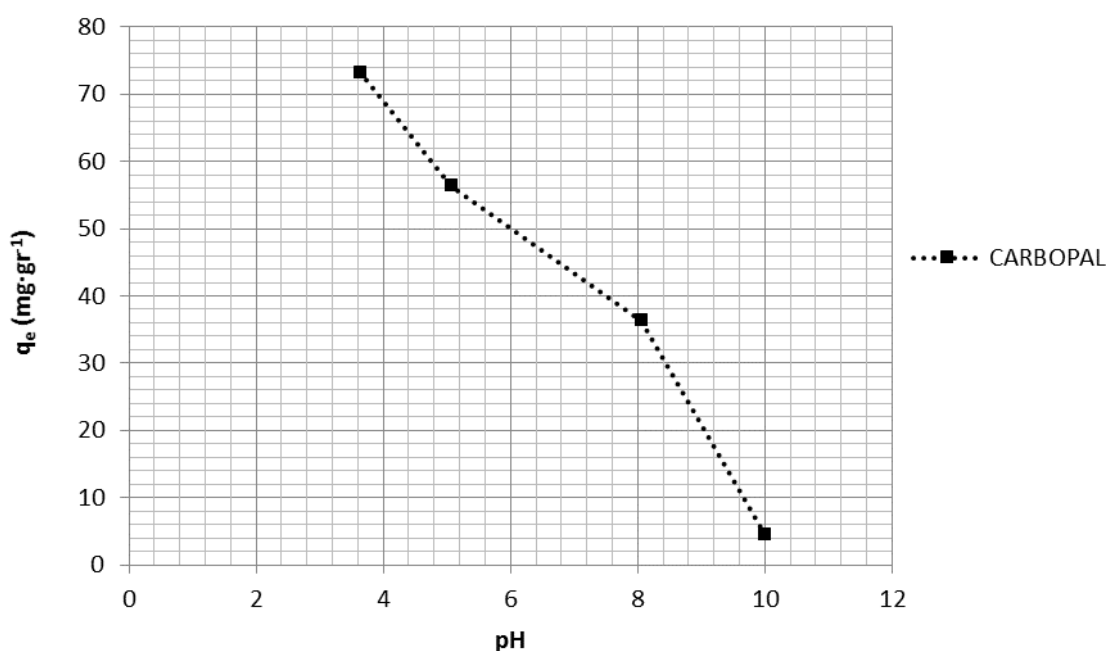


El comportamiento de la bentazona sobre ambos carbones sugiere que la adsorción de la misma está dominada por interacciones electrostáticas entre el pesticida y la

superficie del adsorbente. Se observa que, pese a que el CARBOPAL es el material de mayor superficie específica, no presenta mayor capacidad de adsorción que el CAT.

Se realizaron estudios de adsorción de la bentazona sobre CARBOPAL a una concentración inicial de $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, en un rango de pH entre 3 y 10, a 293K. El ajuste de pH se realizó utilizando una solución de NaOH $0,1000\text{M}$. Los resultados se muestran en la Figura 23.

Figura 23: Efecto del pH sobre la adsorción de bentazona en CARBOPAL.



Se determinó que el pH óptimo es inferior a 3,30 para ambos adsorbentes. Los resultados son similares a otros estudios de adsorción de bentazona sobre otra clase de carbón activado, observándose que el aumento del pH disminuye la adsorción [35-39].

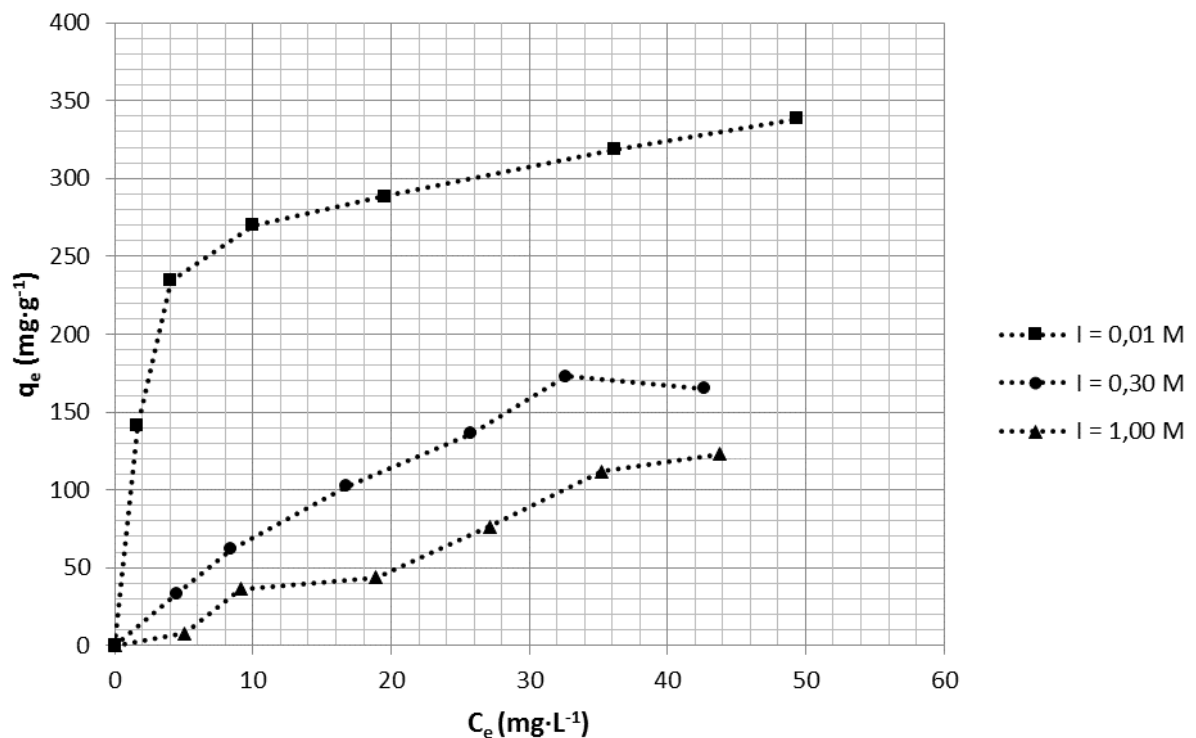
El valor de constante de disociación (pK_a) de la bentazona a 25°C es 3,30. Si el pH de la solución es superior a este valor, la bentazona estará en su forma iónica. Por otro lado, el pH_{PZC} del CARBOPAL es 4,76, por lo que a un valor de $\text{pH} < 4,76$ la superficie del carbón tendrá carga positiva y a un valor por encima, mostrará carga negativa. Como se observa en la Figura 22, el aumento de pH disminuye notoriamente la capacidad de adsorción del CARBOPAL debido al descenso de las interacciones electrostáticas bentazona-CARBOPAL. A los valores de pH más altos analizados tanto el adsorbente CARBOPAL como la bentazona están cargados negativamente, por lo tanto, la

capacidad de adsorción sería menor debido a las interacciones electrostáticas repulsivas.

3.B.5.5 - Efecto de la Fuerza iónica

Se estudió el efecto de la concentración salina sobre la adsorción de bentazona en CARBOPAL. Las isothermas obtenidas a diferentes valores de fuerza iónica se muestran en la Figura 24.

Figura 24: Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de bentazona sobre CARBOPAL.



Del mismo modo que en el caso de la adsorción sobre CAT, el aumento en la fuerza iónica genera una disminución en la capacidad de adsorción de la bentazona sobre el CARBOPAL.

3.B.6 - Carbón Activado AC-Os

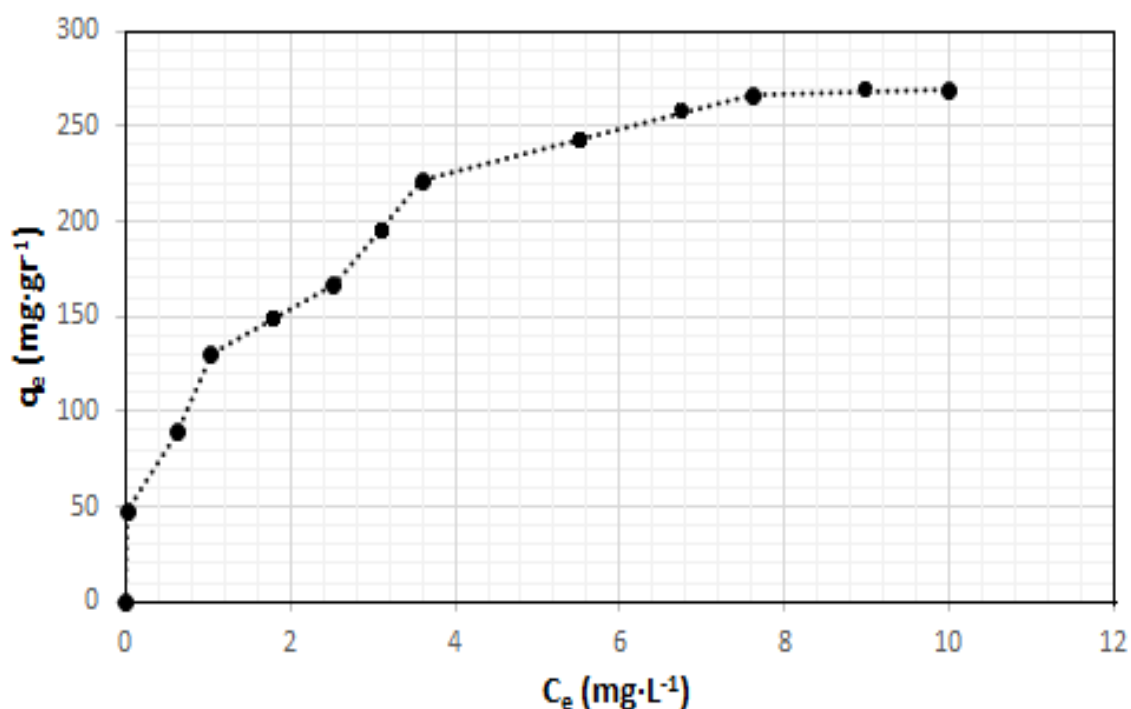
Se estudió la remoción del pesticida bentazona sobre el material carbonoso sintetizado a partir de los carozos de aceitunas. Únicamente se realizó el análisis de la adsorción de este pesticida a 298K y a una fuerza iónica 0,01M.

3.B.6.1 - Isotherma de equilibrio de adsorción

La Figura 25 muestra la isoterma de adsorción de la bentazona. La concentración de material carbonoso AC-Os para la adsorción de bentazona fue de $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Se mantuvo el contacto entre el adsorbente y la solución acuosa de la bentazona aproximadamente 48 hs. El tiempo de equilibrio se determinó a partir de los estudios cinéticos realizados con este material.

Figura 25 Isotherma de adsorción de bentazona sobre AC-Os.

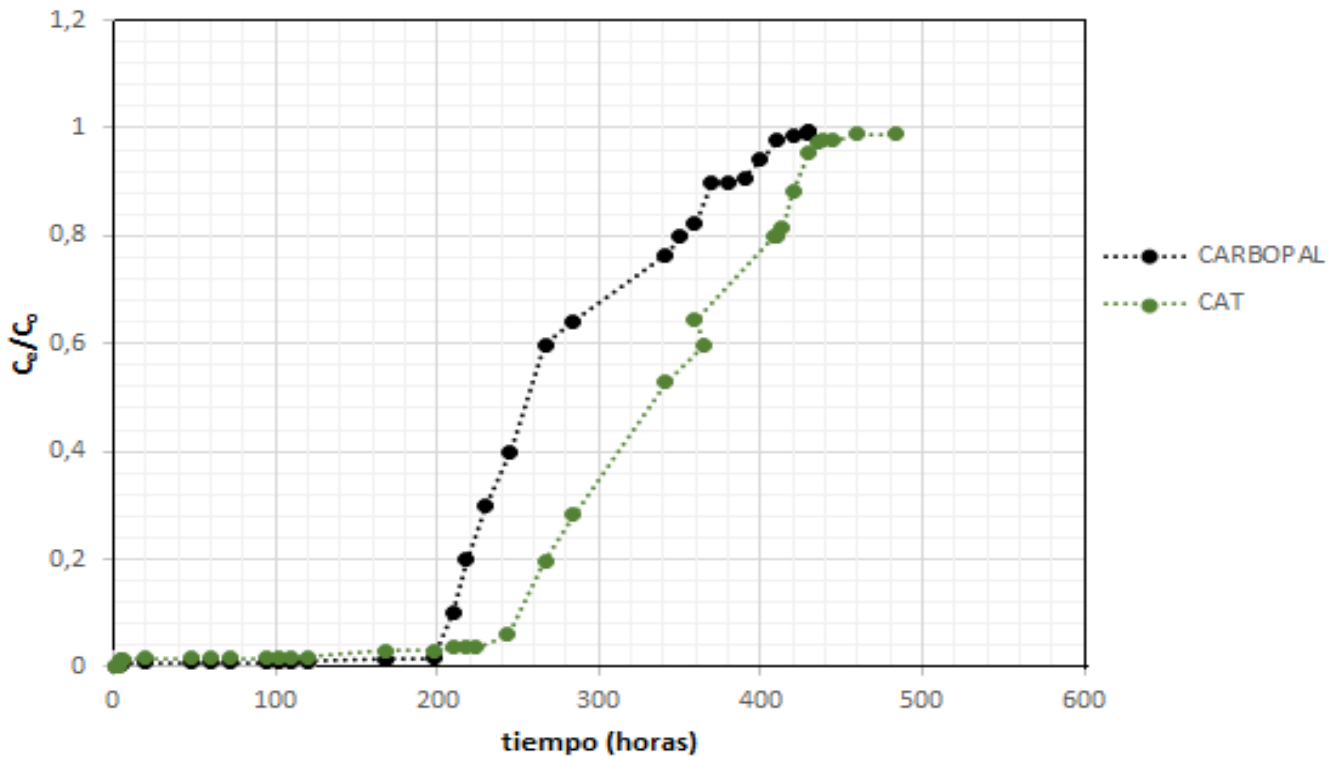


Se puede observar que la cantidad de pesticida adsorbida es muy inferior a la de los otros carbones activados utilizados como adsorbentes. A pesar de esto, continúa siendo una cantidad muy superior comparada con otros materiales.

3.B.7 - Estudios de adsorción en continuo

La Figura 26 muestra la curva de adsorción en modo continuo de la bentazona sobre carbono CAT. Para este experimento, se utilizó una concentración inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ de bentazona con un caudal volumétrico de $4 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$. La masa de CAT utilizada fue de 400 mg . El carbono se tamizó en el mismo rango utilizado para los experimentos en batch y se lavó a ebullición con agua MilliQ.

Figura 26: Curva de adsorción continuo de bentazona sobre CAT y CARBOPAL.



El primer aspecto que se puede observar del proceso de adsorción en continuo para este material carbonoso y la bentazona es que el mismo es extremadamente largo, alcanzando recién el tiempo de saturación (en donde $C \cdot C_0^{-1}$ es igual a 1) luego de 420 horas de adsorción, es decir, casi 20 días. La curva obtenida está lejos de la ideal, aunque se puede observar el crecimiento sigmoideo. Este valor de tiempo de saturación está relacionado con la capacidad de adsorción determinada en los estudios en batch, en donde se alcanzaron los $450 \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Este valor es muy elevado en comparación con otros estudios lo que implica que para saturar la superficie y los poros de este material es necesario un tiempo prolongado.

El tiempo de rotura correspondiente a $C/C_0 = 0,02$ es cercano a las 160 horas. A partir de los datos experimentales obtenidos, se han determinado algunos parámetros, característicos de los procesos de adsorción, que ayudan a comprender mejor el proceso y resultan útiles en el posible escalado a una operación industrial.

3.B.8 - Estudios computacionales

Como ya se ha expresado, la disociación de la molécula de bentazona se ve afectada por cambios de pH. Este pesticida existe predominantemente en forma aniónica en condiciones de pH cerca de la neutralidad, mientras que a pH bajos, la

principal especie en solución corresponde a la forma neutra. La adsorción de ambas formas sobre el modelo de carbón activado fue estudiada utilizando el VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package, por sus siglas en inglés) [39]. En este código se utilizan conjuntos de bases de ondas planas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. El método DFT es una herramienta eficiente de la química cuántica para calcular las propiedades estructurales y energéticas de los sistemas grandes.

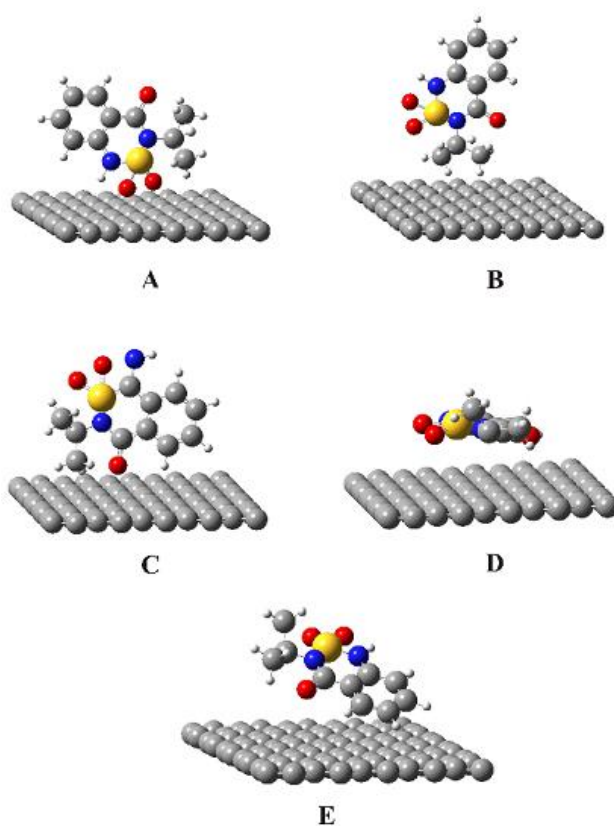
Al modelar el carbón activado se encontró que la estructura atómica es similar a la del grafito que consta de dos capas de grafeno dispuestas en un patrón hexagonal regular. En regiones cristalinas grafiticas, las capas se apilan paralelas entre sí de una manera regular. Los átomos dentro de un plano están unidos covalentemente, con una longitud de enlace C-C aproximada de 1,42Å y una hibridación sp^2 , mientras que la interacción entre las hojas se produce a través de fuerzas de van der Waals relativamente débiles, dando lugar a una separación entre dos capas de grafeno en grafito de aproximadamente 3,35Å [40].

La energía de adsorción (E_{ads}) se calcula como la diferencia entre la energía de la molécula adsorbida y la suma de la superficie libre y las energías de las moléculas aisladas. Un valor negativo de energía de adsorción indica un proceso de quimisorción exotérmica. Las diferencias en la adsorción se pueden explicar en términos de la estructura del pesticida y el comportamiento superficial. A un determinado valor de pH, la superficie de carbono y la especie de adsorbato pueden coexistir en un sistema complejo, dando lugar a algunos esquemas de adsorción diferentes. Con el fin de estudiar la geometría óptima de adsorción y la energía mínima asociada, se seleccionaron diferentes geometrías de adsorción inicial. La Figura 27 muestra las geometrías de adsorción para la bentazona en estado neutro mientras que otras geometrías similares fueron seleccionadas para estudiar la adsorción de la forma ionizada de este pesticida.

Dada la estructura aromática del compuesto, las fuerzas de dispersión entre la densidad de electrones π de la capa de grafeno que se encuentra sobre el carbono activado y el anillo aromático del adsorbato deben ser predecibles. Por otro lado, a partir de los grupos polares de la bentazona tienen lugar algunas interacciones localizadas específicas (es decir, grupo carbonilo, sulfóxido). La disminución de la cantidad adsorbida a pH más alto (cuando la forma aniónica es la predominante en solución) es debida a las interacciones más débiles de la superficie de carbono con bentazona desprotonada (Tabla 12). La capacidad de adsorción se reduce debido a que la capa de carbono rechaza los aniones bentazona reduciendo su contacto con la superficie de

carbono, lo que generaría una creciente repulsión entre la molécula y la superficie provocando una disminución de la capacidad de adsorción de equilibrio. Por otra parte, es comprensible suponer que la bentazona es mayormente estabilizada y atrapada a través de interacciones dispersivas π - π con el anillo aromático que se mueve hacia la superficie de carbono, lo que es avalado por los cálculos de DFT que presentan la geometría de adsorción plana de bentazona como la más estable, tal como se muestra en Tabla 12.

Figura 27: Geometrías de la bentazona sobre el carbón activado tipo grafeno.



Se seleccionaron geometrías similares para estudiar la adsorción de la forma ionizada de bentazona.

Tabla 12. Energías de adsorción para la forma neutra y para la forma ionizada de la bentazona en carbón activado.

Geometría (Fig. 21)	Bentazona neutral (eV)	Bentazona ionizada (eV)
A	-0,45	-0,30
B	-0,64	-0,59
C	-0,90	-0,87
D	-1,39	-1,03
E	-1,23	-0,71

3.B.9- Comparación con otros materiales carbonosos

Los materiales carbonosos utilizados en este trabajo no han sido estudiados previamente como adsorbentes de la bentazona, en consecuencia se comparó su capacidad de adsorción con la de otros adsorbentes carbonosos presentes en la literatura. Ayranci y col. [41] analizaron el equilibrio de adsorción de la bentazona en un tipo de carbón activado con mayor superficie específica (Spectracarb 2225, con un área específica de $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La capacidad de adsorción de este material alcanzó $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, valor muy inferior al obtenido para los materiales utilizados en nuestro trabajo. Salman, Njoku y Hameed también analizaron la remoción de bentazona utilizando carbón activado del tallo del banano [42], concluyendo que presenta aún menor capacidad de adsorción: $80 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Omri y col. [12] estudiaron la adsorción de bentazona sobre carbono obtenido de la madera de Lawsoniainermis, la capacidad de adsorción lograda excedió ligeramente los $120 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a 293K, también muy inferior a los valores obtenidos con los adsorbentes CAT y CARBOPAL. Salman y col. también estudiaron la adsorción de bentazona sobre materiales carbonosos [43], logrando una adsorción de sólo $104,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a 303K.

Por lo tanto, podemos inferir que los materiales utilizados en este trabajo son superiores como adsorbentes para la eliminación de bentazona. Estos resultados se podrían extender entonces a otros pesticidas.

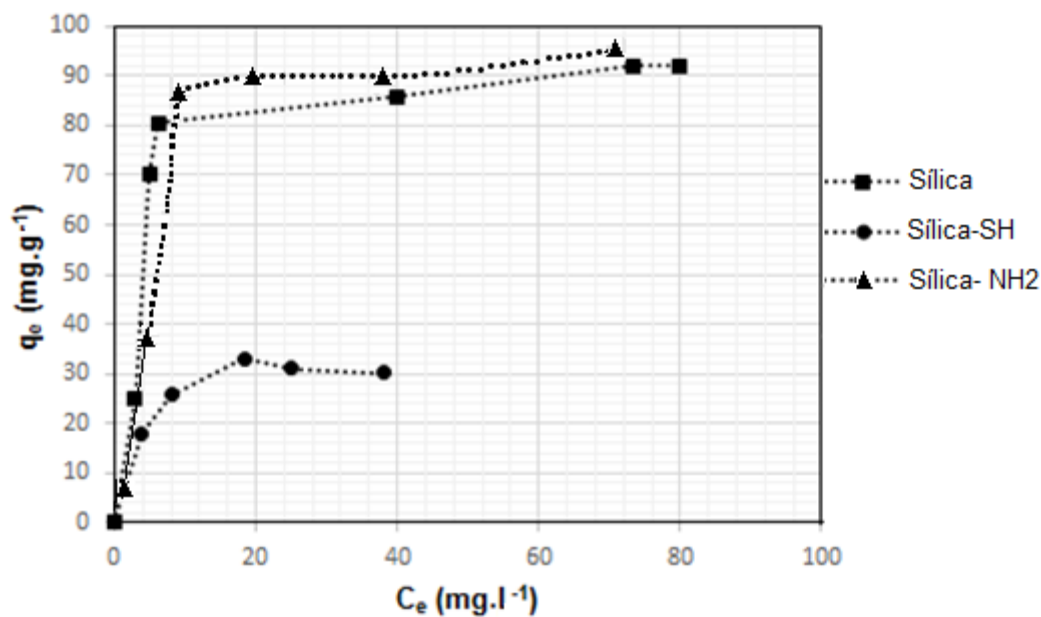
3.B.10 - Adsorción sobre sílica y sílica funcionalizada

El empleo de materiales del tipo silícicos como adsorbentes de compuestos orgánicos ha sido investigado intensamente [44-47]. Algunos de estos materiales como zeolitas, sílice y arcillas son generalmente amigables con el medio ambiente siendo utilizados para la eliminación de contaminantes ambientales [48,49].

Se realizaron experimentos sobre sílica amorfa y sobre sílica derivatizada, los cuales nunca se habían llevado a cabo sobre los pesticidas en general.

La Figura 27 muestra la isoterma de adsorción en equilibrio de la bentazona sobre sílica amorfa y sílica derivatizada con grupos amino a temperatura ambiente con una fuerza iónica igual a 0,01M.

Figura 28: Isotherma de adsorción de bentazona sobre sílica y sílica-NH₂.



Se puede notar la diferencia entre los experimentos con los diferentes materiales carbonosos y la sílice. Comparativamente con los resultados obtenidos con CAT y CARBOPAL, la capacidad de adsorción se reduce desde valores de 300-400 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ hasta 100 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en el caso de la sílice.

Este descenso en la capacidad de adsorción se podría atribuir a la gran afinidad que presenta la sílice por el agua (hidrofilicidad). Las moléculas de agua poseen un tamaño muchísimo menor que las del pesticida, compitiendo por los sitios activos de la misma. Esta situación no se produce en el carbón activado, dada sus características hidrofóbicas.

Otros estudios, realizados por Bruzzoniti y col., demostraron que si bien la capacidad de adsorción de sílica mesoporosa y ordenada es muy baja, el porcentaje de remoción fue elevado, alcanzando el 87% luego de 3 minutos de contacto con el adsorbente [4]. La afinidad de la superficie de sílice hacia la bentazona se explica principalmente por interacciones iónicas e intermoleculares.

La representación de la isoterma de adsorción del pesticida sobre sílica con grupos aminos, demuestra que la capacidad de adsorción disminuye notablemente. La funcionalización del material genera una disminución en la superficie específica del mismo y en el tamaño del volumen de los poros, lo que disminuye su afinidad por el pesticida.

Al observar los resultados obtenidos con la sílica funcionalizada con grupos SH, podemos inferir que la marcada disminución de la adsorción respecto de la sílica desnuda se deba probablemente al carácter ácido de esta molécula.

3.B.11 - Conclusiones parciales

Este capítulo recoge los resultados obtenidos en la adsorción de bentazona en solución acuosa sobre diferentes materiales carbonosos, sílica comercial y sílica derivatizada. De los datos presentados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ La cinética de adsorción de bentazona sobre los materiales carbonosos se puede describir mediante el modelo de pseudo-segundo orden, confirmando que los mesoporos actúan como poros de transporte hacia los poros de menor tamaño.
- ✓ Las isotermas de adsorción de bentazona sobre los materiales carbonosos comerciales se ajustan al tipo S, indicando adsorción competitiva entre el adsorbato y las moléculas de agua.
- ✓ Un aumento del pH implica una disminución en la cantidad de bentazona adsorbida.
- ✓ La capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura, tratándose de un proceso exotérmico, pudiéndose calcular algunas funciones termodinámicas para cada sistema.
- ✓ La fuerza iónica afecta al proceso de adsorción, disminuyendo la capacidad de remoción de los materiales carbonosos. El aumento de la concentración salina genera un impedimento para que se generen las interacciones entre sustrato-adsorbente.
- ✓ Los estudios computacionales permiten comprender mejor cómo el pH afecta al proceso de adsorción mostrando que el equilibrio de adsorción de bentazona disminuye con el aumento del pH inicial de la solución, en concordancia con los datos experimentales.

Los resultados de adsorción presentados en este estudio sugieren que los materiales carbonosos CAT y CARBOPAL son adsorbentes muy poderosos, con alta superficie activa, efectivos para la eliminación por adsorción de la bentazona. En tanto, el material natural AC-Os no presenta las mismas capacidades, aunque comparado con otros adsorbentes que se encuentran en literatura puede ser muy útil en la eliminación de contaminantes con mayor carácter básico.

Los experimentos de adsorción sobre sílica amorfa y sílice funcionalizada mostraron que su capacidad de adsorción es menor que la de los carbones, siendo el mejor de los tres la sílica derivatizada con grupos amino. Estos resultados pueden ser consecuencia de las menores interacciones que se generan entre adsorbato-adsorbente, junto a las características hidrofílicas de los materiales silíceos, razón por la cual la bentazona (que claramente se encuentra en menor concentración) compite por los sitios activos del material con el agua.

3.B.12 – Referencias bibliográficas

- [1] Romero, E.; Sanchez Rasero, F.; Pena, A.; Colina, C.; Dios, G. Bentazone leaching in Spanish soil, *Pestic. Sci.* **47**, 7-15 (1996).
- [2] Mine, A., Shooichi, M., Matsunaka, Mode of Action of Bentazon: Effect on Photosynthesis. *Pesticide Biochemistry and Physiology* **5**, , 444-450 (1975).
- [3] <http://www.bvsde.paho.org/>
- [4] Bruzzoniti M.C., De Carlo R.M., Rivoira L., Del Bubba, M., Pavani, M., Riatti M., Onida, B. Adsorption of bentazone herbicide onto mesoporous silica: application to environmental water purification. *Environ. Science Pollutants Research Int.* **23**, 5399-5409 (2016).
- [5] Huber, R., Otto, S. Environmental behavior of bentazon herbicide. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **137**, 111-134 (1994).
- [6] Li, K., Liu, W., Xu, D., Lee, S. Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 5362–5366 (2003).
- [7] World Health Organization (2014) Bentazone in drinking water, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/Bentazone_background_new.pdf.
- [9] (a) EPA 820-K-88-008. Aug 1987; (b) EPA 738-F-94-026. Sep 1994.

- [10] Feng, X., Yu, J., Pan, L., Song, G., Zhang, H. Dissipation and Residues of Dichlorprop-P and Bentazone in Wheat-Field Ecosystem. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. **13(6)**:534, 14 pages (2016).
- [11] Abudayyak, M., Ozden, S., Alpertunga, B., Zhan, G. O. Effects of bentazone on lipid peroxidation and antioxidant systems in human erythrocytes in vitro. *Drug Chem. Toxicol.* **37**, 410–414 (2014).
- [12] Omri, A., Wali, A., Benzina, M. Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arabian J. Chem.* **9**, 1729-1739 (2016).
- [13] Ania, C.O., Beguin, F. Electrochemical Regeneration of Activated Carbon Cloth Exhausted With Bentazone. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4500-4506 (2008).
- [14] Jenkins, A., IUPAC compendium of chemical Terminology, 2 nd Ed. 67, 1370 (1995).
- [15] Gaussian 03, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT,(2004).
- [16] Li, L., Quinlivan, P.A., Knappe, D.R.U. Effects of activated carbon Surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* **40**, 2085-2100 (2002).
- [17] Delgado L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon -A review. *Sci. Total Environ.* **435-436**, 509-525 (2012).

- [18] Haghseresht, H., Lu, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-rejected-derived adsorbents. *Energy and Fuels* **12**, 1100-1107 (1998).
- [19] Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A., Scaroni, A.W, An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon* **35**, 1339-1348 (1997).
- [20] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* **0**, 3973-3993 (1960).
- [21] Hameed, B.H., Salman, J.M., Ahmad, A.L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. *J. Hazard. Mater.* **163**, 121–126 (2009).
- [22] Pelekani, C., Snoeyink, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* **38**, 1423–1436 (2000).
- [23] Clausen, L., Fabricius, I. Atrazine, Isoproturon, Mecoprop, 2,4-D, and Bentazone Adsorption onto Iron Oxides. *J. Environ. Qual.* **30**, 858–869 (2001).
- [24] Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O. Adsorption of phenol by bentonite, *Environ. Pollut.* **107**, 391-398 (2000).
- [25] Mishra, A.K., Arockiadoss, T., Ramaprabhu, S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* **162**, 1026-1034 (2010).
- [26] Gusler, G., Browne, T., Cohen, Y. Sorption of organics from aqueous solution onto polymeric resins, *Ind. Engineer. Chem. Research* **32**, 2727-2735 (1993).
- [27] McClellan, A., Harnsberger, H. Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 577-599 (1967).
- [28] Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., Koby, M. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* **147**, 297-306 (2007).
- [29] Yu, F., Ma, J., Wu, Y.Q. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* **192**, 1730–1739 (2011).

- [30] Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arabian J. Chem.* **10**, 1629-1638 (2017).
- [31] Sadasivam, S., Krishna, S.K., Ponnusamy, K., Ganapathi Subramaniam Nagaraja, G.S., Kang, T.W., Venkatesalu, S.C. Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of an Organophosphorous Pesticide onto "Waste" Jute Fiber Carbon. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 5658–5662 (2010).
- [32] Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.* **270**, 255–261 (2004).
- [33] Denizli, A., Say, R., Arica, Y. Removal of heavy metal ions from aquatic solutions by membrane chromatography. *Sep. Purif. Technol.* **21**, 181–190 (2000).
- [34] El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al Daffae, H.K., Phull, S., Creswell, N. Characterisation of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **71**, 151-164 (2004).
- [35] Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M., pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon. *Langmuir* **20**, 6736-6741 (2004).
- [36] Yahya Al-Degs, S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Walker, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes Pigm.* **77**, 16-23 (2008).
- [37] Loux, M.M., Liebl, R.A., Slide, F.W. Adsorption of imazapyr and imazethapyr on soils, sediments, and selected adsorbents. *Weed Sci.* **37**, 712-718 (1989).
- [38] Kumar Singh, A., Singh Cameotra, S. Adsorption and Desorption Behavior of Chlorotriazine Herbicides in the Agricultural Soils. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* **4**, 154-160 (2013).
- [39] <http://www.vasp.at/>
- [40] Newcombe, G., Drikas, M. Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non electrostatic effects. *Carbon* **35**, 1239-1250 (1997).
- [41] Ayranci, E., Hoda, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere* **57**, 755–762 (2004).
- [42] Salman, J.M., Njokua, V.O., Hameed, B.H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chem. Eng. J.* **174**, 41–48 (2011).
- [43] Salman, J.M., Al-Saad, K. Batch study for herbicide bentazon: Adsorption onto palm oil fronds activated carbon. *Int. J. Chem. Sci.* **10**, 731-740 (2012),

- [44] Njoku, V.O., Hameed, B.H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. *Chem. Eng. J.* **173**, 391-399 (2011).
- [45] Anderson, M.A. Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 725-727 (2000).
- [46] Shu, H.T., Li, D.Y., Scala, A.A., Ma, Y.H. Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials. *Sep. Purif. Technol.* **11**, 27-36 (1997).
- [47] Chang, C.Y., Tsai, W.T., Ing, C.H., Chang, C.F. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* **260**, 273-279 (2003).
- [48] Chang, C.F., Chang, C.Y., Chen, K.H., Tsai, W.T., Shie, J.L., Y.H. Chen, Y.H. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 29-34 (2004).
- [49] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere* **53**, 655-665 (2003).

3.C - MCPA



3.C.1 - Introducción

El MCPA (ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético) pertenece a la familia de los ácidos fenoxi-carboxílicos. Es un herbicida selectivo sistémico y de acción hormonal para el control de malezas de hoja ancha en cereales y otros cultivos. Pertenece al grupo de los herbicidas hormonales, así llamados porque afectan la fisiología de las plantas en la misma forma que las auxinas naturales (ácido indolacético), pero de manera exagerada y sin control.

Fue registrado en Canadá para su uso en sitios agrícolas, césped fino y en silvicultura y actualmente se encuentra entre los 10 plaguicidas más importantes utilizados en Europa [1]. Está clasificado como pesticida de uso restringido en los Estados Unidos. Dentro de este país, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) lo clasifica como potencial contaminante de aguas subterráneas, con una concentración ambiental estimada de $47,3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ para las fuentes de agua potable subterránea para el uso sin riesgo para salud humana [2] y también como un posible carcinógeno y mutágeno por el Organismo Internacional para la Investigación del Cáncer [3].

Al igual que con algunos de los otros fenoxi-herbicidas, frecuentemente se formula como la sal de dietanolamina o bajo la forma del éster, pero siempre el ingrediente activo es el ácido carboxílico, por lo que el mencionado ácido se libera en el sitio en donde se aplique.

Su comportamiento en los suelos (solubilidad, adsorción-desorción, resistencia química y biodegradación) se rige por su estructura química. El grupo carboxilo es el principal responsable de su actividad química relativamente alta y domina en interacciones con superficies minerales, ya que a $\text{pH}>4$ este grupo ácido se ionizará dando lugar a una adsorción significativa de la forma aniónica del pesticida sobre óxidos metálicos (por ejemplo, alúmina, gotita, hematita, ferrihidrita). Su lixiviación se produce rápidamente, lo que lleva a la contaminación posterior de las aguas subterráneas y superficiales donde permanece durante varias semanas [4]. Esto influye en los ecosistemas y en la calidad de los recursos hídricos.

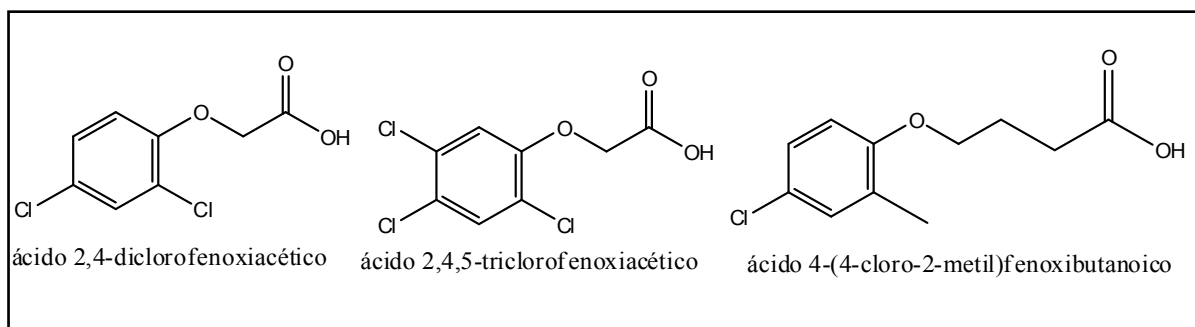
El MCPA es muy poco soluble en agua y, debido a su carácter aniónico, es débilmente retenido por la mayoría de los componentes del suelo, por lo que permanece disuelto en el mismo con probabilidad de escurrir y lixiviar a las aguas subterráneas y superficiales.

Cuando se usa MCPA en el área agrícola, sólo una pequeña proporción alcanza el objetivo [5]. La mayor parte penetra en el suelo y entra en el agua superficial como resultado de la escorrentía desde tierras agrícolas [6]. Por lo tanto, tiene una toxicidad potencial para los seres humanos y los animales, causando daño al sistema nervioso después de la absorción, además de mareo y tos después de la inhalación [7].

Varios trabajos de investigación [8-10] han demostrado que el MCPA sufre fotodegradación en agua y si bien esto podría ser considerado una ventaja para disminuir la toxicidad de este compuesto, como producto intermedio de este proceso se obtiene 4-cloro-2-metilfenol, que es tanto o más contaminante que el propio pesticida para la salud humana, hallándose entre los contaminantes prioritarios de la Comunidad Europea y de los Agencia de Protección Ambiental [11].

En la Figura 1 se muestran las estructuras de los pesticidas más relevantes pertenecientes a la familia de los fenoxiacidos.

Figura 1: Herbicidas de la familia de los fenoxiacidos.



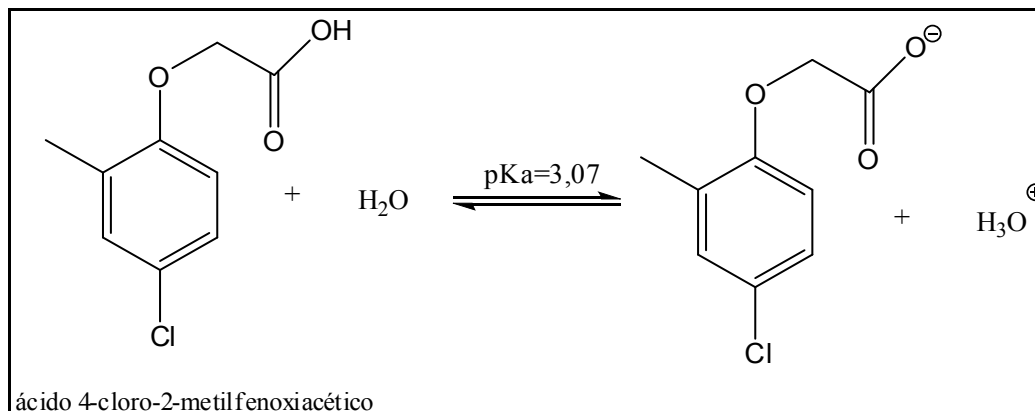
Al ser un herbicida de post emergencia [12], se utiliza cuando el cultivo ya está nacido, normalmente durante sus primeros estadios. Aunque no es extremadamente tóxico, recientemente se ha determinado que el MCPA puede formar complejos con iones metálicos y por lo tanto aumentar su biodisponibilidad [13,14]. En el suelo, su DT_{50} , a 20°C, es de 24 días, mientras que en agua su DT_{50} es de 13,5 días.

La síntesis de este herbicida fue publicada originalmente por Synerholme y Zimmerman en 1945, y luego por Templeman y Foster en 1946 [15]. Estos investigadores buscaban un compuesto con actividad selectiva similar o mayor que el ácido 1-naftalenoacético cuya función sea inhibir el crecimiento de las malas hierbas sin afectar negativamente al crecimiento de los cereales [16].

3.C.2 – Análisis estructural de la molécula del MCPA

La Figura 2 muestra el equilibrio ácido-base del pesticida.

Figura 2: Equilibrio ácido – base del MCPA.



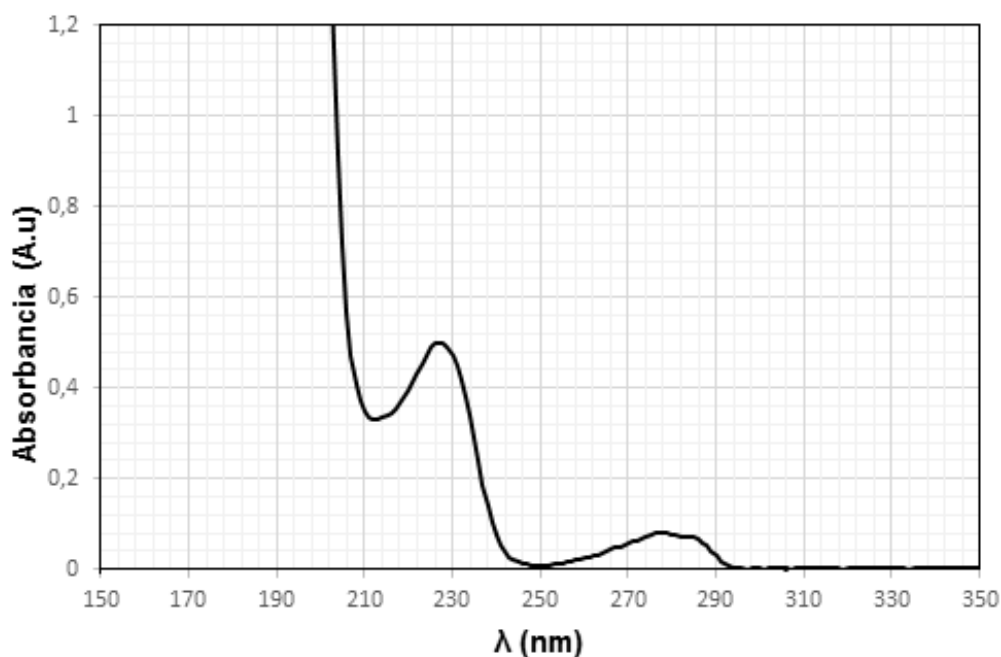
En la Tabla 1 se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas más relevantes para MCPA.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del pesticida MCPA.

Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Log K _{ow}	pK _a	Solubilidad en H ₂ O (mg.l ⁻¹) a 25°C	Solubilidad en otros solventes (mg.l ⁻¹)	Dimensión molecular (nm ³)
200,62	2,73	3,07	825	Benceno: 330 Cloroformo: 550 Acetona: 918 Acetato de etilo: 505	0,0981

Dado que la concentración de este contaminante en agua se determinará mediante espectrofotometría UV-visible, en la Figura 3 se muestra el espectro UV-VIS correspondiente. El espectro fue registrado a partir de una solución acuosa de concentración 100mg.l⁻¹ empleando NaCl 0,01M como electrolito soporte, y regulando el pH a 3,85. El blanco fue realizado con la mencionada solución salina y con el mismo valor de acidez.

Figura 3: Espectro de absorción UV-VIS en fase acuosa del MCPA.

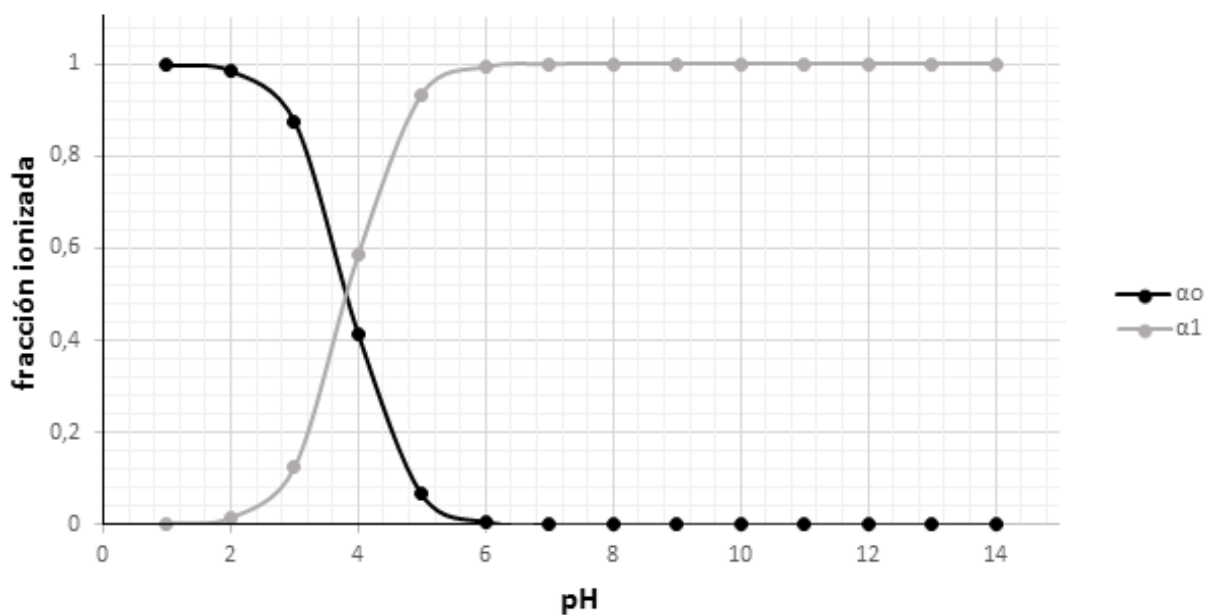


Para cuantificar el pesticida en los posteriores estudios de adsorción se seleccionó 279nm como longitud de onda de trabajo.

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, el pH de la solución es uno de los factores más importantes que afecta el equilibrio de adsorción, ya que modifica la carga superficial del adsorbente y la especiación de los compuestos orgánicos en solución acuosa.

Al ser el MCPA un ácido monoprótico, se realizó el balance de masa del compuesto en estado neutro y en estado aniónico, y se diagramó la curva de especiación (Figura 4).

Figura 4: Diagrama teórico de especiación para el MCPA.



Por debajo del valor de pK_a , el compuesto se encuentra en estado neutro, mientras que a mayores pH se halla en su forma aniónica.

Para todos los experimentos de adsorción, se utilizó el pesticida en su forma ácida. Se purificó mediante recristalización con agua, obteniéndose un sólido blanco de p.f.114-115°C. La estructura del producto se confirmó mediante el análisis de sus espectros de masa y de resonancia magnética nuclear.

3.C.3 - Adsorción de MCPA sobre carbón activado

Se estudió la adsorción sobre los carbones activados comerciales CAT y CARBOPAL, determinando previamente la cinética del proceso.

3.C.3.1 - Equilibrio de Adsorción

Para estudiar los equilibrios de adsorción en modo discontinuo, se preparó una solución madre de $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a partir de la cual se prepararon las diluciones correspondientes. El rango de concentración utilizado para todos los experimentos de adsorción se encuentra entre 5 y $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

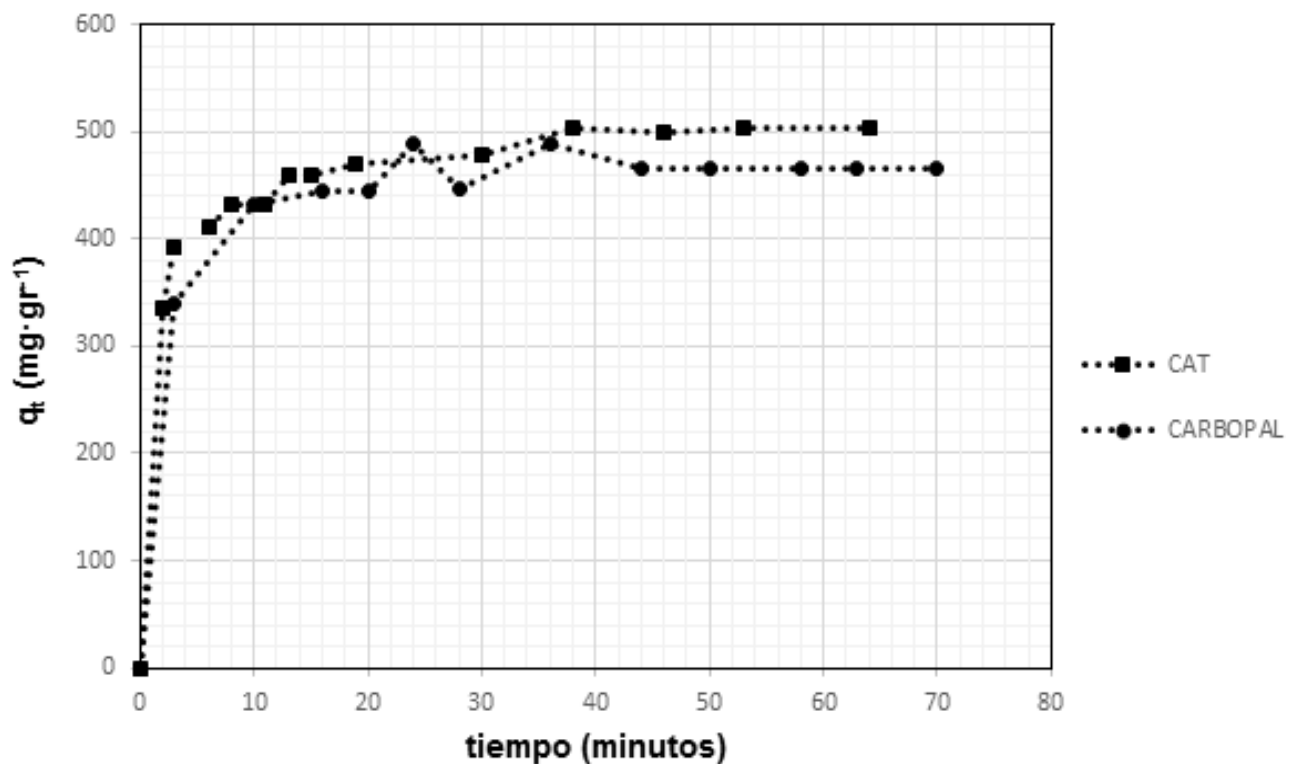
Para los estudios cinéticos, se utilizó una concentración inicial de $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se colocó esta cantidad de pesticida en diferentes erlenmeyers de 50 ml y a distintos intervalos de

tiempo se fue extrayendo muestra, cuantificando luego mediante espectrofotometría UV-VIS.

3.C.3.2 - Cinética de Adsorción

Se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo, desde el tiempo inicial hasta el tiempo de equilibrio. En la Figura 4 se comparan los tiempos de equilibrio del MCPA sobre los dos carbones analizados CAT y CARBOPAL.

Figura 5: Cinética de adsorción de MCPA sobre CAT y CARBOPAL.



En la figura se puede observar como en muy pocos minutos hay un rápido ascenso en la capacidad de adsorción para ambos materiales. El tiempo de equilibrio es similar, alcanzándose en aproximadamente 45 minutos. Esta cinética es rápida, comparable también con los valores obtenidos con la bentazona, en donde estos tiempos fueron, respectivamente, 70 y 60 minutos.

3.C.3.3 - Modelado de cinética de adsorción

Los datos cinéticos se ajustaron a los distintos modelos teóricos de adsorción. Las Figuras 6, 7 y 8 son las representaciones gráficas de los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y del modelo de Elovich, para los dos carbones utilizados. En la Tabla 2 se resumen los valores obtenidos para los diferentes modelados.

Figura 6: Linealización cinética de pseudo primer orden.

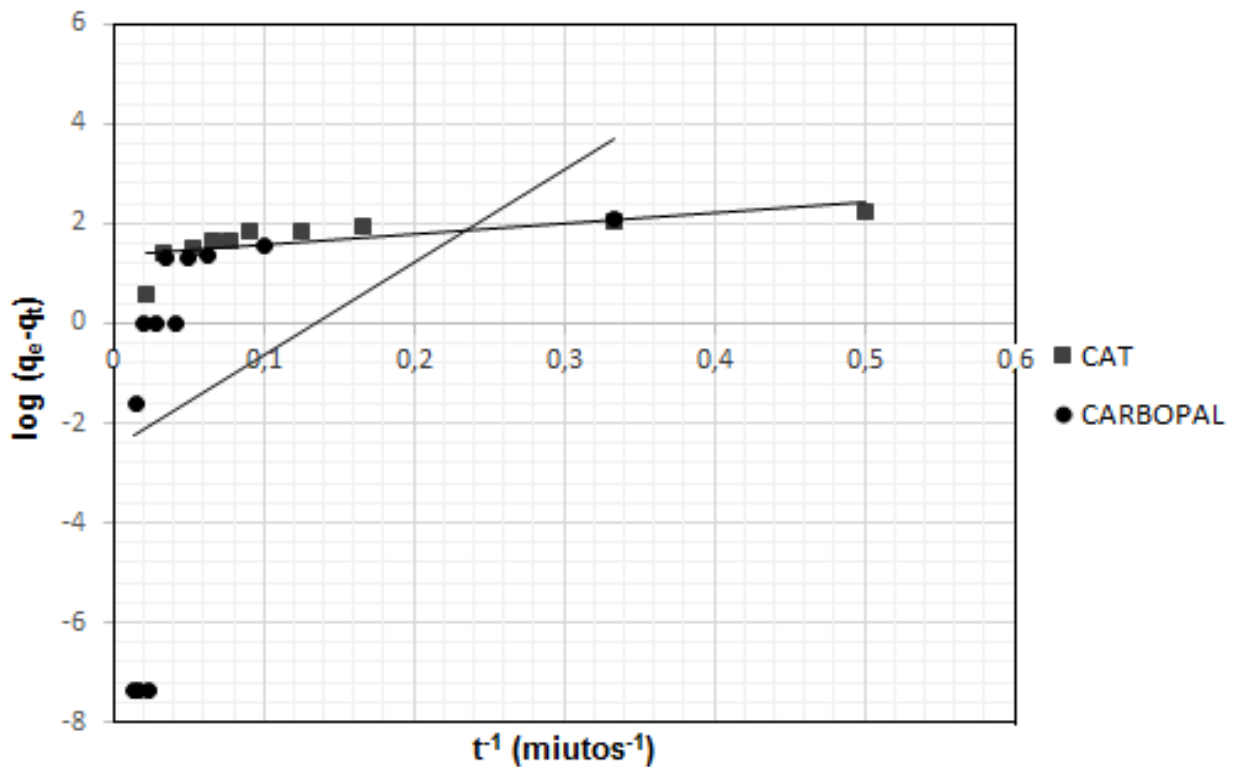


Figura 7: Linealización cinética de pseudo segundo orden

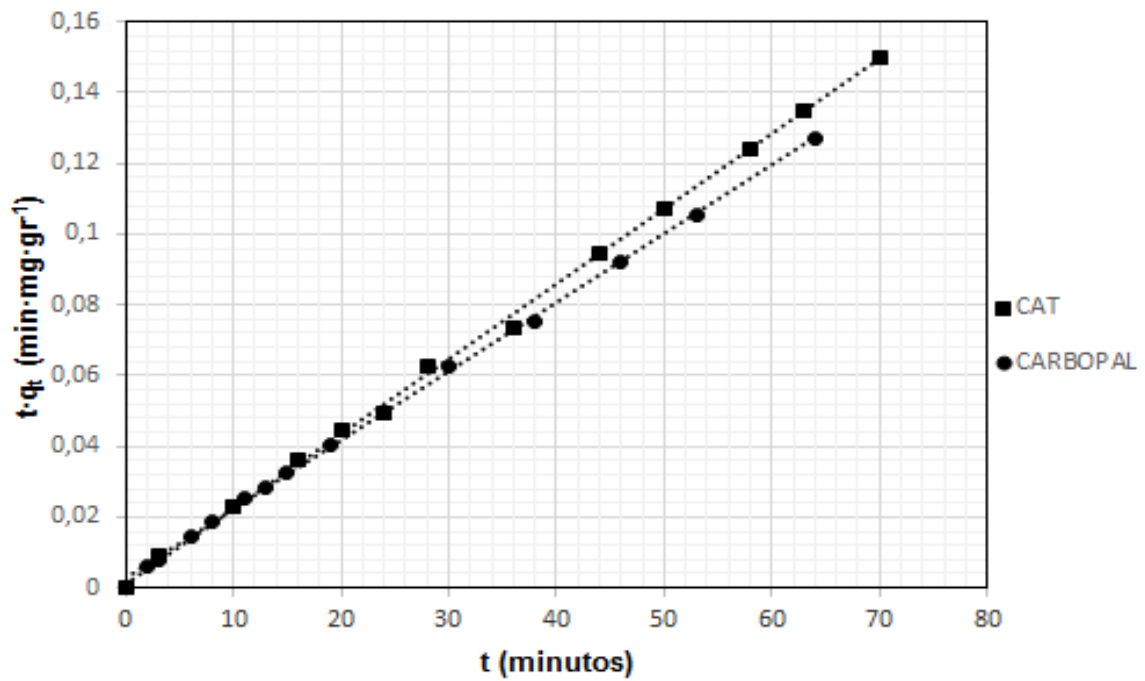


Figura 8: Linealización cinética según modelo de Elovich

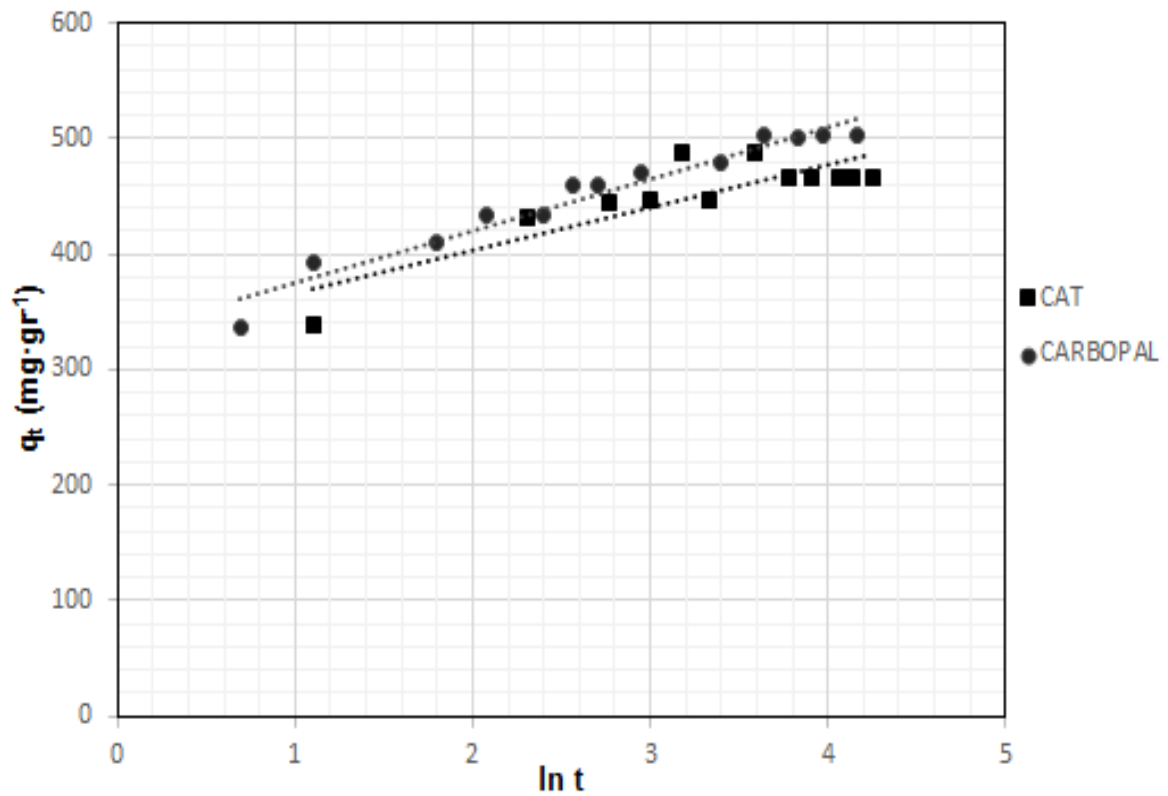


Tabla 2: Parámetros cinéticos de adsorción sobre CAT y CARBOPAL.

Modelo Cinético	CAT		CARBOPAL	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Pseudo-primer orden	$k_1(\text{min}^{-1})$	2,0846	$k_1(\text{min}^{-1})$	18,61
	q_e^{cal}	3,9322	q_e^{cal}	12,0613
	R^2	0,4844	R^2	0,1939
Pseudo-segundo orden	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0,0063	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$3,667 \times 10^{-3}$
	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	526	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	476,1905
	R^2	0,9993	R^2	0,9896
Modelo de Elovich	β	0,02206	B	0,02715
	α	$6,508 \times 10^4$	α	$2,908 \times 10^6$
	R^2	0,9507	R^2	0,7256

Según los ajustes lineales, el modelo que mejor se adapta a la cinética de adsorción sobre CAT y sobre CARBOPAL, es el de pseudo segundo orden.

Los ajustes realizados con los tres diferentes modelos cinéticos fueron verificados mediante la desviación estándar normalizada, Δq (%), que está definida por la ecuación 1:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\left(\frac{\left[\left(\frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right) \right]^2}{N} \right)} \quad [1]$$

donde q_{cal} y q_{exp} son los valores de las capacidades de adsorción calculada y experimental, respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), y N es el número de puntos. A medida que los valores de Δq son menores, mejor es el ajuste realizado. La Tabla 3 resume estos valores obtenidos para ambos materiales:

Tabla 3: Desviación estandar normalizada para los modelos cinéticos sobre CAT y CARBOPAL.

Modelo Cinético	Δq Adsorbente	
	CAT	CARBOPAL
Pseudo-primer orden	63,0063	15,4454
Pseudo-segundo orden	0,01785	0,00857

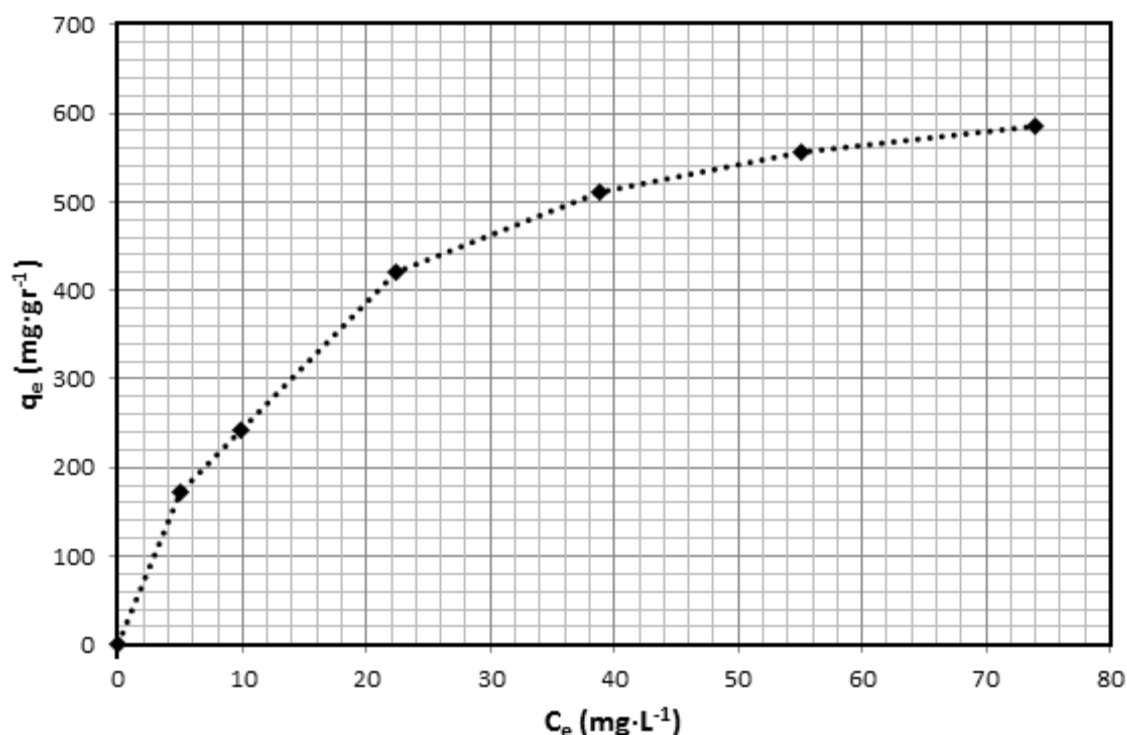
El menor valor de Δq obtenido para el modelo de pseudo-segundo orden y, en concordancia, el elevado valor de correlación lineal R^2 , demuestran que este es el modelo apropiado para la cinética de adsorción sobre los dos carbones activados.

3.C.4 - Carbón activado CAT

3.C.4.1 - Isotermas de equilibrios de adsorción

En la Figura 9 muestra la isoterma obtenida para el MCPA desde una solución acuosa de fuerza iónica constante (0,01M en NaCl) sobre CAT a 25°C. El pH de la muestra se mantuvo por debajo del valor de pK_a , a un pH igual a 2,50 utilizando para ello 50 μ L de solución de HCl 37% p/v. En base al diagrama de especiación del pesticida mostrado anteriormente, la especie molecular mayoritaria es la neutra.

Figura 9: Isooterma de equilibrio de adsorción de MCPA sobre CAT



Se puede observar como la capacidad de adsorción de este material frente a MCPA es mayor que la obtenida para la bentazona bajo las mismas condiciones experimentales, es decir, 298K y fuerza iónica igual a 0,01M. Esto podría explicarse considerando la estructura molecular del MCPA. Esta molécula presenta un grupo ácido (fenoxiácido) que puede formar fuertes enlaces puentes de hidrógeno con la superficie del adsorbente carbonoso. Así también, el tamaño de esta molécula es menor al de la bentazona, por lo que el acceso de la misma a los mesoporos libres en la superficie es

mucho más fácil, incrementando la capacidad de adsorción. Estas condiciones permiten comprender mejor la cinética de adsorción de este pesticida específicamente sobre este material. La relativa facilidad de acceso a los poros permite conseguir una rápida velocidad de adsorción.

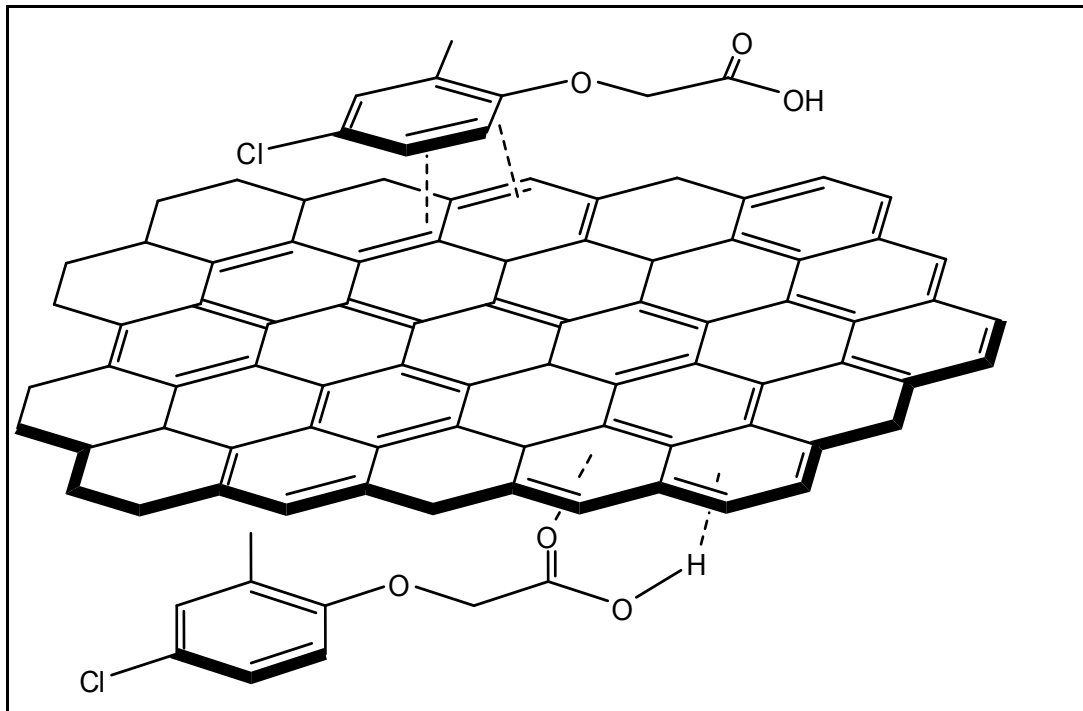
La forma de la isoterma, según la clasificación de Giles, se asemeja a una de clase L subtipo 2, lo que indica que, a medida que más sitios en el sustrato se van llenando con el adsorbato, se vuelve cada vez más difícil para las moléculas de soluto hallar un sitio vacante disponible.

Desde el punto de vista de los modelos de adsorción, esta isoterma es muy similar a la de Freundlich, en donde el sistema no es homogéneo, siendo el mismo el más común en esta clase de experimentos.

El proceso de adsorción parece desarrollarse en dos etapas, al igual que en la bentazona; una inicial en la que el pesticida se adsorbe rápidamente produciéndose enlaces de tipo físico y otra etapa posterior, más lenta, en la que se produce la difusión del compuesto a los centros menos accesibles del carbón, implicando la formación de uniones de carácter químico.

Una vez dentro del poro, las moléculas son retenidas por fuerzas electrostáticas. La adsorción de un soluto disminuye a medida que aumenta su polaridad, ya que las fuerzas de van der Waals se debilitan. En la Figura 10 se pueden observar, de manera simple para una superficie típica de esta clase de adsorbente, como se generarían las interacciones adsorbato-adsorbente. La presencia de anillos aromáticos en los sustratos genera interacciones con electrones π deslocalizados. En el caso particular del MCPA, los grupos donores de electrones como el alcoxi (por efecto de resonancia) y el metilo (por efecto inductivo) hacen que, si bien las interacciones son también electrostáticas, las fuerzas de dispersión contribuyan a aumentar la capacidad de adsorción. [17,18]. Así también, se puede generar una serie de interacciones tipo puente de hidrógeno entre los protones de la función ácido y los anillos aromáticos de la superficie del material [19,20]. El otro mecanismo que tiene especial relevancia en este proceso es el efecto de exclusión por tamaño molecular, gran condicionante en la adsorción de compuestos monoaromáticos sobre carbones activados y carbones microporosos ordenados [21].

Figura 10: interacciones MCPA-carbón activado

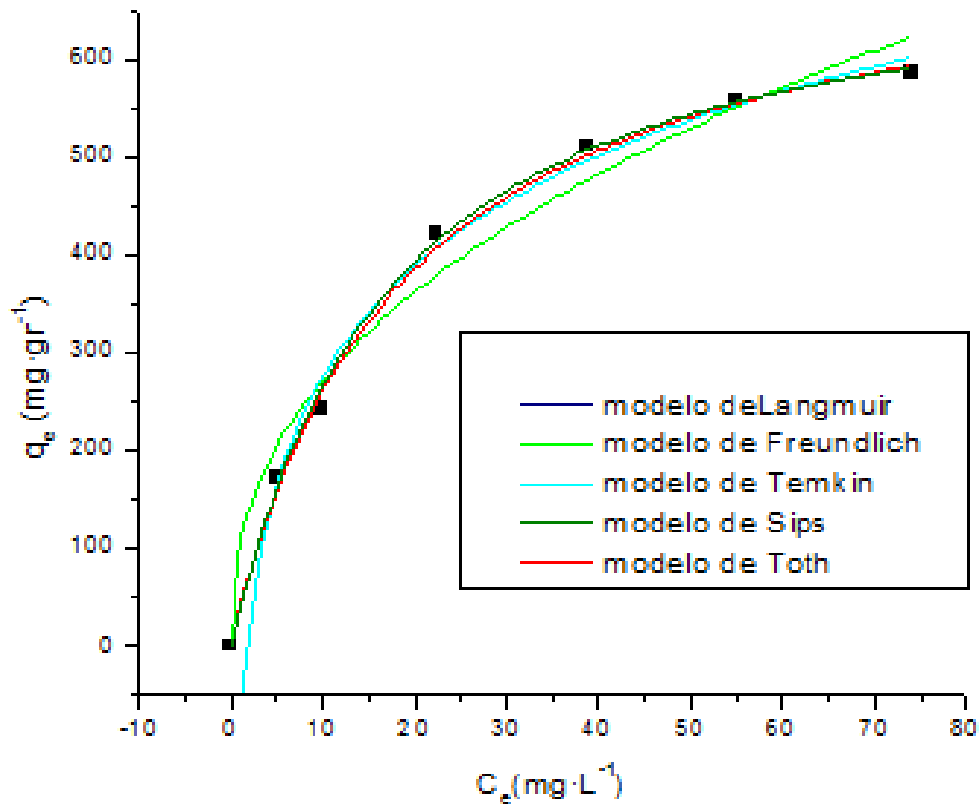


La baja solubilidad del MCPA indica su carácter hidrofóbico, donde la presencia del grupo carboxilo no es suficiente para aumentar la interacción con las moléculas de agua. La adsorción no sólo se genera por la atracción de un soluto por un sólido adsorbente, sino también por el rechazo del solvente por este soluto. Cuanto más hidrófila es una sustancia, menos probable será su adsorción. Las sustancias con mayor carácter hidrofobo se unirán a la superficie del carbón mucho mejor que las hidrófilas debido a las interacciones del tipo hidrofóbico.

3.C.4.2 - Modelado de la isoterma de adsorción

Para este sistema de adsorción se aplicaron los modelos teóricos explicados en la Introducción. Si bien según la clasificación de Giles, esta isoterma se adapta al modelo tipo L, las ecuaciones de equilibrio teóricas permiten comprender mejor el proceso de adsorción. La Figura 11 muestra el modelado de las isotermas de adsorción para MCPA sobre CAT.

Figura 11. Modelado de las isotermas de adsorción para MCPA sobre CAT.



La Tabla 4 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos, indicando en cada caso los parámetros de cada uno y los coeficientes de correlación estimados.

Tabla 4: Resumen de los valores obtenidos para los diferentes modelos teóricos.

Modelo Teórico	CAT	
	Parámetro	Valor
Langmuir	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	599,8785
	K_L ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$)	0,0285
	R_L	0,0464
	R^2	0,9955
Freundlich	K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	10,4226
	n_F	0,8543
	R^2	0,9656

Basado en los factores de correlación no lineales, el modelo que mejor se adapta para este sistema es el de Langmuir. No se muestran valores para el modelo GAB de

multicapa, dado que por observación de la isoterma no existe formación de la misma. El valor bajo de K_L , que representa la constante de afinidad, indica que la fuerza con la que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido es débil a esta temperatura. Esto también permite suponer que las fuerzas que actúan sobre este sistema son de naturaleza física o fisisorción.

La fracción de la superficie específica del adsorbente ocupado por las moléculas de pesticida, θ , puede ser determinada a partir de la cantidad de pesticida adsorbido y la superficie ocupada por una molécula de pesticida (σ) usando la ecuación 2:

$$\theta = \frac{Q_m \cdot N \cdot \sigma \cdot 10^{-20}}{S_{BET}} \quad [2]$$

Para estimar σ se aplicó la relación empírica:

$$\sigma = 1,091 \cdot 10^{-16} \cdot \left(\frac{M_w}{\delta N}\right)^{\frac{2}{3}} \quad [3]$$

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 5: Fracción de adsorbente CAT ocupada por MCPA.

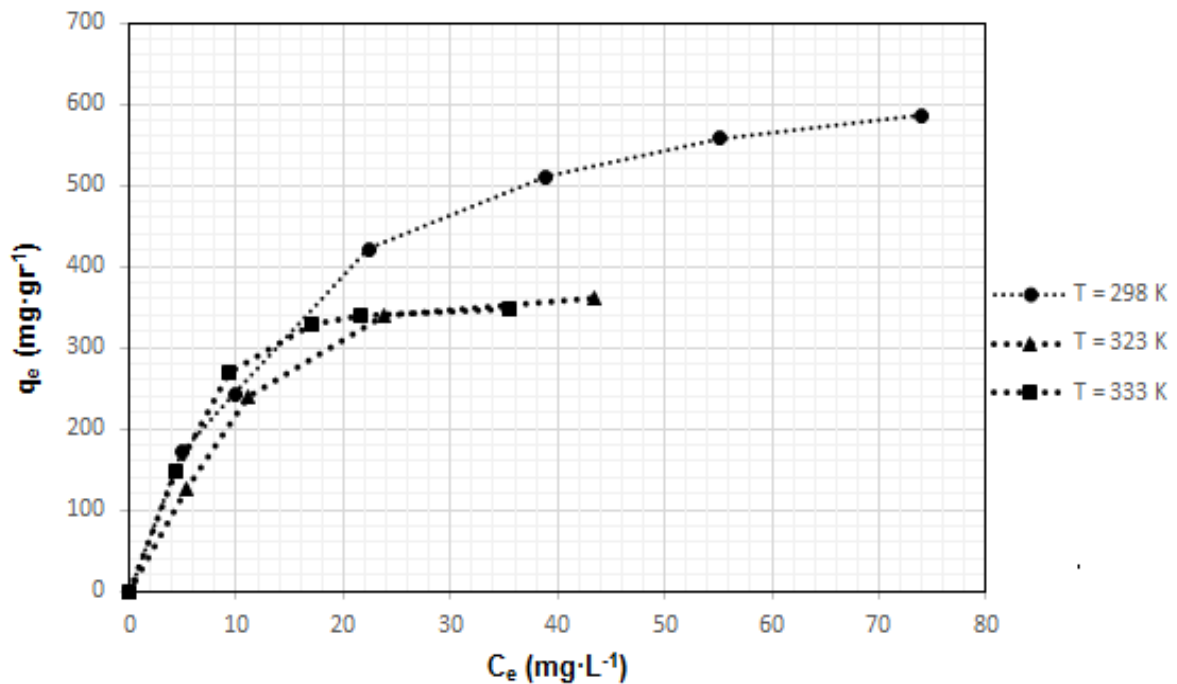
Material	σ ($\text{\AA}^2 \cdot \text{molecula}^{-1}$)	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	θ
CAT	43,715	391,655	1189,426	0,587

A partir de este valor de θ , se puede inferir que aproximadamente la mitad de la superficie de este adsorbente se encuentra ocupada por los solutos adsorbidos.

3.C.4.3 - Efecto de la temperatura

Para este material se estudió el efecto de la temperatura con el fin de obtener las funciones termodinámicas que gobiernan el proceso de adsorción. Las isotermas de equilibrio obtenidas a 298, 323 y 333K se muestran en la Figura 12.

Figura 12: Efecto de la temperatura sobre la adsorción de MCPA en CAT.



A partir de las isoterma obtenidas, se puede observar como, al igual que en la bentazona, el proceso es claramente exotérmico, por lo que un aumento de la temperatura externa del sistema genera un descenso pronunciado de la capacidad de adsorción.

La Tabla 6 resume los valores calculados de las funciones termodinámicas para el carbón CAT en un rango de temperaturas entre 298 y 333K. La capacidad de adsorción media no disminuye tan pronunciadamente cuando la temperatura aumenta desde los 323 K a los 333 K.

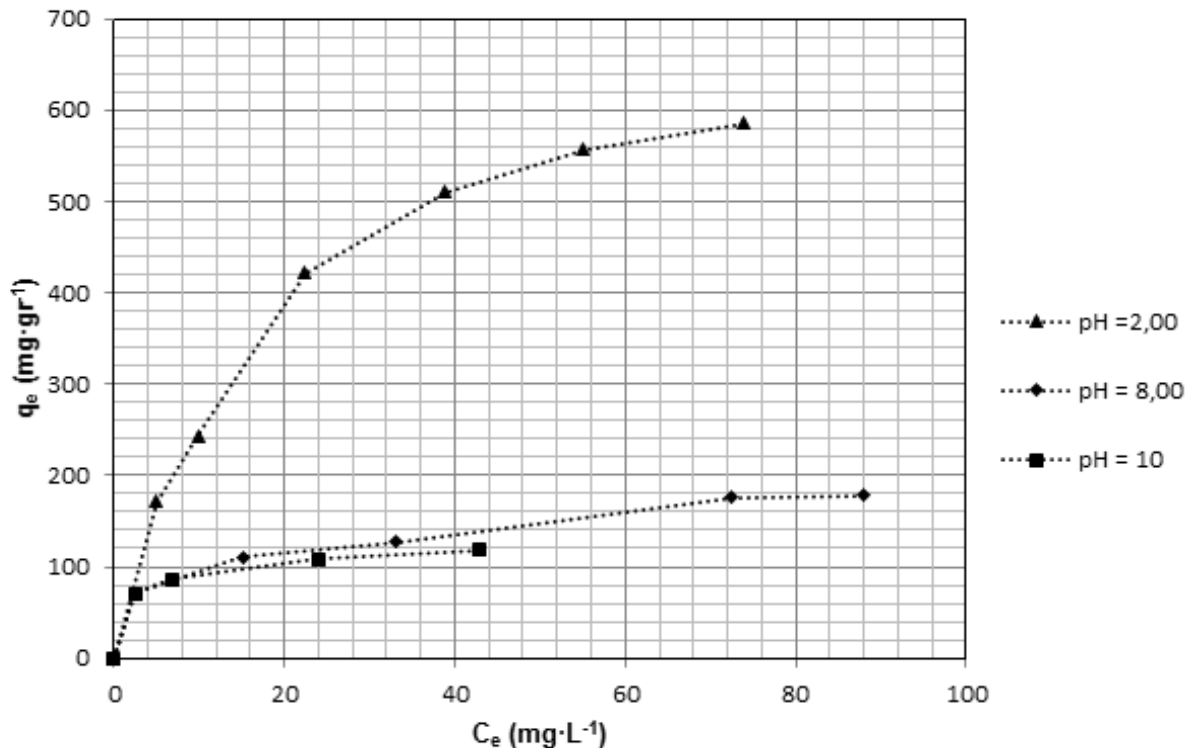
Tabla 6. Parámetros termodinámicos calculados.

Adsorbente	T (K)	ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
CAT	298	-13,7055	-5,425	$2,778\cdot 10^{-2}$
	323	-14,4535		
	333	-14,8978		

3.C.4.4 - Efecto del pH

Como ya se ha mencionado, la concentración de iones $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ juega un papel importante en la capacidad de adsorción sobre carbón activado. La Figura 13 muestra el efecto de la variación de este factor en soluciones de MCPA empleando carbón CAT como adsorbente.

Figura 13: Efecto del pH en la adsorción de MCPA sobre CAT.



Se puede observar un fuerte descenso de la cantidad de pesticida adsorbido q_e al aumentar el pH del sistema.

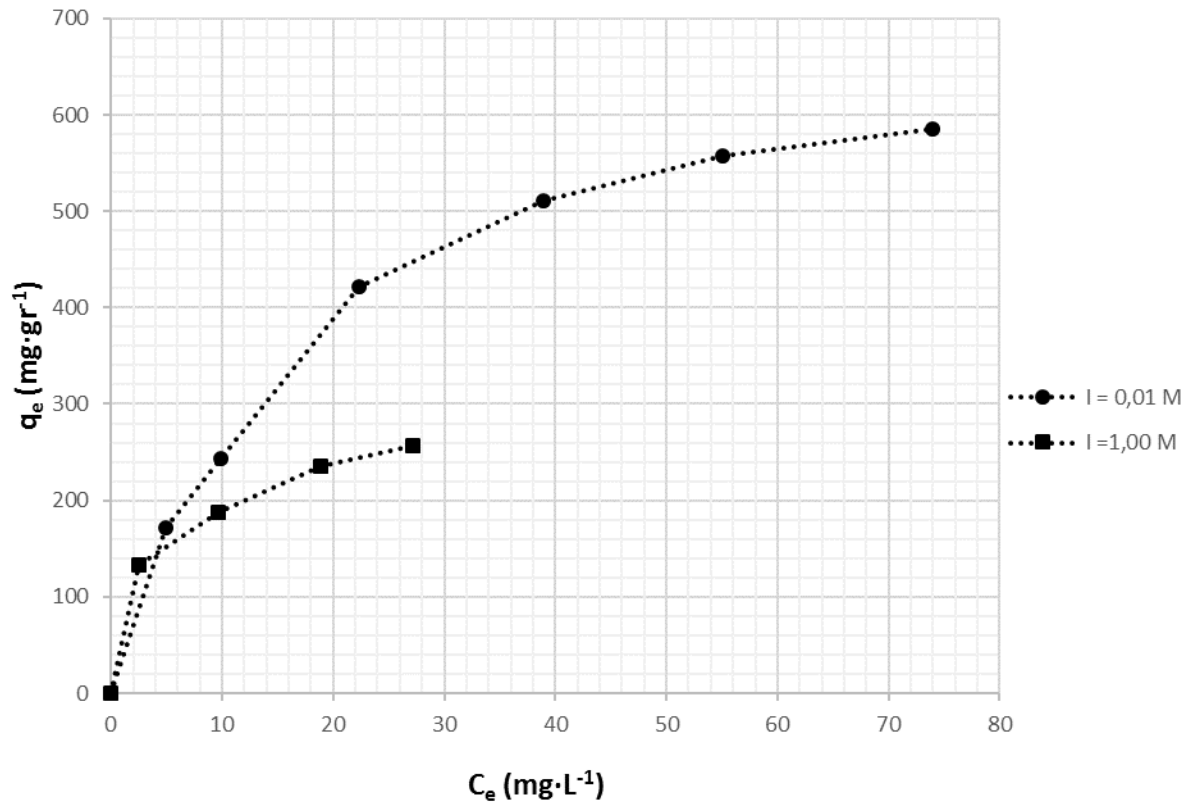
Nuevamente, esta tendencia sería consecuencia de que a pH 8-10, el MCPA se encuentra bajo la forma aniónica y el CAT (pH_{PCC} 7,46) también estaría cargado negativamente. Esto generaría la aparición de fuerzas repulsivas entre adsorbato y adsorbente, disminuyendo la cantidad de sustrato acomodado sobre la superficie del CAT.

3.C.4.5 - Efecto de la fuerza iónica

Las interacciones electrostáticas también pueden reducirse aumentando la fuerza iónica de la solución, tanto las atractivas como las repulsivas.

La Figura 14 muestra el efecto que produce la concentración salina sobre la adsorción de MCPA en el carbón activado CAT.

Figura 14: Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción del MCPA en CAT



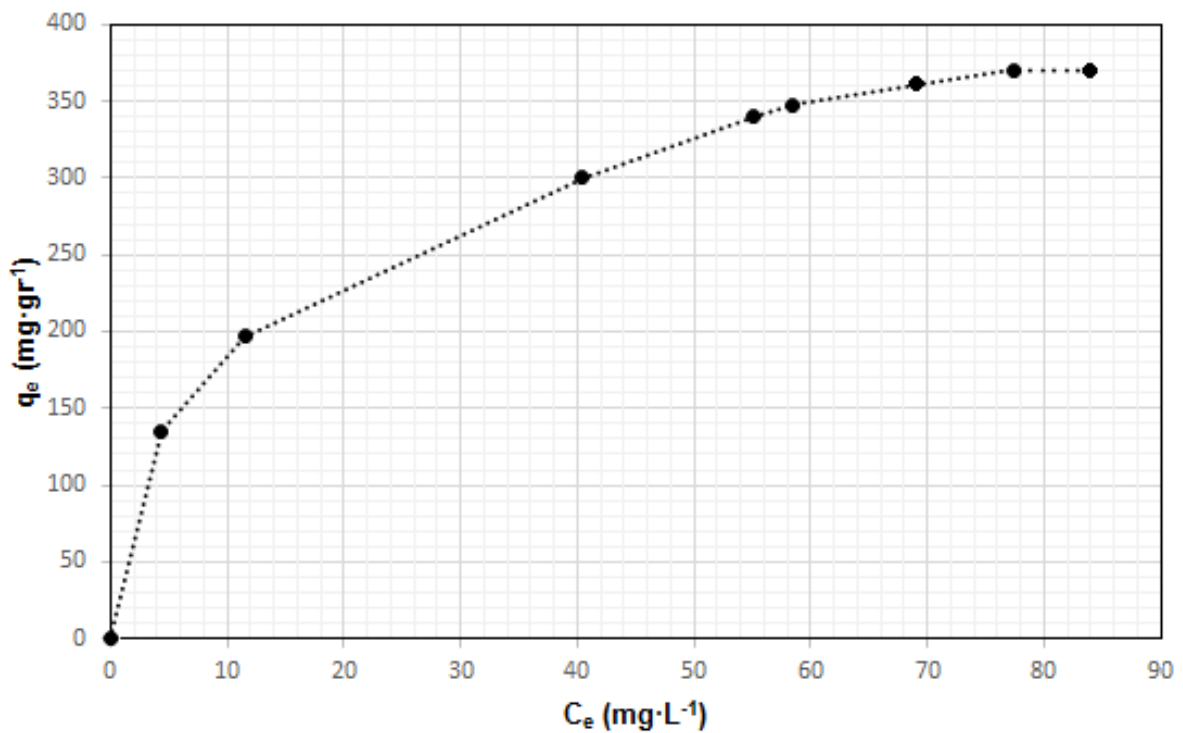
Como es dable esperar, al aumentar la fuerza iónica disminuye considerablemente la adsorción debido a la disminución de las fuerzas electrostáticas.

3.C.5 - Carbón activado CARBOPAL

3.C.5.1 - Isotermas de equilibrios de adsorción

En la Figura 15 se muestra la isoterma obtenida para el MCPA desde una solución acuosa con 0,01M de NaCl sobre CARBOPAL a 25°C. Nuevamente el pH se mantuvo en un valor de pH igual a 2,50 por agregado de solución de HCl 37% p/v.

Figura 15: Isoterma de adsorción de MCPA sobre CARBOPAL.



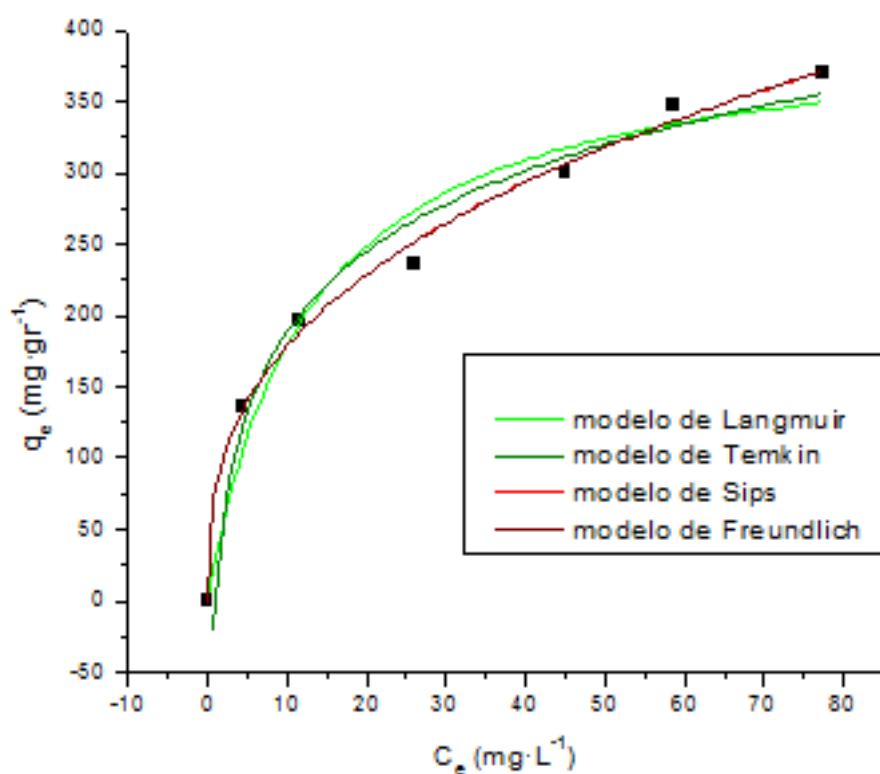
Se observa que para el caso del MCPA sobre CARBOPAL la capacidad de adsorción es menor en comparación con el carbono CAT.

3.C.5.2 - Modelado de la isoterma de adsorción

Para este sistema de adsorción se aplicaron los modelos teóricos explicados en la Introducción. Si bien según la clasificación de Giles, esta isoterma se adapta al modelo tipo L, las ecuaciones de equilibrio teóricas permiten comprender mejor el proceso de adsorción.

La Figura 16 muestra el modelado de la isoterma de adsorción del MCPA sobre CAT.

Figura 16. Modelado de la isoterma de adsorción del MCPA sobre CAT.



La Tabla 7 resume los valores obtenidos para los parámetros de cada uno de los modelos aplicados y los coeficientes de correlación estimados.

Tabla 7: Parámetros obtenidos de los diferentes modelos teóricos para la adsorción de MCPA en CARBOPAL.

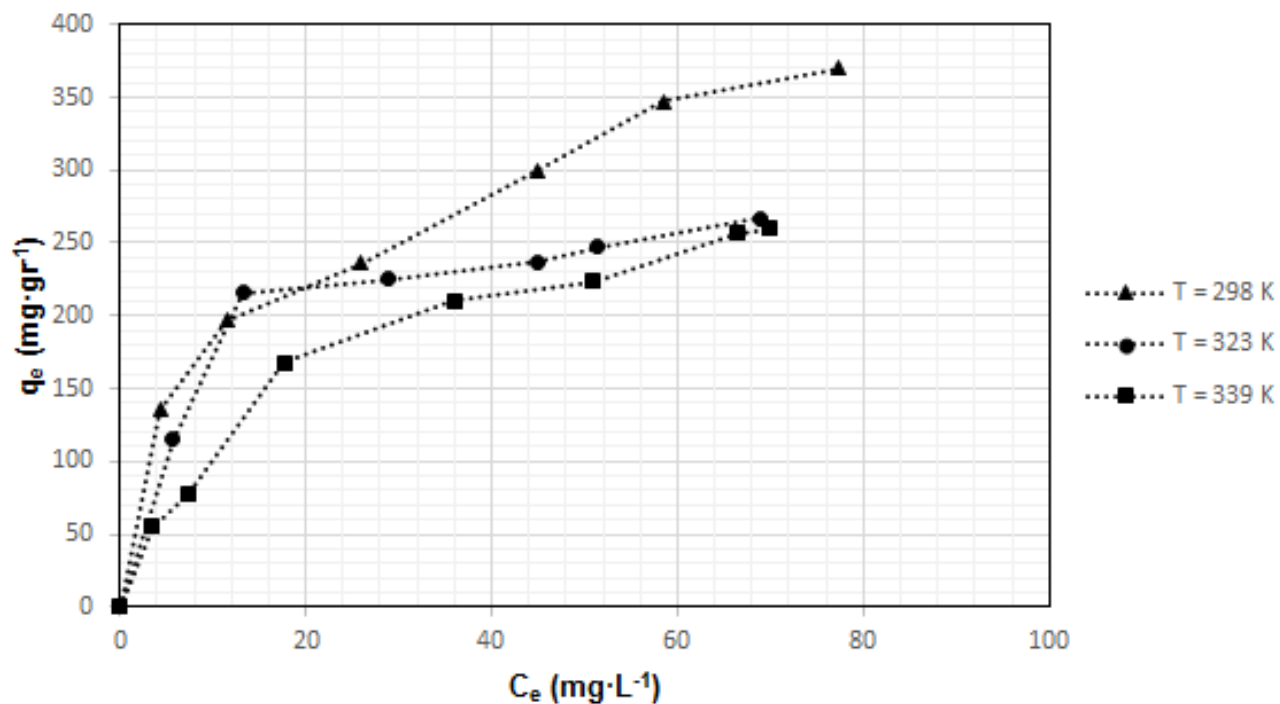
Modelo Teórico	CARBOPAL	
	Parámetro	Valor
Langmuir	Q_m (mg·g ⁻¹)	399,865
	K_L (l·mg ⁻¹)	0,0285
	R_L	0,0464
	R^2	0,9897
Freundlich	K_F (mg·g ⁻¹)	125,6556
	n_F	0,8525
	R^2	0,9840

No se calcularon los parámetros correspondientes al modelo de GAB ya que carece de sentido físico por corresponder este modelo a uno de multicapas.

3.C.5.3 - Efecto de la temperatura

Se realizaron isotermas de adsorción de MCPA sobre CARBOPAL a 298, 323 y 339K, manteniendo el resto de las condiciones constantes. La Figura 17 muestra el efecto de la temperatura sobre la adsorción de MCPA en CARBOPAL.

Figura 17: Efecto de la temperatura en la adsorción de MCPA sobre CARBOPAL.



A partir de las isotermas obtenidas, se puede observar que el proceso es claramente exotérmico, por lo que, un aumento de la temperatura externa del sistema genera un descenso de la capacidad de adsorción.

La Tabla 8 resume los valores calculados para las funciones termodinámicas ΔG , ΔH y ΔS .

Tabla 8. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de MCPA en CARBOPAL.

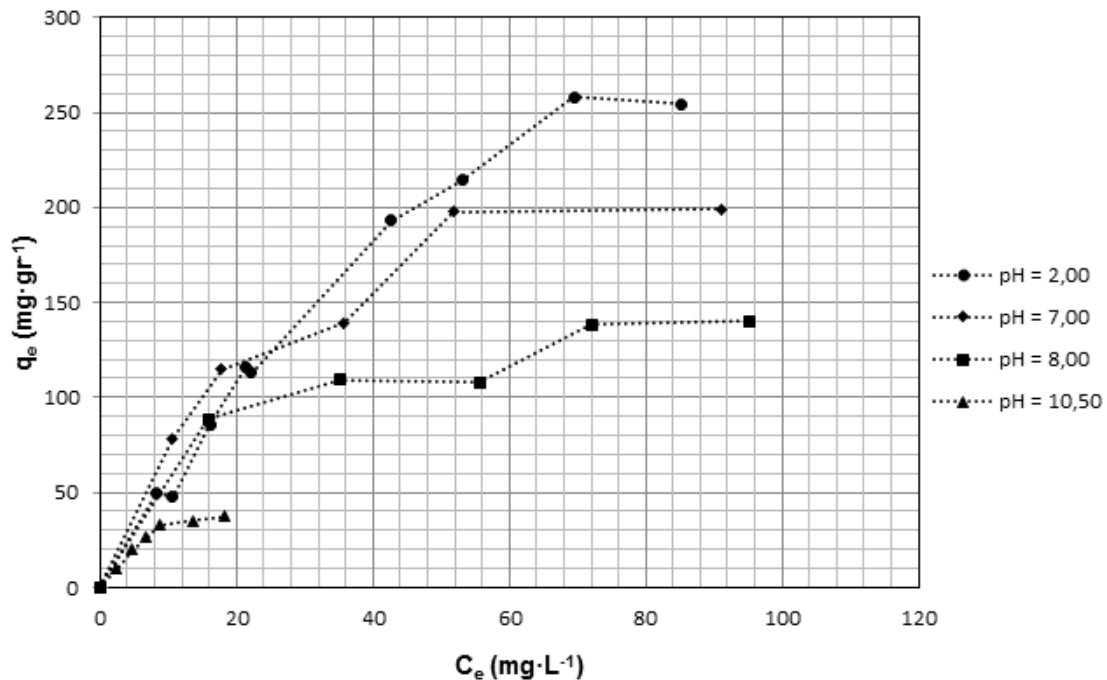
Adsorbente	T (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CARBOPAL	298	-13,7055	-5,425	$2,778 \times 10^{-2}$
	323	-14,4535		
	339	-14,8978		

El aumento de la temperatura produce un aumento en la energía cinética de las moléculas en fase acuosa, disminuyendo por ende las interacciones que se pueden dar entre el sustrato y el adsorbente. Por otro lado, un aumento de temperatura incrementa la solubilidad del MCPA en el medio fluido.

3.C.5.4 - Efecto del pH

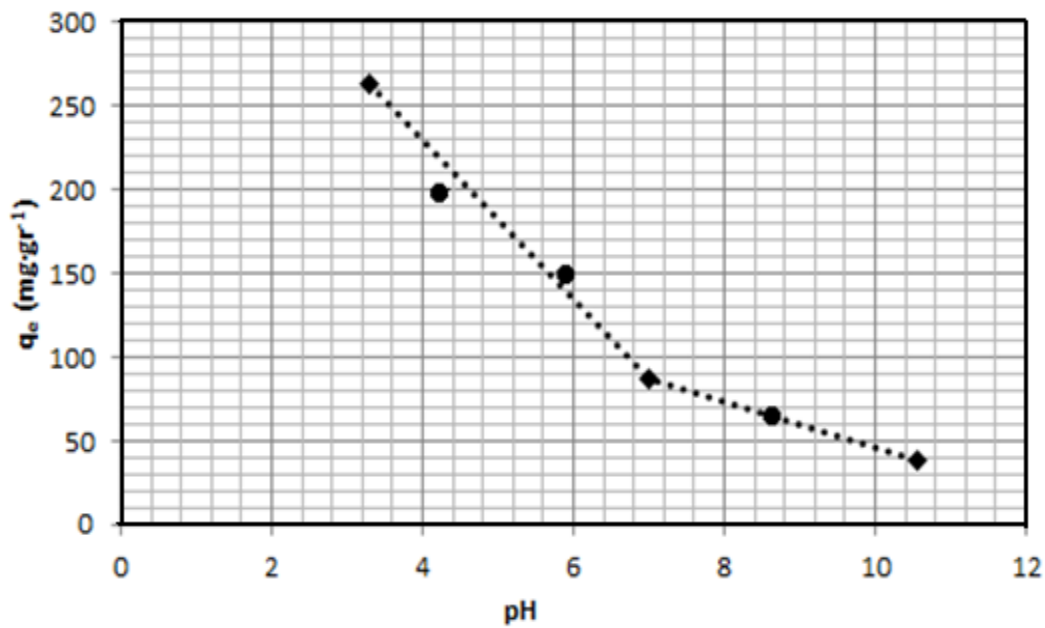
La Figura 18 muestra las isotermas de adsorción a diferentes valores de pH entre 2 y 10,5, indicando que al aumentar del pH disminuye la adsorción del MCPA sobre el CARBOPAL.

Figura 18: Efecto del pH sobre la adsorción de MCPA sobre CARBOPAL.



Se realizaron estudios de adsorción de MCPA sobre CARBOPAL empleando una concentración inicial de 50 mg.l⁻¹, en un rango de pH entre 2,5 y 10,5 a 20°C. El ajuste de pH se realizó utilizando una solución de NaOH 0,1000M. Los resultados se muestran en la Figura 19.

Figura 19: Efecto del pH sobre la adsorción de MCPA.

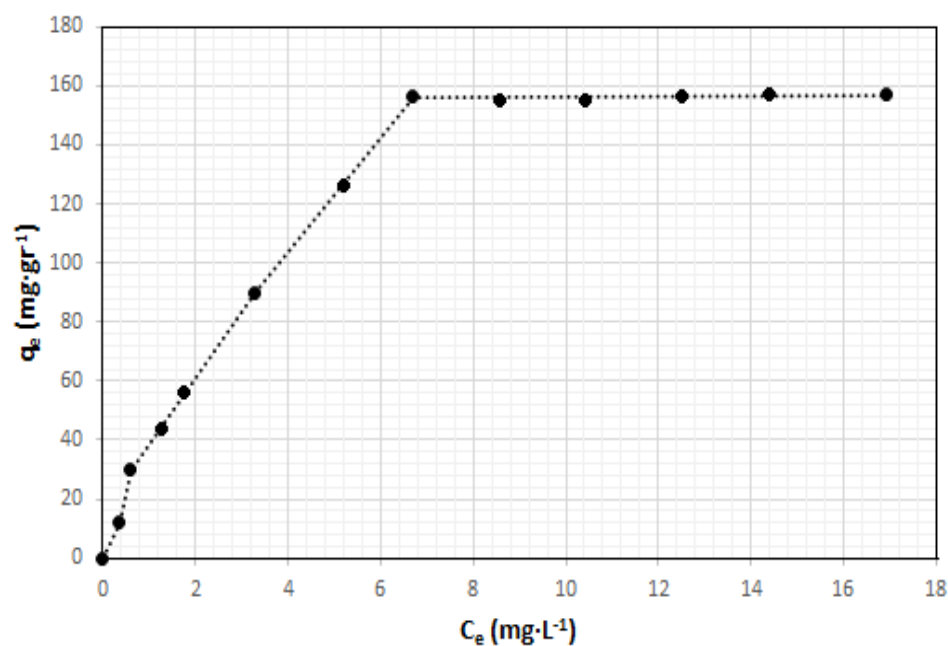


Como se puede observar, a grandes valores de pH la capacidad de adsorción disminuye, alcanzando valores inferiores a $50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. El mismo efecto se observó en la adsorción sobre el carbono CAT.

3.C.6 - Adsorción sobre carbón natural AC-Os

Se realizó la isoterma de adsorción del MCPA empleando el carbón natural sintetizado desde carozos de aceitunas, Figura 20.

Figura 20: Adsorción de MCPA sobre carbón activado natural AC-Os.



En este caso se verifica como la adsorción a partir del carbón activado sintetizado, y con características ácidas, desde el punto de vista de la clasificación de BDDT, presenta una isoterma tipo I, característica de sólidos microporosos.

3.C.7 - Adsorción en lecho fijo

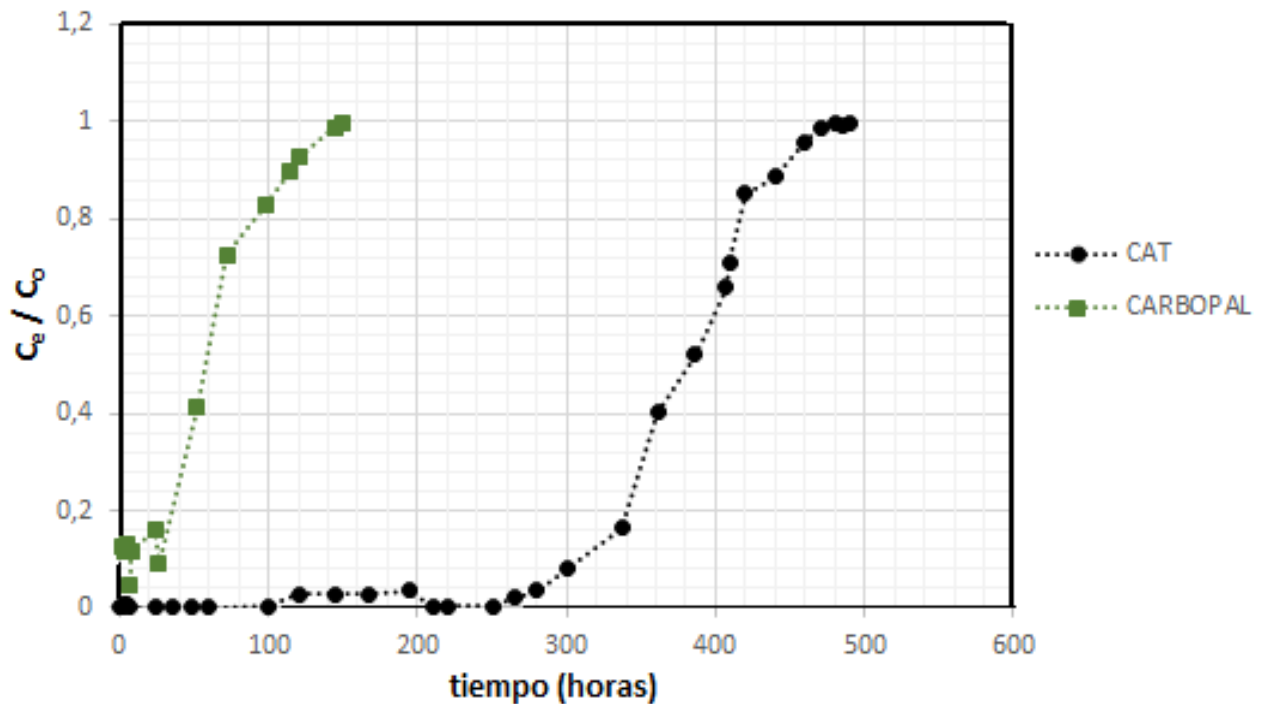
El objetivo, en este caso, es la determinación de las curvas de rotura del sistema de adsorción MCPA-CAT siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo Materiales y Métodos. Se utilizó el carbono CAT dadas sus características sólidas y menos pulverulentas ya que, la columna debe ser compacta y homogénea fin de evitar la formación de canales dentro del material y la acumulación del mismo en la base de la columna.

Las condiciones experimentales para obtener esta curva se mantuvieron en 400mg de carbono CAT (lavado con agua MilliQ a ebullición durante 15min.) y con un caudal volumétrico de 4 ml.min⁻¹. Se tomaron muestras a la salida del lecho a intervalos regulares de tiempo, realizando su análisis mediante espectrofotometría UV-visible. Para este estudio, la longitud de onda utilizada fue 230nm. Este cambio, con respecto al usado en los estudios en discontinuo, es debido a que las concentraciones iniciales fueron bajas (5 y 10mg.l⁻¹) y por lo tanto, se utilizó una longitud de onda donde la absorbancia sea mayor. Los experimentos fueron llevados a cabo en solución de NaCl 0,01M, a 25°C y pH=2,50. La Figura 21 muestra la curva de rotura del MCPA bjo estas condiciones.

El objetivo, en este caso, es la determinación de las curvas de rotura del sistema de adsorción MCPA-CAT y MCPA- CARBOPAL, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3, Materiales y Métodos. Se utilizaron ambos materiales carbonosos comerciales.

Las condiciones experimentales para obtener esta curva se mantuvieron en 400 mg de carbono CAT y CARBOPAL (lavados por separado con agua MilliQ a ebullición durante 15 min). El caudal volumétrico se mantuvo constante durante todo el procedimiento experimental en 4 ml.min⁻¹. Se tomaron muestras a la salida del lecho a intervalos regulares de tiempo, realizando su análisis mediante espectrofotometría UV-visible. Las muestras que no fueron recogidas se acumularon dentro de una zona de desecho específica para medios acuosos con contaminantes orgánicos.

Figura 21: Curva de rotura de la adsorción en continuo de MCPA sobre CAT y CARBOPAL.



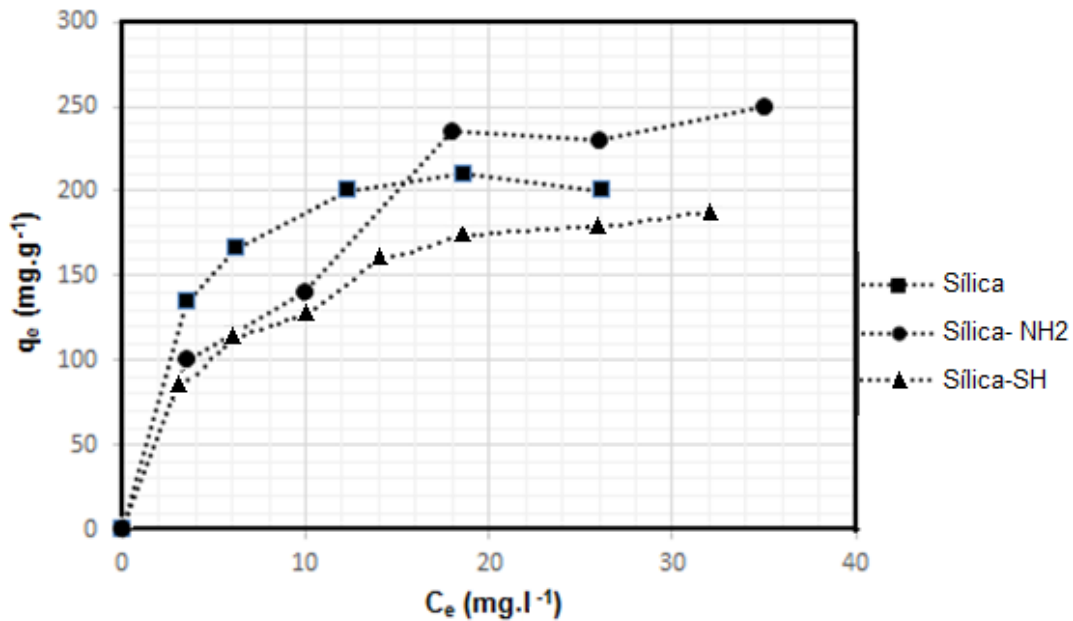
Se puede apreciar el crecimiento paulatino de la concentración de MCPA que emerge desde la columna rellena del material CAT y del CARBOPAL.

A partir de este gráfico, se puede observar como el tiempo de rotura (el tiempo necesario para que la relación de concentraciones C_e/C_0 sea 0,05) alcanza el valor aproximado de 20 hs. El tiempo de saturación, que se obtiene cuando esta relación alcanza el valor de 0,95, se alcanza en 140 hs.

3.C.8 - Adsorción sobre sílica y sílica funcionalizada

Las isothermas de adsorción de MCPA sobre sílica amorfa y sobre sílica funcionalizada se muestran en la Figura 22.

Figura 22. Isotermas de adsorción de MCPA sobre sílica amorfa y sobre sílica funcionalizada.



Se observa que la adsorción del MCPA sobre sílica y sílica funcionalizada es menor que sobre los carbones estudiados.

Por otro lado, como es dable esperar dadas las características ácidas del pesticida, la adsorción sobre la sílica derivatizada con grupos amino es mayor a la sílica desnuda siendo mucho menor en el caso de la sílica derivatizada con grupos tiol.

3.C.9 - Comparación con otros adsorbentes de literatura

En bibliografía se encuentran algunos trabajos de adsorción en donde se estudia la remoción del MCPA sobre distintos adsorbentes.

Santiago y col. [22] estudiaron la remoción de este pesticida sobre arcillas, específicamente sobre montmorillonita, donde si bien se realizaron modificaciones sobre la superficie de este adsorbente, se verifica que su capacidad de adsorción es muy inferior a los valores obtenidos durante la adsorción con CAT y CARBOPAL, alcanzando los 100mg.g^{-1} aproximadamente.

Se conoce que se puede remover efectivamente el MCPA que se encuentre en agua a partir de coagulantes, como alúmina y sales férricas [23,24].

3.C.10 – Conclusiones parciales

Este capítulo recoge los resultados más relevantes obtenidos en la adsorción del herbicida MCPA, presente en disolución acuosa sobre materiales carbonosos y sobre sílica comercial o derivatizada. De los datos presentados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ La cinética de adsorción del MCPA sobre ambos materiales carbonosos se puede describir mediante el modelo de pseudo-segundo orden, confirmando que los mesoporos actúan como poros de transporte hacia los poros de menor tamaño, que es el lugar físico donde ocurre la adsorción.
- ✓ La influencia del pH en el proceso de adsorción es significativa, dado que, sobre los dos materiales carbonosos analizados, la cantidad de MCPA removida disminuye considerablemente.
- ✓ La capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura, tratándose de un proceso exotérmico sobre ambos materiales, pudiéndose calcular funciones termodinámicas para cada sistema.
- ✓ La fuerza iónica afecta al proceso de adsorción, disminuyendo la capacidad de remoción del mencionado pesticida de ambos materiales carbonosos.
- ✓ La capacidad de adsorción del CAT es muy superior a la del CARBOPAL para este sustrato, debido principalmente al menor tamaño que presenta la molécula si se la compara con la de la bentazona.
- ✓ La capacidad de adsorción del carbón sintetizado a partir del carozo de aceituna es menor a la de CAT y CARBOPAL.
- ✓ La capacidad de adsorción de la sílica y de la sílica derivatizada es menor a la de los carbones.
- ✓ La adsorción sobre la sílica derivatizada con grupos amino es mayor a la de la sílica desnuda, mientras que sobre la sílica derivatizada con grupos tiol, es menor, como sería dable esperar de acuerdo a las características ácidas de la molécula de MCPA.

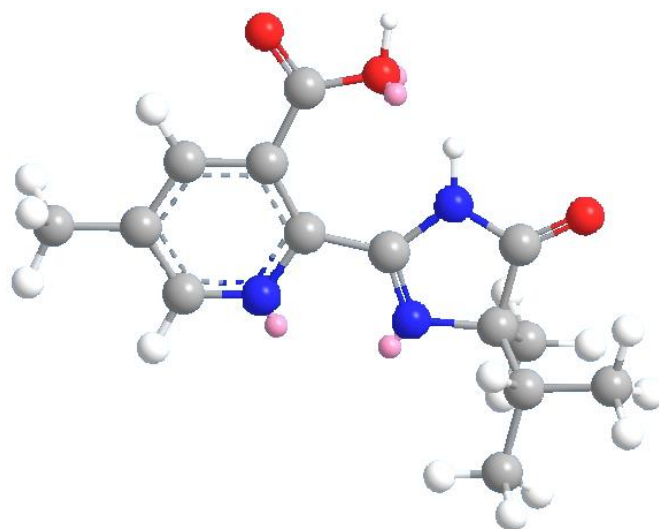
3.C.11 – Referencias bibliográficas

- [1] Fielding, M.; Barcelo, D.; Helweg, A.; Galassi, S.; Torstensson, L.; Zoonen, P.; Wolte, R.; Angeletti, G. Pesticides in ground and drinking water. *Water Poll. Res. Report* **27**, (1992), 1–136.
- [2] US EPA, <http://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/>
- [3] Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 30, IARC (Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer).
- [4] Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A.W., Swiatkowski, A., Tarasiuk, B., Adsorptio of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbón, *J. Therm. Anal. Calorim.* **101**, (2010), 785–794.
- [5] Zertal, A., Jacquet, M., Lavedrine, B., Sehili, T., Photodegradation of chlorinated pesticides dispersed on sand, *Chemosphere* **58**, (2005), 1431–1437.
- [6] Vizcaíno, P., Pistocchi, A., A GIS model-based assessment of the environmental distribution of [gamma]-hexachlorocyclohexane in European soils and waters. *Environ. Pollut.* **158**, (2010), 3017–3027.
- [7] Crespín, M.A., Gallego, M., Valcárcel, M., Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil, *Environ. Sci. Technol.* **35**, (2001), 4265–4270.
- [8] Rügge, K., Juhler, R.K., Broholm, M.M., Bjerg, P.L., Degradation of the (R)- and (S)-enantiomers of the herbicides MCPP and dichlorprop in a continuous fieldinjection experiment. *Water Res.* **36**, (2002), 4160–4164.
- [9] Bojanowska-Czajka, A., Drzewicz, P., Zimek, Z., Nichipor, H., Nalecz-Jawecki, G., Sawicki, J., Kozyra, C., Trojanowicz, M., 2007. Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) – experimental data and kinetic modelling. *Radiat. Phys. Chem.* **76**, (2007), 1806–1814.
- [10] Donald, D.B., Cessna, A.J. Pesticides in surface drinking-water supplies of the Northern Great Plains. *Environ. Health Perspect.* **115**, (2007), 1183–1189.
- [11] Nabholz, J.V. Environmental hazard and risk assessment under the United States Toxic Substances Control. *Act. Sci. Total Environ.* **109**, (1991), 649–665.
- [12] C. Tomlin, The Pesticide Manual, 10th Edition, The Bath Press, Bath, UK, 1994, p. 639.

- [13] Kobylecka, J., Ptaszynski, B., Rogaczewski, R., Turek, A. Phenoxyalkanoic acid complexes. Part I. Complexes of lead(II), cadmium(II) and copper(II) with 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA). *Thermochimica Acta* **407**, (2003): 25–31.
- [14] Kruszynski, R., Bartczak, T.J., Ptaszynski, B., A. Turek, A Novel Lead- bis (4-Chloro-2-Methylphenoxy)- Acetate Polymeric Complex, *J. Coord. Chem.* **55**, (2002), 1079–1089.
- [15] Budaver, S., ed. (1989). The Merck Index (11th ed.). Merck & Co, Inc.
- [16] Templeman, W.G., Sexton, W.A. The Differential Effect of Synthetic Plant Growth Substances upon Plant Species. I. Seed Germination and Early Growth Responses to α -Naphthylacetic Acid and Compounds of General Formula aryl OCHCOO, *Proceedings of the Royal Society B, Biological Sciences*, **133**, (1946), 300-313.
- [17] Sulaymon, A.H., Ahmed, K.W. Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column, *Environ. Sci. Technol.* **42**, (2008), 392-397.
- [18] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard Mater.* **14**, (2007), 381-394.
- [19] Dickenson, E.R.V., Drewes, J.E. Quantitative structure property relationships for the adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon. *Water Sci. Technol.* **62**, (2010), 2270-2276.
- [20] Ji, L.L., Liu, F.L., Xu, Z.Y., S.R. Zheng, S.R., Zhu, D.Q. Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons. *Environ. Sci. Technol.* **44**, (2010), 3116-3122.
- [21] Chen, W., Duan, L., Zhu, D.Q., Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **41**, (2007), 8295-8300.
- [22] Santiago, C.C., Mariela. A. Fernández, M.A., Torres Sánchez, R.M., Adsorption and characterization of MCPA on DDTMA- and raw-montmorillonite: Surface sites involved, *J. Env. Sci. Health B* **51**, (2016), 245-253.
- [23] Unuabonah, E.I., Taubert, A., Clay–polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment, *Appl. Clay Sci.* **99**, (2014), 83–92.

[24] Kamaraj, R.; Davidson, D. J.; Sozhan, G.; Vasudevan, S. An in situ electrosynthesis of metal hydroxides and their application for adsorption of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) from aqueous solution, *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, (2014), 2068–2077.

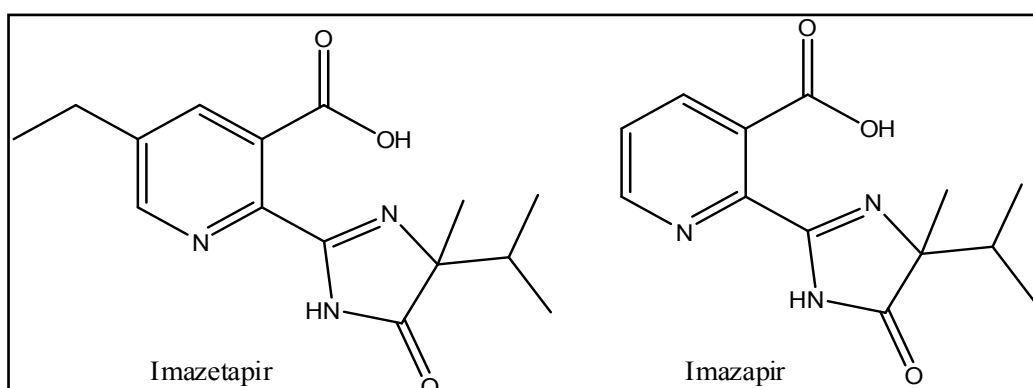
3.D – Imazapic



3.D.1 - Introducción

El imazapic (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-metil-3-piridin carboxílico) pertenece a la familia de las imidazolinonas. Este grupo de herbicidas tiene miembros polares e ionizables siendo reportado como uno de los químicos más frecuentemente detectados en las aguas superficiales y subterráneas [1]. Estos herbicidas son capaces de controlar un amplio espectro de hierba y malezas de hoja ancha en tierras no cultivables (pastizales, bosques, etc.) y en muchos cultivos como el trigo, la canola, la colza y el girasol [2-4]. Dentro de la familia de este pesticida, se encuentran también otros compuestos utilizados como agroquímicos, de los cuales se puede nombrar al imazapir (ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazol-2-il) al ácido nicotínico y al imazetapir (ácido 5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazol-2-il) nicotínico, cuyas estructuras se muestran en la Figura 1.

Figura 1: estructuras de algunas imidazolinonas



Una mezcla de imazapic (75%) e imazapir (25%) se utiliza ampliamente para controlar las malas hierbas en arrozales [5]. Su alta solubilidad en agua y sus valores de constante de disociación ácida relativamente bajos aumenta su potencial lixiviación. La naturaleza móvil y persistente de estas sustancias conlleva a explorar estrategias para reducir su lixiviación y facilidad de escurrimiento en los campos agrícolas, aunque no se encuentran muchos trabajos en literatura referidos al tema.

Particularmente el imazapic se ha utilizado con éxito para controlar las tierras de cultivo y las malezas, su acción se basa en la inhibición de la actividad de la enzima acetohidroxidasa sintasa o acetolactato sintasa (AHAS o ALS) [5-7]. Dado que sólo las plantas poseen AHAS el imazapic es de baja toxicidad para los insectos, peces y otros animales. Los animales necesitan estos tres aminoácidos alifáticos de cadena

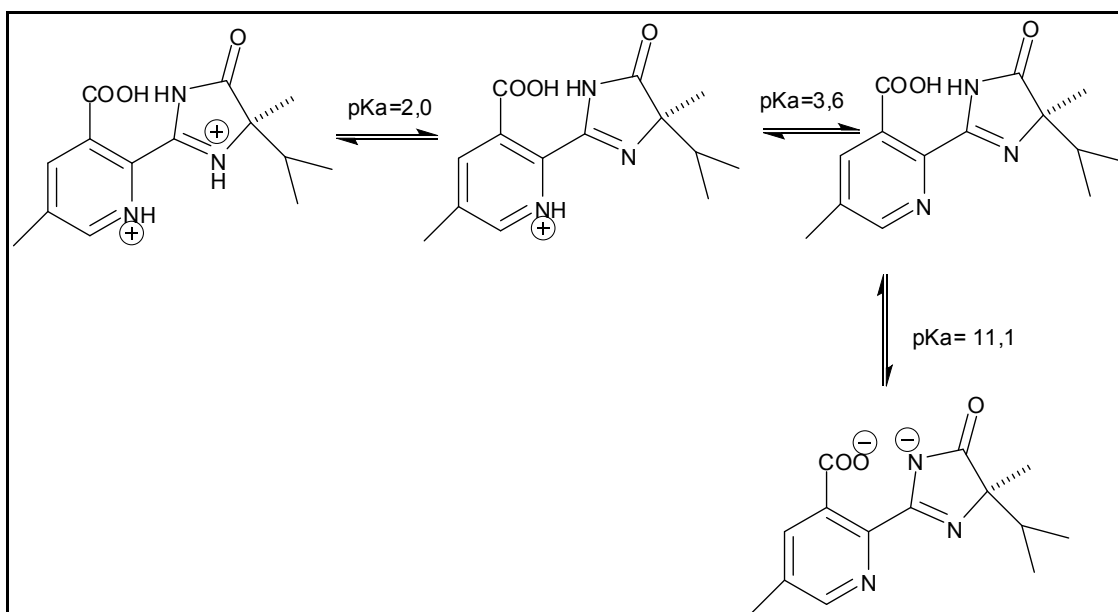
ramificada, pero los obtienen comiendo plantas u otros animales. El imazapic se puede transportar rápidamente a través de todas las regiones de una planta, incluyendo porciones comestibles tales como semillas, hojas y frutas, acumulándose en tejidos que crecen activamente, por lo que no es adecuado en cultivos alimenticios. El imazapic se degrada principalmente por el metabolismo microbiano del suelo. La medida en la que esta sustancia sufre este proceso es mínima cuando se aplica a las plantas terrestres o en el suelo, pero su degradación es rápida por la luz solar en soluciones acuosas y no se degrada por otras reacciones químicas no catalizadas en el ambiente. La vida media del imazapic en el suelo oscila entre 31 y 233 días dependiendo de las características del mismo y las condiciones ambientales, no volatilizando cuando se aplica en el campo. Puede utilizarse como un herbicida pre-emergente o post-emergente y también puede formularse como una sal de amonio.

3.D.2 - Estudio estructural de la molécula de imazapic

El imazapic es el único de los pesticidas estudiados que presenta naturaleza anfotérica es decir, en su estructura molecular presenta grupos ácidos y básicos funcionales. Dicha característica permite al herbicida existir en forma aniónica, neutra o catiónica, dependiendo del pH del medio.

Desde el punto de vista químico el imazapic presenta tres equilibrios ácido-base. En la Figura 2 se representan estos equilibrios, mostrando las diferentes constantes de disociación.

Figura 2: Equilibrios ácido-base del imazapic.



Dependiendo del pH, las soluciones de ácidos polipróticos o sus sales, o mezclas de ácidos y sales, podrán contener a la especie molecular o algunos de entre varios aniones.

Algunas de sus propiedades fisicoquímicas, que influirán de forma significativa en el proceso de adsorción, se muestran en la Tabla 1:

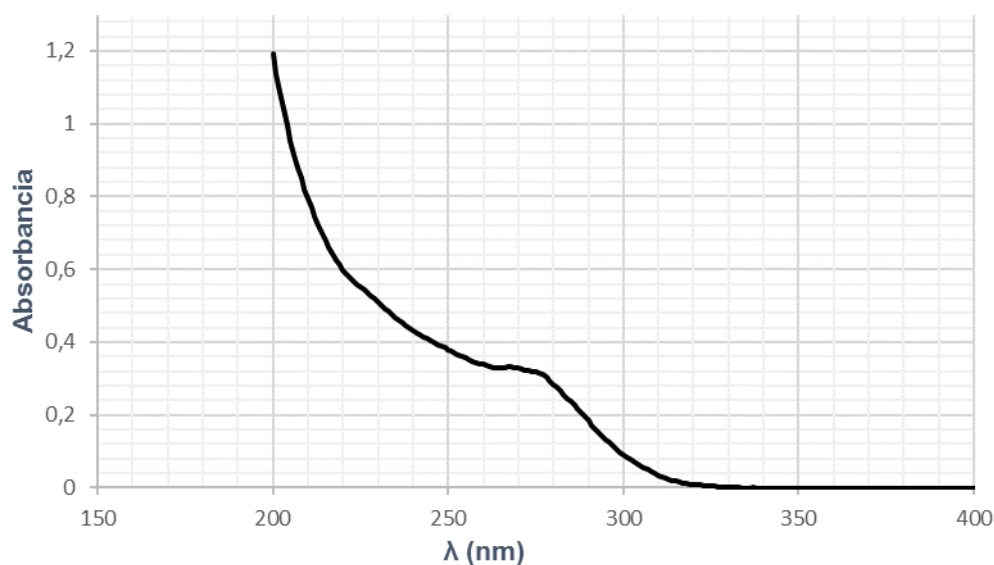
Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del imazapic.

Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	Log K _{ow}	pK _a	Solubilidad en H ₂ O (mg·L ⁻¹)	Solubilidad en otros solventes (mg·L ⁻¹)
275,3	0,393	pK _{a1} =2,0 pK _{a2} = 3,6 pK _{a3} = 11,1	2230	Cloroformo: 252 Etanol: 1800 Acetona: 500

De todos los pesticidas analizados es el que presenta mayor solubilidad en agua, siendo esta propiedad esencial para el estudio de las capacidades de adsorción en diversos materiales.

En la Figura 3 se muestra el espectro de absorción del imazapic en el rango entre 200–350nm en solución de NaCl 0,01M. Para la cuantificación de las concentraciones remanentes en solución, se utilizó un máximo relativo del espectro a 265nm.

Figura 3: Espectro UV-visible del imazapic.



Para la obtención de este gráfico se utilizó una concentración promedio de 50 mg·L⁻¹. Por esta razón, y dado que no presenta un valor de longitud de onda que sea máximo absoluto, se utilizará el valor de 265nm para cuantificar la cantidad de pesticida inicial y la adsorbida.

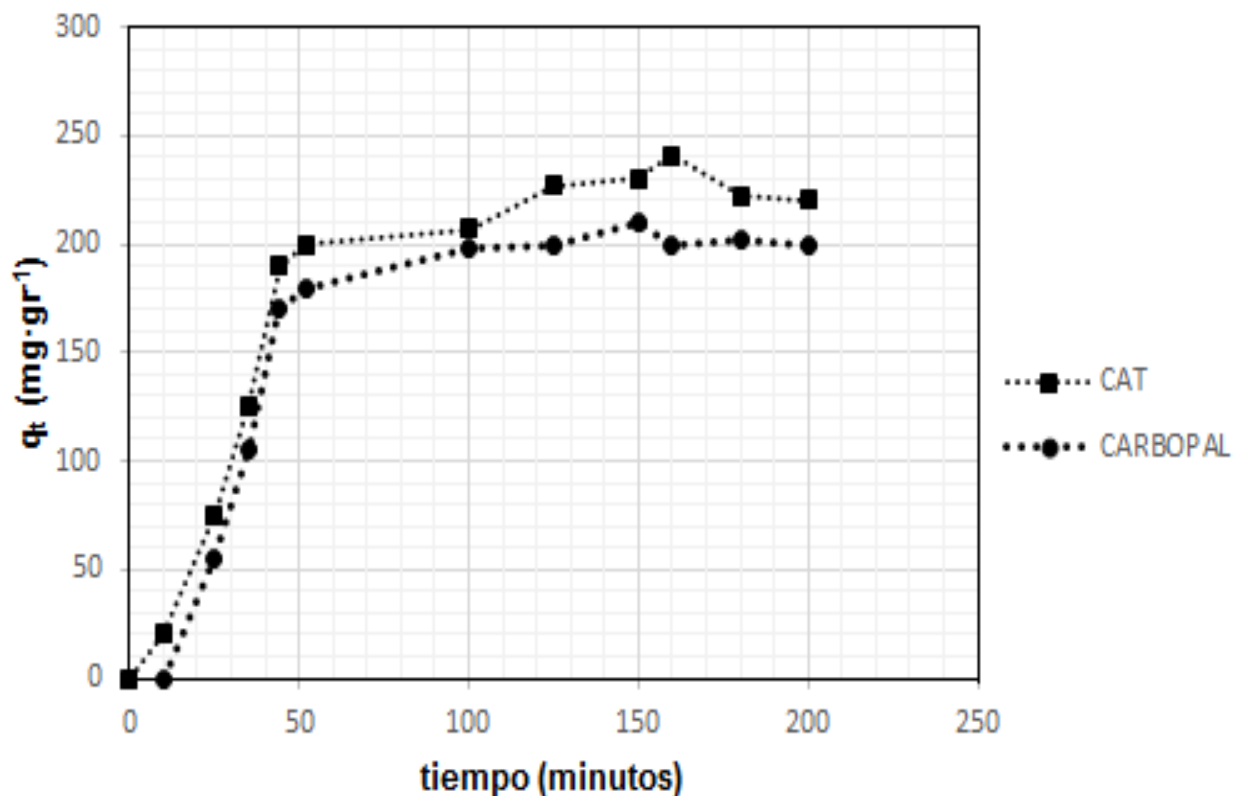
3.D.3 - Adsorción de imazapic sobre carbón activado

3.D.3.1 - Cinética de adsorción

A partir de una solución madre de $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ se prepararon diluciones con una concentración inicial de $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a fuerza iónica $0,0100\text{M}$, colocándose una cantidad de adsorbente fija y manteniendo la agitación controlada a temperatura constante. A diferentes tiempos, se extrajeron alícuotas de cada uno a fin de obtener la curva de cinética de adsorción q_t vs t . Para este procedimiento, las primeras alícuotas se tomaron a tiempos regulares de 15min. hasta alcanzar las dos horas. Luego se extrajeron cada 30min. , hasta alcanzar las 4hs. y luego periódicamente cada una hora hasta alcanzar el régimen estacionario (en donde las concentraciones ya no cambian con el tiempo).

En este caso, el impedimento estérico, ya sea debido a la orientación de la molécula o a su tamaño, podría limitar la difusión de la misma en los poros más internos del adsorbente, lo que explicaría el mayor tiempo para alcanzar el equilibrio al compararlo con el MCPA en las mismas condiciones de trabajo.

Figura 4: Cinética de adsorción del imazapic sobre CAT y CARBOPAL.



3.D.3.2 - Modelado de la cinética de adsorción

Se realizaron los ajustes de las cinéticas de adsorción utilizando los modelos de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y el de Elovich. Estas representaciones se muestran en la Figuras 5, 6 y 7, respectivamente.

Figura 5: Linearización del modelo de pseudo segundo orden.

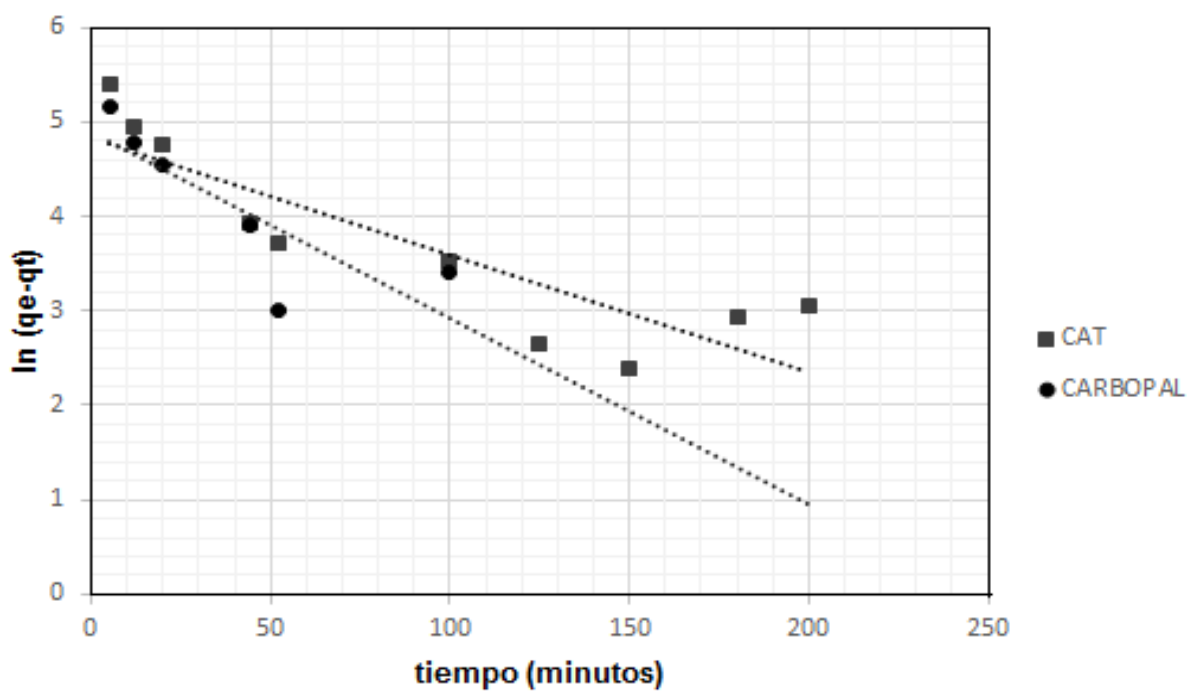


Figura 6: Linearización del modelo de pseudo segundo orden.

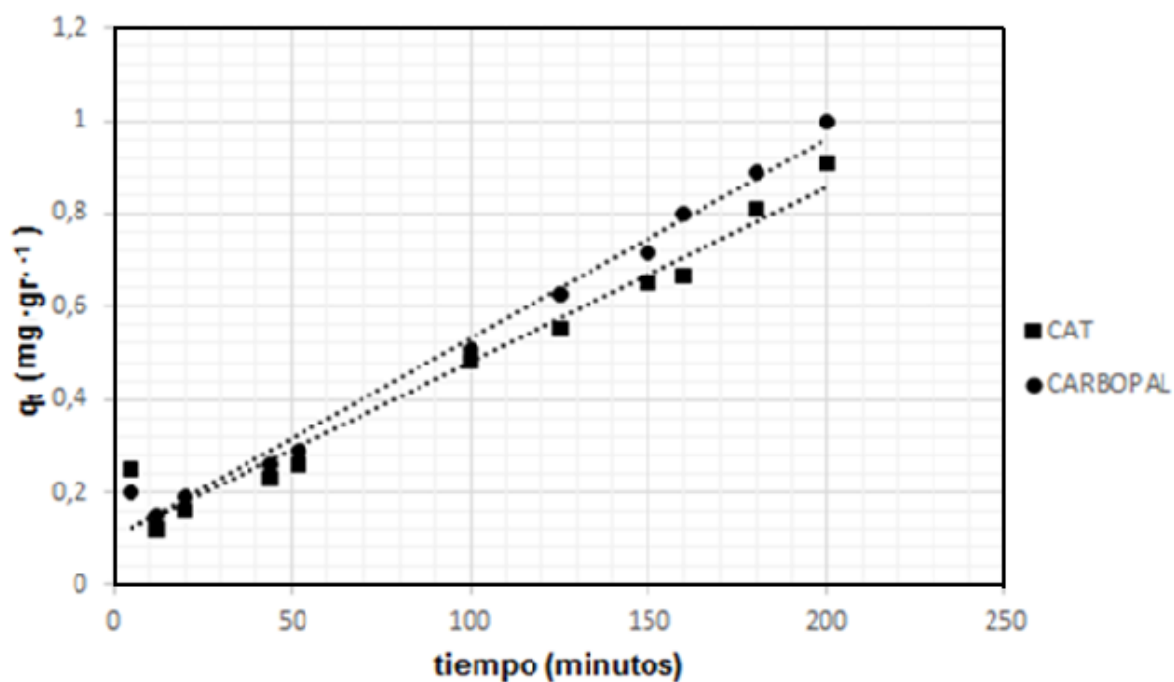
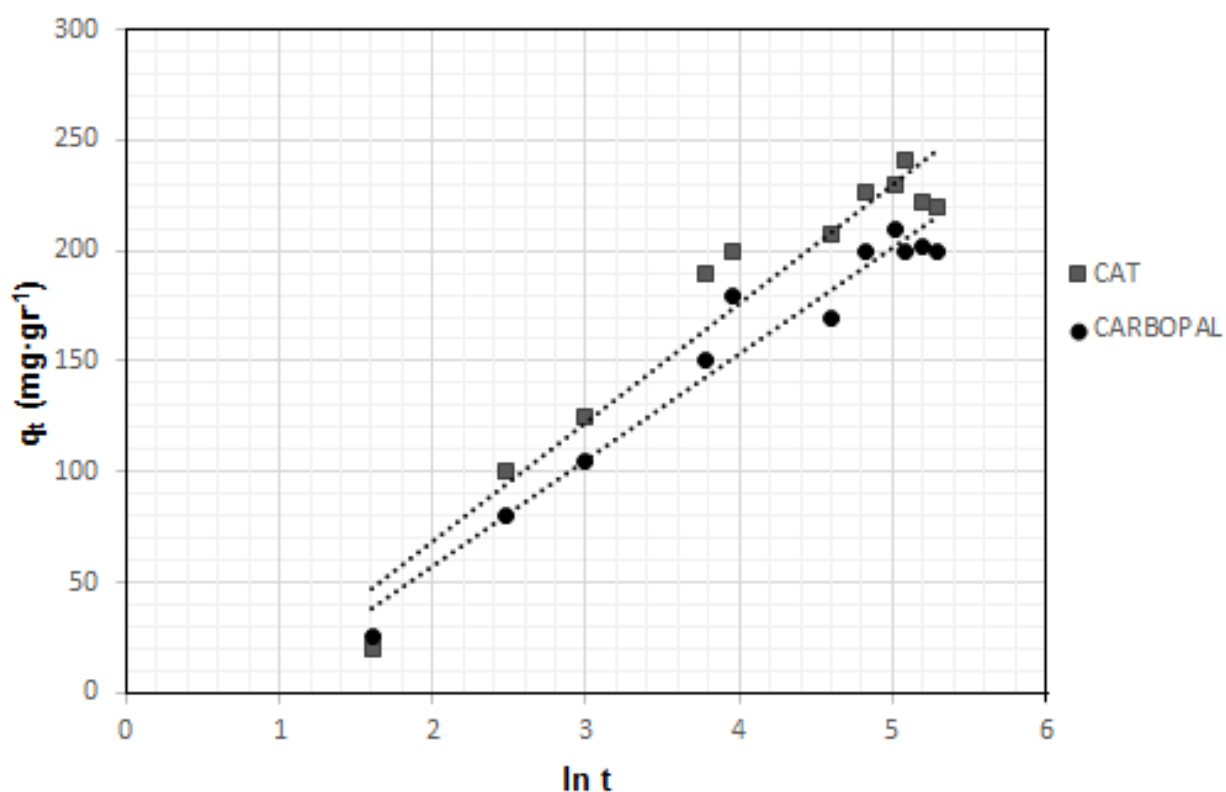


Figura 7: Linearización del modelo de Elovich.



En la Tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos de adsorción sobre CAT y CARBOPAL para los modelos mencionados.

Tabla 2: Parámetros cinéticos de adsorción sobre CAT y CARBOPAL.

Modelo Cinético	CAT		CARBOPAL	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Pseudo-primer orden	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0124	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0197
	q_e^{cal}	125,826	q_e^{cal}	134,33
	R^2	0,9378	R^2	0,9729
Pseudo-segundo orden	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$1,378 \times 10^{-4}$	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$1,822 \times 10^{-4}$
	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	263,157	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	232,56
	R^2	0,9646	R^2	0,9875
Modelo de Elovich	A	25,749	α	21,245
	β	0,0185	β	0,0207
	R^2	0,9324	R^2	0,9547

Según los ajustes lineales, el modelo que mejor se adapta a la cinética sobre CAT y sobre CARBOPAL, es el de pseudo segundo orden, existiendo una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo para ambos adsorbentes. Este hecho confirma la cinética de adsorción más rápida en los mesoporos, pudiendo ser considerados como poros de transporte, que favorecen el mecanismo de difusión hacia los poros de menor tamaño. El hecho de que el proceso de adsorción sea tan rápido es una consecuencia de la elevada mesoporosidad de los carbones utilizados.

El ajuste realizado con los dos diferentes modelos cinéticos fue verificado mediante la desviación estándar normalizada, Δq (%), que está definida por la ecuación 1:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\left(\frac{\left[\left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right) \right]^2}{N} \right)} \quad [1]$$

donde q_{cal} y q_{exp} son los valores de las capacidades de adsorción calculada y experimental, respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), y N es el número de puntos. A medida que los valores de Δq son menores, mejor es el ajuste realizado. La Tabla 3 resume estos valores obtenidos para ambos materiales.

Tabla 3: Desviación estándar normalizada para los modelos cinéticos sobre CAT y CARBOPAL.

Modelo Cinético	Δq Adsorbente	
	CAT	CARBOPAL
Pseudo-primer orden	0,3046	0,1347
Pseudo-segundo orden	0,0676	0,0572

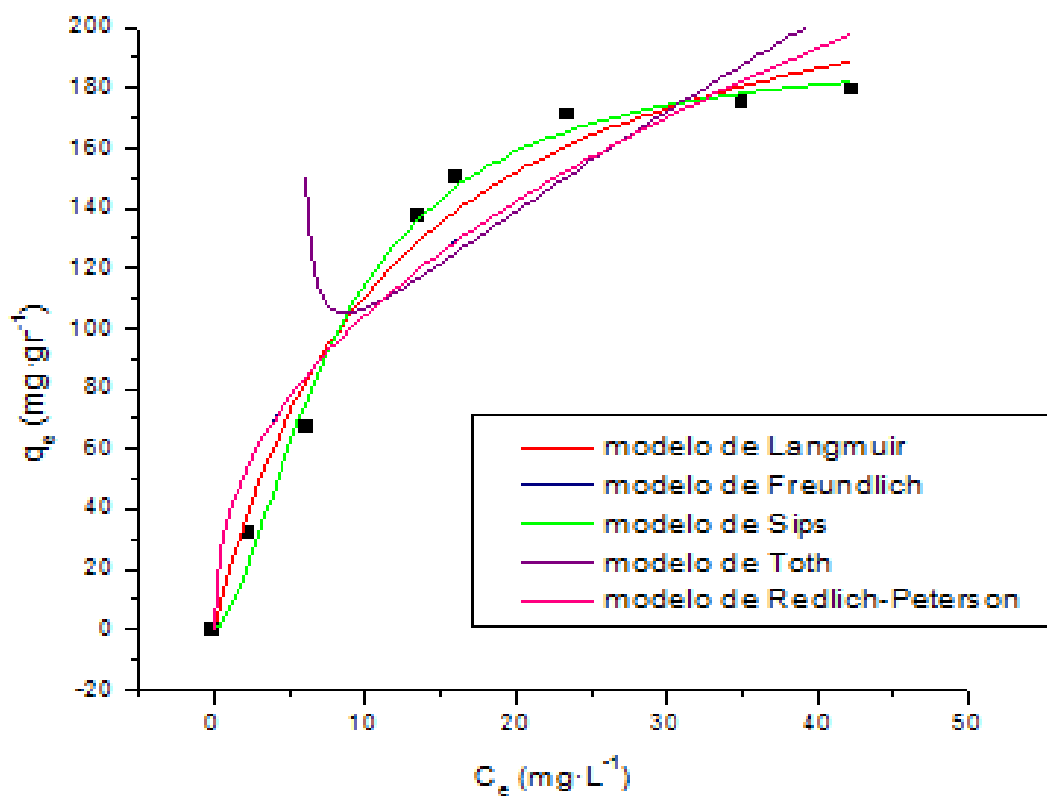
Para ambos carbones, el menor valor obtenido para el modelo de pseudo-segundo orden y el valor de R^2 muestran que este es el modelo apropiado para la cinética de adsorción.

3.D.3.3 - Modelado de la isoterma de adsorción

Para este sistema de adsorción se aplicaron los modelos teóricos explicados en la Introducción. Si bien según la clasificación de Giles, esta isoterma se adapta al modelo tipo L, las ecuaciones de equilibrio teóricas permiten comprender mejor el proceso de adsorción.

La Figura 8 muestra el modelado de la isoterma de adsorción del imazapic sobre CARBOPAL.

Figura 8. Modelado de la isoterma de adsorción del MCPA sobre CAT.



En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos, indicando los parámetros de cada uno de ellos y los coeficientes de correlación estimados.

Tabla 4: Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación para la adsorción de imazapic sobre CARBOPAL.

Modelo Teórico	CARBOPAL	
	Parámetro	Valor
Langmuir	Q_m (mg.g ⁻¹)	241,066
	K_L (l.mg ⁻¹)	0,085
	R^2	0,9766
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)	37,874
	n_F	2,264
	R^2	0,9227
Toth	K_T	18,383
	a	2,744
	R^2	0,8077
Sips	K	0,12528
	Q_s	193,800
	n	0,609
	R^2	0,992

No se calcularon los parámetros correspondientes al modelo de GAB ya que carece de sentido físico por corresponder este modelo a uno de multicapas.

3.D.4 - Carbón Activado CAT

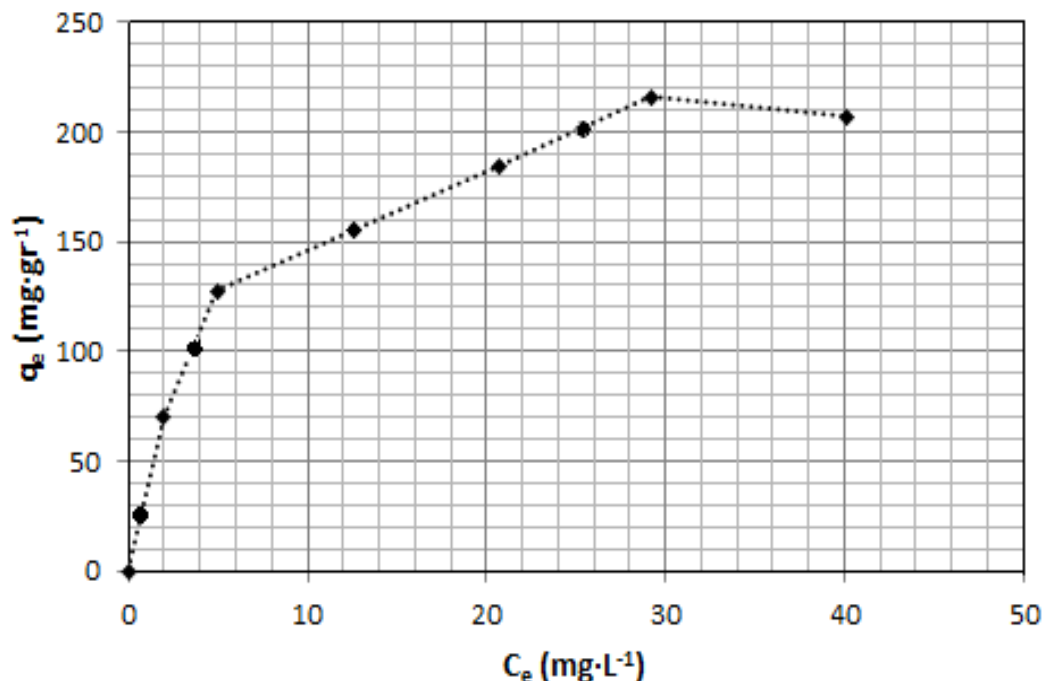
3.D.4.1 - Isoterma de equilibrio de adsorción

La adsorción de contaminantes orgánicos en agua sobre carbón activado ha sido ampliamente estudiada [19]. La capacidad de adsorción del mismo depende, como ya ha sido mencionado, de los siguientes factores:

- ✓ naturaleza del adsorbente (grupos funcionales superficiales, área específica y distribución de tamaño de poros)
- ✓ naturaleza del adsorbato (grupos funcionales, polaridad, hidrofobicidad, peso molecular y tamaño, solubilidad y constante de disociación iónica)
- ✓ condiciones de la solución (pH, temperatura, concentración de adsorbato, presencia de compuestos competitivos, polaridad del disolvente).

La Figura 9 muestra la isoterma de adsorción de equilibrio de imazapic sobre CAT a temperatura ambiente (25°C), en una solución acuosa con 0,01M de concentración de NaCl.

Figura 9: Isotherma de adsorción de imazapic sobre CAT.

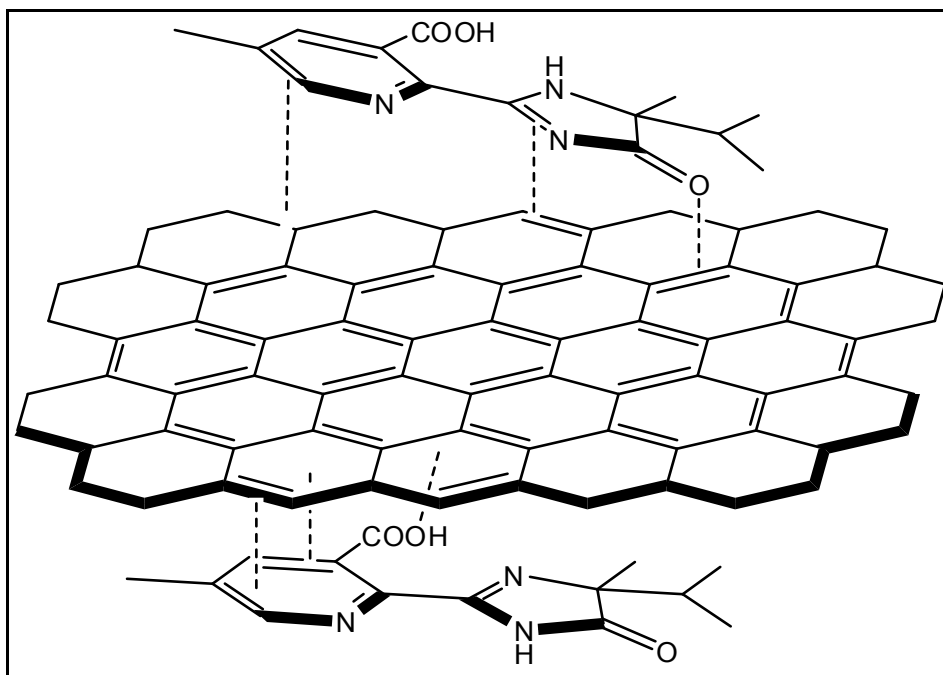


La isoterma de equilibrio del imazapic indica una capacidad de adsorción más baja con respecto a los otros dos pesticidas analizados. El valor de pH utilizado en esta experiencia fue de 2,50 a fin de implementar las mismas condiciones experimentales para los tres sustratos.

Bajo estas condiciones, el pesticida presenta densidad de carga positiva, producto de la ionización del nitrógeno piridínico. Dado que el pH_{PCC} del carbono CAT es 7,46, su superficie se encuentra con densidad de carga positiva parcial, lo que genera que las interacciones adsorbente-adsorbato sean repulsivas (no toda la superficie del adsorbente se encuentra cargada, por lo que el pesticida puede interactuar con el material).

La Figura 10 es una representación de las posibles interacciones que se pueden dar entre la molécula del pesticida imazapic y un material carbonoso. Aquí no se han tenido en cuenta los grupos funcionales presentes en los carbones activados.

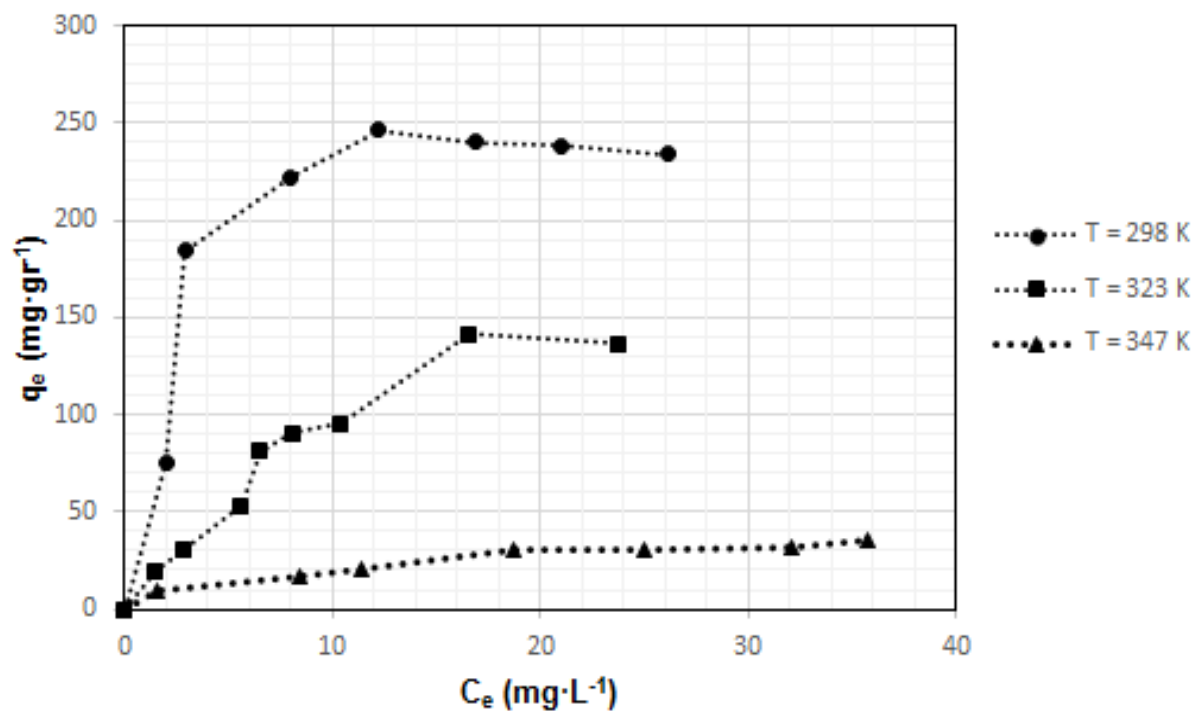
Figura 10: Posibles interacciones entre el imazapic y un adsorbente carbonoso.



3.D.4.2 - Efecto de la temperatura

La Figura 11 muestra las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas.

Figura 11: Efecto de la temperatura sobre la adsorción de imazapic en CAT.



El cambio de temperatura provoca un descenso en la capacidad de adsorción del pesticida sobre este material, lo que demuestra que la adsorción es exotérmica.

En la Tabla 5 se muestran las funciones termodinámicas calculadas a partir de la ecuación de van't Hoff, del mismo modo que se ha efectuado para los pesticidas anteriores.

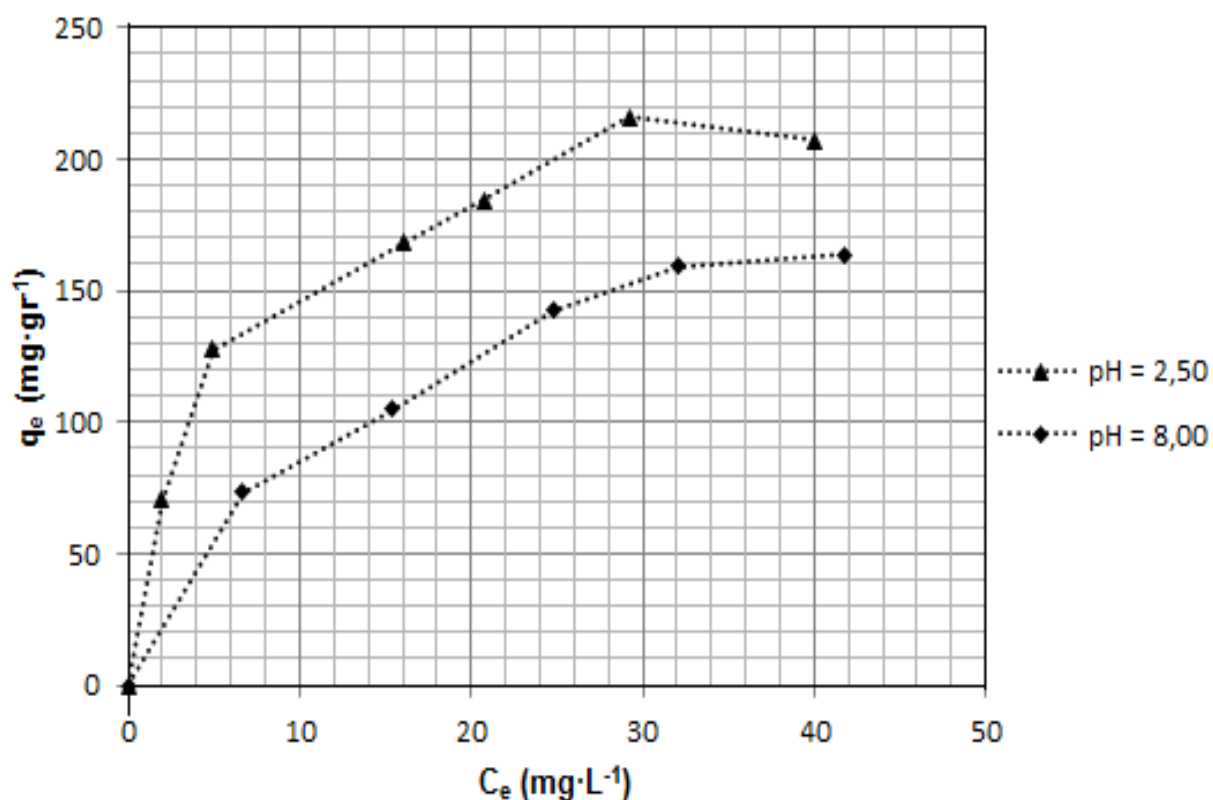
Tabla 5: Funciones termodinámicas de la adsorción del imazapic sobre CAT.

Adsorbente	T (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
CAT	298	-17,221	-49,404	-0,1080
	323	-14,521		
	347	-11,928		

3.D.4.3 - Efecto del pH

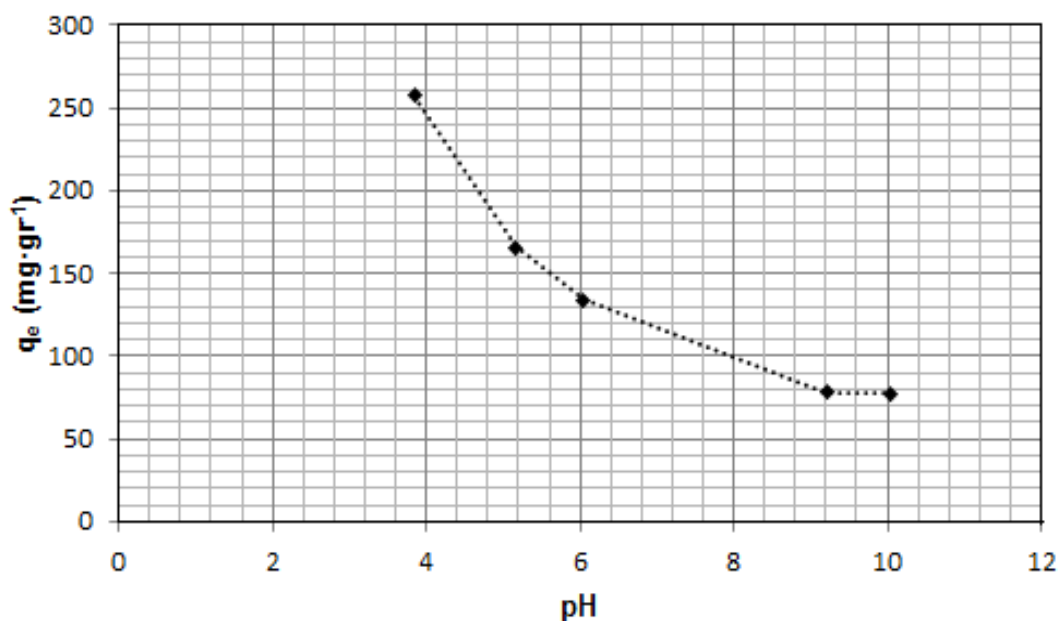
La Figura 12 muestra las isotermas de adsorción de imazapic sobre CAT a pH 2,5 y 8, manteniendo la fuerza iónica constante y empleando la misma concentración de pesticida y cantidad de adsorbente.

Figura 12. Isotermas de adsorción a diferentes pH del imazapic sobre CAT.



La Figura 13 muestra el efecto de la variación del pH en la adsorción de imazapic sobre CAT. Para ello se utilizó una concentración fija de 50 mg.l^{-1} del pesticida.

Figura 13. Efecto del pH en la adsorción de imazapic sobre CAT.



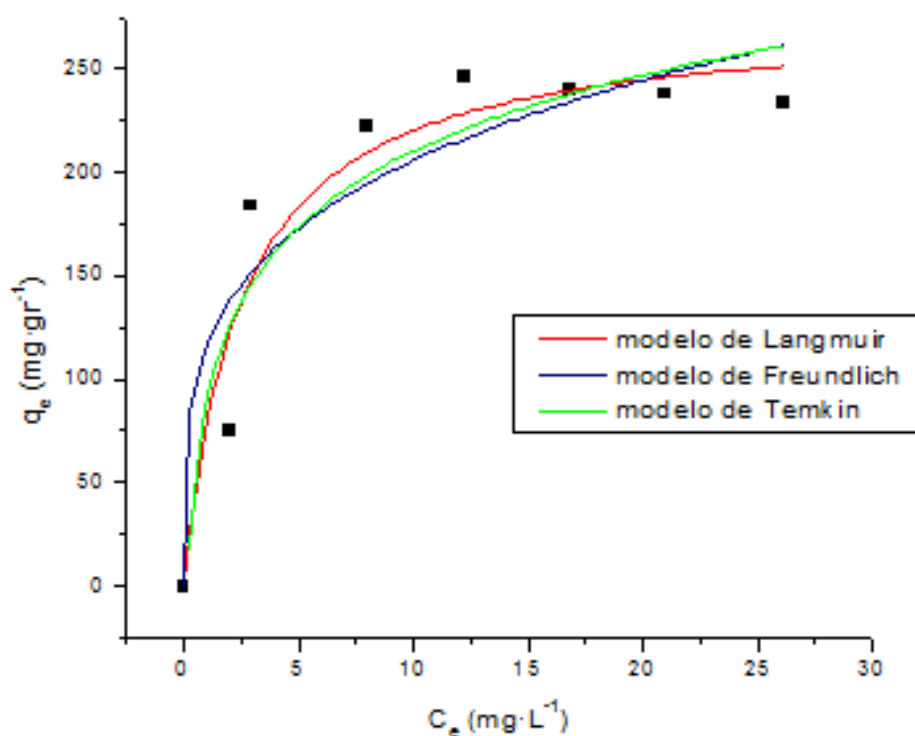
Las isotermas de adsorción muestran un descenso en la capacidad de retener el pesticida al aumentar el pH, lo que permite suponer que las fuerzas de interacción que se generan son de origen iónico, siendo las mismas afectadas por la variación de las cargas de sustrato y adsorbente.

3.D.4.4 - Modelado de la isoterma de adsorción

Para este sistema de adsorción se aplicaron los modelos teóricos explicados en la Introducción. Si bien según la clasificación de Giles, esta isoterma se adapta al modelo tipo L, las ecuaciones de equilibrio teóricas permiten comprender mejor el proceso de adsorción.

La Figura 14 muestra el modelado de la isoterma de adsorción del imazapic sobre CAT.

Figura 14. Modelado de la isoterma de adsorción de imazapic sobre CAT.



La Tabla 6 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos indicando los parámetros de cada modelo aplicado y los coeficientes de correlación estimados. No se calcularon los parámetros correspondientes al modelo de GAB ya que carece de sentido físico por corresponder este modelo a uno de multicapas.

Tabla 6. Parámetros de cada modelo aplicado y sus correspondientes coeficientes de correlación para la adsorción de imazapic sobre CAT.

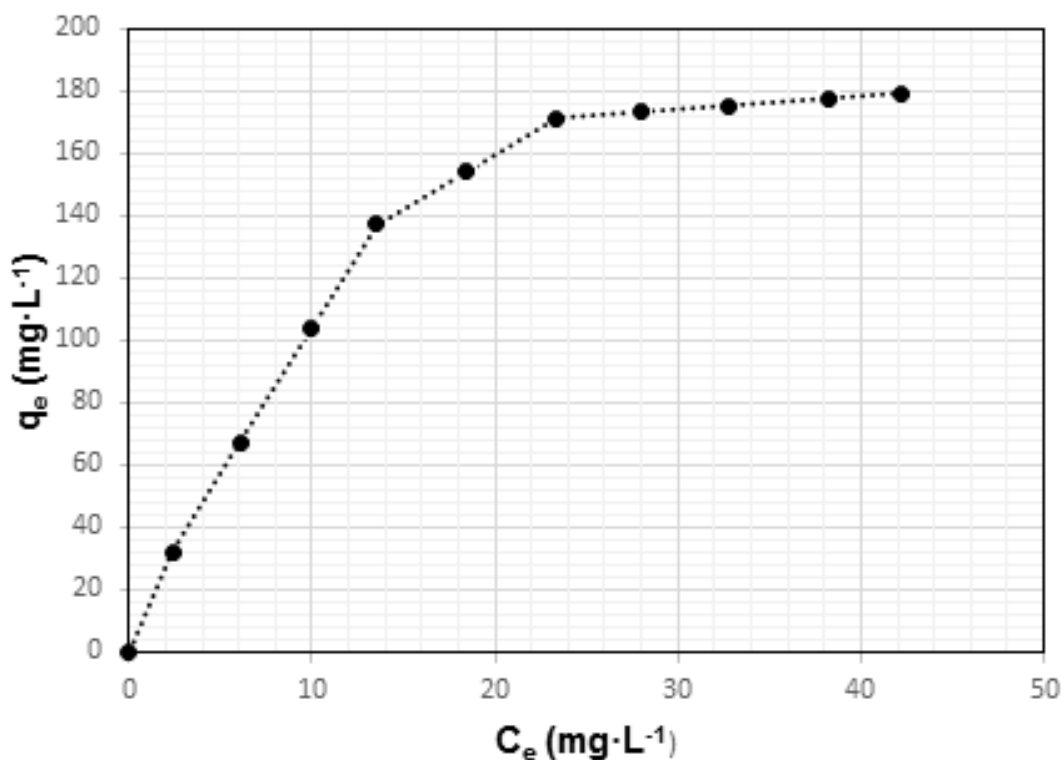
Modelo Teórico	CAT	
	Parámetro	Valor
Langmuir	Q_m (mg.g ⁻¹)	275,441
	K_L (l.mg ⁻¹)	0,3966
	R^2	0,9151
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)	115,773
	n_F	4,006
	R^2	0,8523
Temkin	A_T	5,358
	b_T	46,872
	R^2	0,8802

3.D.5 - Carbón Activado CARBOPAL

3.D.5.1 - Isoterma de equilibrio de adsorción

La Figura 15 representa la isoterma de adsorción del equilibrio de imazapic sobre CARBOPAL.

Figura 15. Isoterma de adsorción de equilibrio de imazapic sobre CARBOPAL.



Se observan resultados similares al CAT.

3.D.5.2 - Efecto de la temperatura

Se modificó la temperatura del sistema, permitiendo calcular las funciones termodinámicas correspondientes para caracterizar el proceso de adsorción. La Figura 16 muestra el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción del CARBOPAL respecto del imazapic. La Tabla 6 muestra los valores calculados de las funciones termodinámicas.

Figura 16. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de imazapic sobre CARBOPAL.

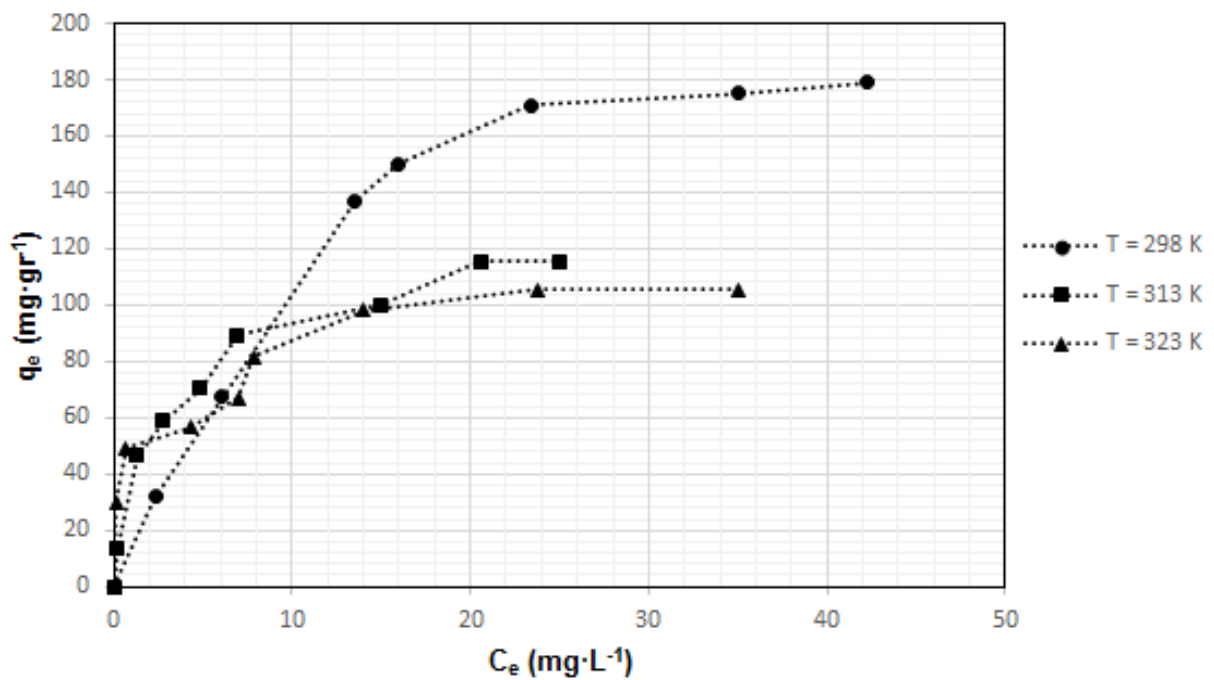


Tabla 7: Funciones termodinámicas de la adsorción de imazapic sobre CARBOPAL.

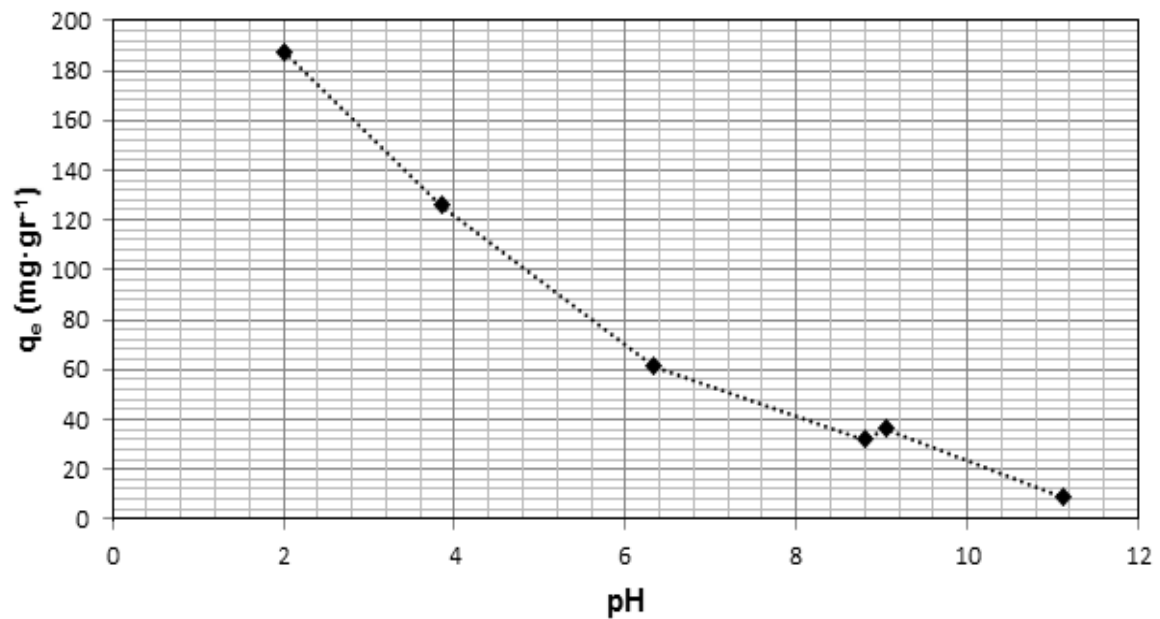
Adsorbente	T (K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
CARBOPAL	298	-15,145	-41,932	-0,08989
	313	-13,796		
	323	-12,897		

Al igual que en los casos anteriores el aumento de este factor genera un descenso de la capacidad de adsorción, siendo la adsorción exotérmica.

3.D.5.3 - Efecto del pH

La Figura 17 muestra el efecto del cambio de diferentes valores de pH en la adsorción de imazapic sobre CARBOPAL.

Figura 17. Efecto del pH en la adsorción de imazapic sobre CARBOPAL.

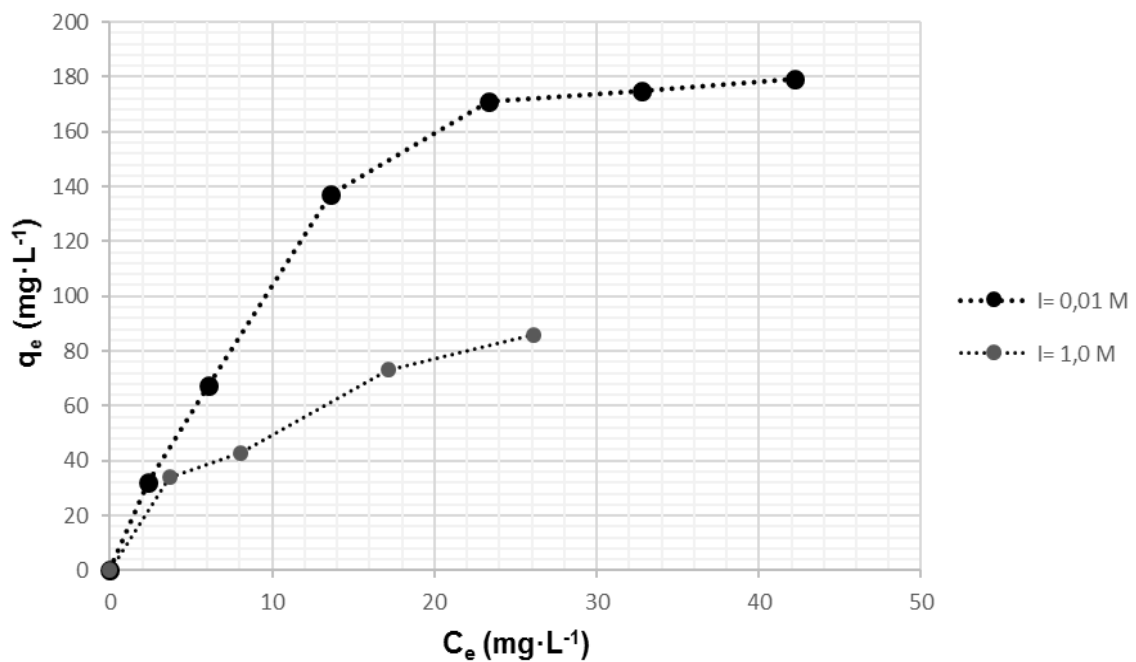


Al igual que en los casos anteriores, un aumento en el valor del pH genera un descenso de la capacidad de adsorción. Las fuerzas de atracción entre adsorbato y adsorbente disminuyen al encontrarse ambos con carga negativa.

3.D.5.4 - Efecto de la fuerza iónica

Los resultados de la variación de la fuerza iónica se observan en la Figura 18.

Figura 18. Adsorción de imazapic sobre CARBOPAL a diferentes valores de pH.



El aumento de la fuerza iónica muestra un descenso en la capacidad de adsorción.

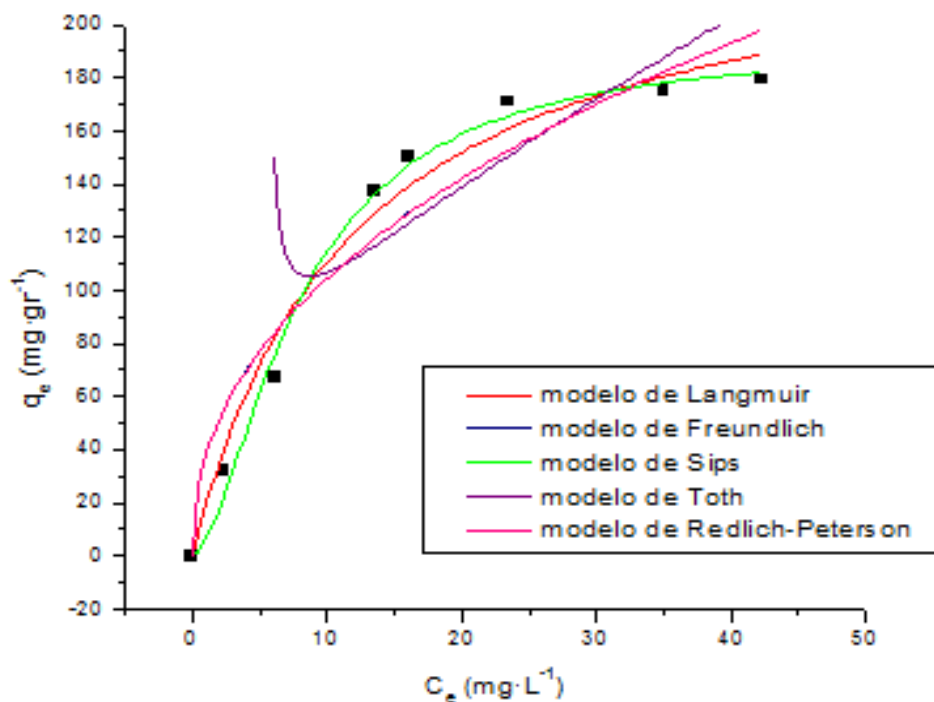
Se puede suponer que el Imazapic se encuentra cargado positivamente al pH de trabajo (el mismo para todos los pesticidas). Un aumento en la concentración salina, generaría una capa de electrolitos que impediría interaccionar a los iones del soluto con la superficie del material adsorbente lo que provocaría una disminución y por lo tanto disminuyendo la capacidad de adsorción.

3.D.5.5 - Modelado de la isoterma de adsorción

Para este sistema de adsorción se aplicaron los modelos teóricos explicados en la Introducción. Si bien según la clasificación de Giles, esta isoterma se adapta al modelo tipo L, las ecuaciones de equilibrio teóricas permiten comprender mejor el proceso de adsorción.

La Figura 19 muestra el modelado de la isoterma de adsorción del imazapic sobre CARBOPAL.

Figura 19. Modelado de la isoterma de adsorción del Imazapic sobre CARBOPAL.



La Tabla 7 resume los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos indicando los parámetros de cada uno y los coeficientes de correlación estimados.

Tabla 8. Parámetros de los diferentes modelos aplicados y sus coeficientes de correlación.

Modelo Teórico	CARBOPAL	
	Parámetro	Valor
Langmuir	Q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	241,066
	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,085
	R^2	0,9766
Freundlich	K_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	37,874
	n_F	2,264
	R^2	0,9227
Toth	K_T	18,383
	a	2,744
	R^2	0,8077
Sips	K	0,12528
	Q_s	193,800
	n	0,609
	R^2	0,992

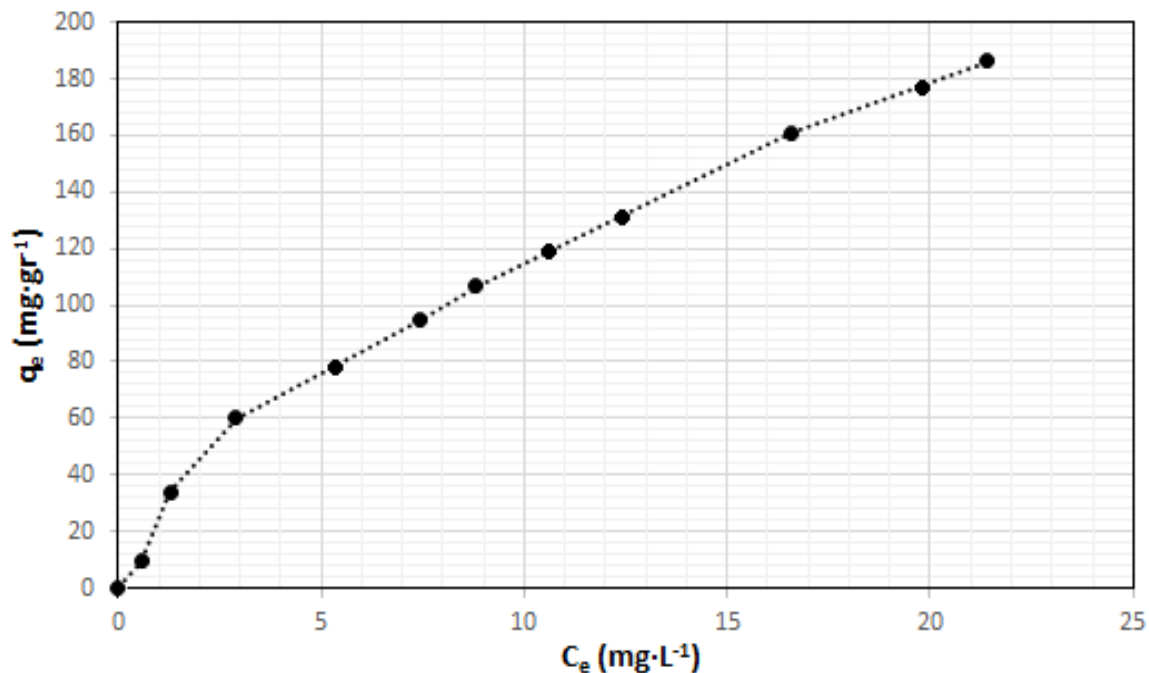
No se calcularon los parámetros correspondientes al modelo de GAB ya que carece de sentido físico por corresponder este modelo a uno de multicapas.

Como en los casos anteriores, el mejor ajuste se obtiene con el modelo de Langmuir.

3.D.6 - Carbon activado natural (AC-Os)

La Figura 20 muestra la isoterma de adsorción del imazapic sobre el carbón activado sintetizado a partir de los carozos de aceitunas.

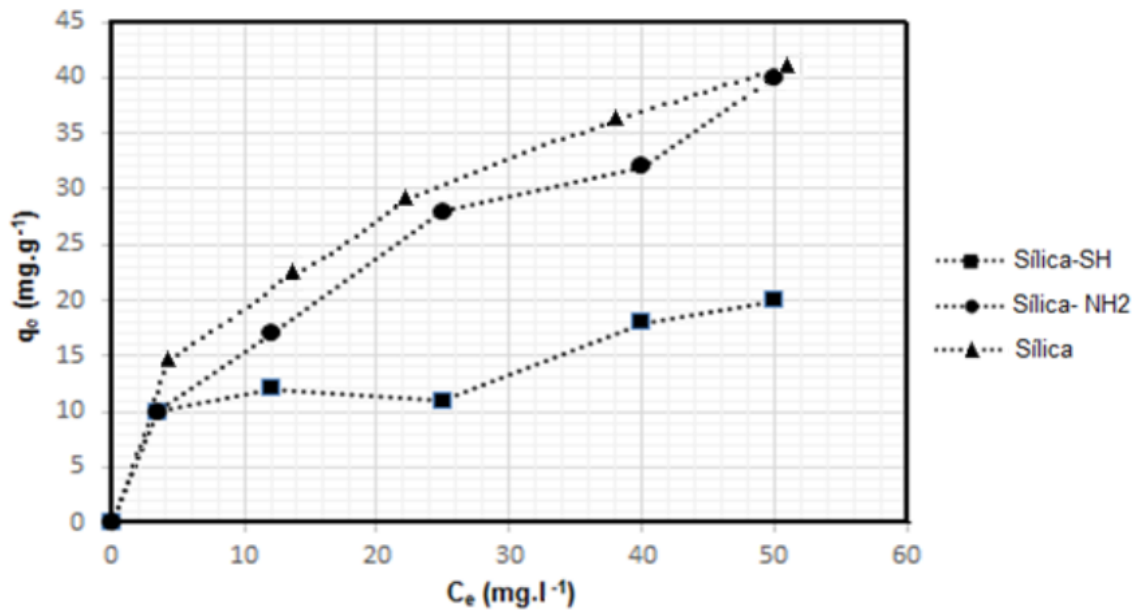
Figura 20. Isotherma de adsorción de imazapic sobre AC-Os.



En esta curva, no se puede apreciar la formación de un plateau de saturación, aunque se la puede caracterizar según Giles, como una isoterma tipo L1-tipo Langmuir. Como podemos observar, para este pesticida en particular, los tres carbones utilizados no muestran grandes diferencias en su capacidad de adsorción.

3.D.7 - Adsorción sobre sílica y sílica funcionalizada

Se llevaron a cabo estudios de adsorción del imazapic sobre sílica desnuda y sobre sílica derivatizada con grupos amino. La Figura 21 muestra las isotermas de adsorción obtenidas.

Figura 21. Isotermas de adsorción de imazapic sobre sílica desnuda, sílica-NH₂ y sílica-SH

Como es dable esperar, dada la estructura del imazapic, la sílica derivatizada con grupos amino muestra una capacidad de adsorción mayor que la sílica desnuda, aunque como siempre, menor que los carbones utilizados.

3.D.8- Conclusiones parciales

- ✓ La isoterma de equilibrio del imazapic sobre CAT y CARBOPAL indica una capacidad de adsorción más baja con respecto a los otros dos pesticidas analizados.
- ✓ El cambio de temperatura provoca un descenso en la capacidad de adsorción de imazapic sobre CAT y CARBOPAL, lo que demuestra que la adsorción es exotérmica.
- ✓ Las isotermas de adsorción muestran un descenso en la capacidad de retener el pesticida sobre CAT y sobre CARBOPAL al aumentar el pH, lo que permite suponer que las fuerzas de interacción que se generan son de origen iónico, siendo las mismas afectadas por la variación de las cargas de sustrato y adsorbente. En este caso, el impedimento estérico, ya sea debido a la orientación de la molécula o a su tamaño, podría limitar la difusión de la misma en los poros más internos del adsorbente, lo que explicaría el mayor tiempo para alcanzar el equilibrio al compararlo con el MCPA en las mismas condiciones de trabajo.
- ✓ El aumento de la fuerza iónica muestra un descenso en la capacidad de adsorción para CAT y CARBOPAL. Se puede suponer que el Imazapic se

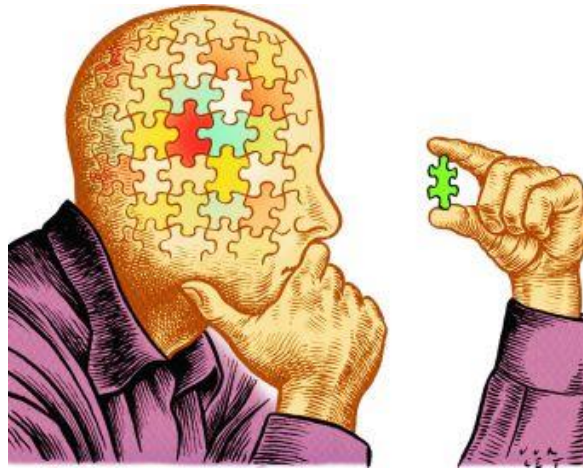
encuentra cargado positivamente al pH de trabajo. Un aumento en la concentración salina generaría una capa de electrolitos que impediría interaccionar a los iones del soluto con la superficie del material adsorbente, y por lo tanto disminuyendo la capacidad de adsorción.

- ✓ El modelo que mejor se adapta a la cinética sobre CAT y sobre CARBOPAL, es el de pseudo segundo orden, existiendo una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo para ambos adsorbentes. Este hecho confirma la cinética de adsorción más rápida en los mesoporos, pudiendo ser considerados como poros de transporte, que favorecen el mecanismo de difusión hacia los poros de menor tamaño. El hecho de que el proceso de adsorción sea tan rápido es una consecuencia de la elevada mesoporosidad de los carbones utilizados.
- ✓ Para ambos sistemas de adsorción (CAT y CARBOPAL) se aplicaron los modelos de adsorción teóricos explicados en la Introducción, según la clasificación de Giles esta isoterma se adapta al modelo tipo L. Como en los casos anteriores, el mejor ajuste se obtiene con el modelo de Langmuir.
- ✓ En el caso de la isoterma de adsorción utilizando como adsorbente el carbón sintetizado a partir del carozo de la aceituna, no se puede apreciar la formación de un plateau de saturación, aunque se la puede caracterizar según Giles, como una isoterma tipo L1-tipo Langmuir.
- ✓ El carbón sintetizado a partir del carozo de la aceituna presenta menor poder adsorbente que los comerciales utilizados.
- ✓ La sílica desnuda muestra una menor capacidad de adsorción para el imazapic que los carbones utilizados. La sílica derivatizada con grupos amino muestra menor capacidad de adsorción para este pesticida que los carbones, pero mayor capacidad de adsorción que la sílica desnuda, probablemente debido a los grupos ácidos presentes en la molécula. Por otro lado, la sílica funcionalizada con grupos tiol muestra mayor capacidad de adsorción que la sílica desnuda, debido probablemente a la presencia de una amina secundaria de carácter básico.

3.D.9 – Referencias bibliográficas

- [1] Battaglin, W.A., Furlong, E.T., Burkhardt, M.R., Peter, C.J. Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. *Sci. Total Environ.* **248**, (2000), 123-133.
- [2] Tan, S., Evans, R.R., Dahmer, M.L., Singh, B.K., Shaner, D.L., Imidazolinone-tolerant crops: history, current status and future. *Pest. Manage. Sci.* **61**, (2005), 246- 257.
- [3] Schirmer, U., Jeschke, P., Witschel, M. Modern Crop Protection Compounds: Herbicides, Press: John Wiley & Sons, 2016.
- [4] Tozzi, E., Harker, N., Blackshaw, R., O'Donovan, J., Stelkov, S., Willenborg, C., Influence of late applications of imazamox on imidazolinone-resistant canola (*Brassica napus* L.), *Weed Technol.* **30**, (2015), 595–600.
- [5] Azmi, M., Azlan, S., Yim, K.M., George, T.V., Chew, S.E. Control of weedy rice in direct-seeded rice using the clearfield production system in Malaysia. 23rd Asian-Pacific Weed Science Society Conference, weed management in a changing world, Asian-Pacific Weed Science Society, 1, (2011).

4 – Conclusiones



Los materiales carbonosos utilizados en este trabajo (CAT, CARBOPAL y el carbón natural sintetizados a partir del carozo de la aceituna verde) no han sido estudiados previamente como adsorbentes de los pesticidas considerados en en el mismo. Por otro lado, la sílica funcionalizada, tanto con grupos amino como tioles, nunca fue utilizada como adsorbente de pesticidas en general.

De todos los resultados presentados en este trabajo, se puede concluir que:

- ✓ Las isothermas de adsorción del nitrógeno sobre carbón activado comercial CAT y del CARBOPAL (BET) se clasifican dentro del *tipo I o tipo Langmuir*, propia de materiales microporosos, y *tipo IV*, propia de materiales mesoporosos y microporos grandes. El ciclo de histéresis en estas curvas se puede clasificar dentro del tipo H₄ propio de rendijas laminares para el carbón CAT, y de forma de hendidura y H₃, para el carbón CARBOPAL.
- ✓ Los análisis mediante FT-IR y TPD demostraron que, si bien son de naturaleza semejante, el carbono CAT no contiene grupos ácidos (carboxilo, fenoles, lactonas) en su mayoría, mientras que el CARBOPAL presenta un carácter ácido. Esta condición pudo ser confirmada mediante el método de titulación de grupos funcionales de Boehm y la medida del punto de carga cero.
- ✓ El carbón activado sintetizado a partir de carozo de aceitunas presenta una isoterma marcadamente tipo I, aunque su grado de microporosidad no es tan elevado como en el caso del carbono CAT. Su carácter ácido es esperable considerando el método de síntesis utilizado, siendo confirmado mediante espectroscopia infrarroja y descomposición térmica.
- ✓ En el caso de la sílica, se observa que la superficie es menos rugosa que en el caso de los carbones comerciales y que los poros son más grandes que en el caso del CAT. La isoterma de adsorción es muy similar a una isoterma tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H₁, característico de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, con una distribución de tamaño de poro estrecha. El bajo valor de la constante CBET para todos los elementos silíceos, en comparación con los materiales carbonosos, demuestra que la sílice posee menor carácter microporoso.
- ✓ Respecto de la derivatización de la sílice, los datos espectroscópicos avalan la unión covalente de los grupos orgánicos a la superficie de la sílice.

- ✓ La cinética de adsorción de bentazona sobre los materiales carbonosos se puede describir mediante el modelo de pseudo-segundo orden, confirmando que los mesoporos actúan como poros de transporte hacia los poros de menor tamaño.
- ✓ Las isotermas de adsorción de bentazona sobre los materiales carbonosos comerciales se ajustan al tipo S, indicando adsorción competitiva entre el adsorbato y las moléculas de agua.
- ✓ Por otro lado, al variar el pH se observó que un aumento del mismo se ve traducido en una disminución de la cantidad de bentazona adsorbida, debido que a pH más elevado, la superficie de los carbones se encuentra cargada negativamente originando fuerzas de repulsión entre los aniones en solución (adsorbente y adsorbato).
- ✓ La capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura, tratándose de un proceso exotérmico.
- ✓ La fuerza iónica afecta al proceso de adsorción, disminuyendo la capacidad de remoción de los materiales carbonosos. El aumento de la concentración salina genera un impedimento para que se generen las interacciones entre sustrato-adsorbente.
- ✓ Los estudios computacionales permiten comprender mejor de qué manera el pH afecta al proceso de adsorción mostrando que el equilibrio de adsorción de bentazona disminuye con el aumento del pH inicial de la solución, en concordancia con los datos experimentales.
- ✓ Los resultados sugieren que los materiales carbonosos CAT y CARBOPAL son adsorbentes muy poderosos, con alta superficie activa, efectivos para la eliminación por adsorción de la bentazona. En tanto, el material natural AC-Os no presenta las mismas capacidades, aunque comparado con otros adsorbentes que se encuentran en literatura puede ser muy útil en la eliminación de contaminantes con mayor carácter básico.
- ✓ Los experimentos de adsorción sobre sílica amorfa y sílice funcionalizada con grupos amino y tiol mostraron que su capacidad de adsorción es menor que la de los carbones. Estos resultados pueden ser consecuencia de las menores interacciones que se generan entre adsorbato-adsorbente, junto a las características hidrofílicas de los materiales silíceos, razón por la cual la bentazona (que claramente se encuentra en menor concentración) compite por los sitios activos del material con el agua.
- ✓ La cinética de adsorción del MCPA sobre ambos materiales carbonosos se puede describir mediante el modelo de pseudo-segundo orden, confirmando que

los mesoporos actúan como poros de transporte hacia los poros de menor tamaño, que es el lugar físico donde ocurre la adsorción.

- ✓ La influencia del pH en el proceso de adsorción es significativa, dado que, sobre los dos materiales carbonosos analizados, la cantidad de MCPA removida disminuye considerablemente con el aumento de pH.
- ✓ La capacidad de adsorción disminuye con el aumento de temperatura, tratándose de un proceso exotérmico sobre ambos materiales.
- ✓ La fuerza iónica afecta al proceso de adsorción, disminuyendo la capacidad de remoción del mencionado pesticida de ambos materiales carbonosos.
- ✓ La capacidad de adsorción del CAT es muy superior a la del CARBOPAL para este sustrato, debido principalmente al menor tamaño que presenta la molécula si se la compara con la de la bentazona.
- ✓ La capacidad de adsorción del carbón sintetizado a partir del carozo de aceituna es menor a la de CAT y CARBOPAL.
- ✓ La capacidad de adsorción de la sílica y de la sílica derivatizada es menor a la de los carbones.
- ✓ La adsorción de este pesticida sobre la sílica derivatizada con grupos amino es mayor a la de la sílica desnuda, siendo la misma mucho menor en el caso de la sílica derivatizada con grupos tiol.
- ✓ La isoterma de equilibrio del imazapic sobre CAT y CARBOPAL indica una capacidad de adsorción más baja con respecto a los otros dos pesticidas analizados.
- ✓ El cambio de temperatura provoca un descenso en la capacidad de adsorción de imazapic sobre CAT y CARBOPAL, lo que demuestra que la adsorción es exotérmica.
- ✓ Las isotermas de adsorción muestran un descenso en la capacidad de retener el pesticida sobre CAT y sobre CARBOPAL al aumentar el pH, lo que permite suponer que las fuerzas de interacción que se generan son de origen iónico, siendo las mismas afectadas por la variación de las cargas de sustrato y adsorbente. En este caso, el impedimento estérico, ya sea debido a la orientación de la molécula o a su tamaño, podría limitar la difusión de la misma en los poros más internos del adsorbente, lo que explicaría el mayor tiempo para alcanzar el equilibrio al compararlo con el MCPA en las mismas condiciones de trabajo.
- ✓ El aumento de la fuerza iónica muestra un descenso en la capacidad de adsorción para CAT y CARBOPAL. Se puede suponer que el Imazapic se encuentra cargado positivamente al pH de trabajo. Un aumento en la concentración salina, generaría una capa de electrolitos que impediría interaccionar a los iones del soluto

con la superficie del material adsorbente, y por lo tanto disminuyendo la capacidad de adsorción.

✓ El modelo que mejor se adapta a la cinética sobre CAT y sobre CARBOPAL, es el de pseudo segundo orden, existiendo una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo para ambos adsorbentes. Este hecho confirma la cinética de adsorción más rápida en los mesoporos, pudiendo ser considerados como poros de transporte, que favorecen el mecanismo de difusión hacia los poros de menor tamaño. El hecho de que el proceso de adsorción sea tan rápido es una consecuencia de la elevada mesoporosidad de los carbones utilizados.

✓ Para ambos sistemas de adsorción (CAT y CARBOPAL) se aplicaron los modelos de adsorción teóricos explicados en la Introducción, según la clasificación de Giles esta isoterma se adapta al modelo tipo L. Como en los casos anteriores, el mejor ajuste se obtiene con el modelo de Langmuir.

✓ En el caso de la isoterma de adsorción utilizando como adsorbente el carbón sintetizado a partir del carozo de la aceituna, no se puede apreciar la formación de un plateau de saturación, aunque se la puede caracterizar según Giles, como una isoterma tipo L1-tipo Langmuir.

✓ El carbón sintetizado a partir del carozo de la aceituna presenta menor poder adsorbente que los comerciales utilizados.

✓ La sílica desnuda muestra una menor capacidad de adsorción para el imazapic que los carbones utilizados. La sílica derivatizada con grupos amino muestra menor capacidad de adsorción para este pesticida que los carbones utilizados, pero mayor capacidad de adsorción que la sílica desnuda, probablemente debido a los grupos ácidos presentes en la molécula. Por otro lado, la sílica derivatizada con grupos tiol muestra mayor capacidad de adsorción que la sílica desnuda, debido probablemente a la presencia de una amina secundaria de carácter básico.

5. Producción Científica

Durante el trabajo de Tesis Doctoral se obtuvieron los siguientes resultados:

Trabajos Publicados

- ✓ **Estudio Estructural** (culminación del trabajo de Tesina y entramiento en ese tema que se utilizó particularmente en la bentazona)

1. Danila L. Ruiz, Agustín Spaltro, Maricel Caputo, Dacio A. Iglesias, Patricia Ercilia Allegretti. Mass Spectral Study of the Occurrence of Tautomeric Forms of Selected Enaminones; *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, Vol 379, 87-96. ISSN 1387-3806.

- ✓ **Adsorción**

1. Agustín Spaltro, Sergio L. Laurella, Danila L. Ruiz, Patricia E. Allegretti; "Adsorption of Bentazone from Aqueous Solutions Using Silica Particles", *International Journal of Engineering and Technical Research*, **2015**, 3(4), 125-131. Con referato. ISSN: 2321-0869.

2. A. Spaltro, M. Caputo, M.N. Pila, D.D. Colasurdo, S.L. Laurella, D.L. Ruiz, M.M. Schiavoni, P.E. Allegretti; "Removal of Plaguicides MCPA and Imazapic from Aqueous Solution Using Carbonaceous Materials". *International Journal of Engineering and Research and Management*, **2016**, 3(12), 20-28. Con referato.

3. Agustín Spaltro, Sandra Simonetti, Silvia Alvarez Torrellas, Juan Garcia Rodriguez, Danila Ruiz, Alfredo Juan, Patricia Allegretti; "Adsorption of bentazon on CAT and CARBOPAL activated carbon: Experimental and computational study", *Applied Surface Science*, **2018**, 433, 487-501.

Presentaciones a Congresos

a- Internacionales

1. Evento: 13° Conferencia Latinoamericana de Físicoquímica Orgánica.
Lugar: Villa Carlos Paz.
Fecha: 17-21 de mayo 2015.

Título del trabajo: "A comparison of three pesticides adsorption on silica and functionalized particles"

Autores: Spaltro Agustín, Laurella Sergio, Caputo Maricel, Colasurdo Diego, Tactagi Gerónimo, Ruiz Danila, Allegretti Patricia.

2. Evento: 13° Conferencia Latinoamericana de Fisicoquímica Orgánica
Lugar: Villa Carlos Paz, Córdoba. Argentina.

Fecha: 17-21 de mayo 2015.

Título del trabajo: "Influence of Inter and Intramolecular Hydrogen Bonds on the Tautomerism of β -Ketoamides: An NMR and Theoretical Study".

Autores: Laurella S., Spaltro A., Ruiz D., Allegretti P. Presentación oral.

b- Nacionales

1. Evento: XIX SINAQO, Simposio Nacional de Química Orgánica

Lugar: Mar del Plata

Fecha: 16 al Lugar: 19 de noviembre de 2013.

Presentación de Póster: "Análisis estructural, cinético y termodinámico de la adsorción de bentazona sobre nanopartículas de sílice."

Autores: Spaltro, Agustín; Caputo, Maricel, Ruiz, Danila Luján, Allegretti, Patricia Ercilia.

2. Evento: Tercer Taller Argentino de Ciencias Ambientales

Lugar: Argentina.

Fecha: mayo de 2014

Título del trabajo: "Análisis cinético y termodinámico de la adsorción de bentazona sobre nanopartículas de sílice."

Autores: Spaltro, Agustín; Ruiz, Danila Luján, Allegretti, Patricia Ercilia.

3. Evento: XX SINAQO, Simposio Nacional de Química Orgánica

Lugar: Mar del Plata

Fecha: 11 al 14 de noviembre de 2015

Presentación de Póster: "Funcionalización de Partículas de Sílica mediante Reacciones de Acilación."

Autores: Colasurdo, Diego D.; Spaltro, Agustín; Laurella, Sergio L.; Ruiz, Danila L.; Allegretti, Patricia E.

4. Evento: XX SINAQO, Simposio Nacional de Química Orgánica
Lugar: Mar del Plata
Fecha: 11 al 14 de noviembre de 2015
Presentación de Póster: “Eliminación del Herbicida MCPA de Aguas Superficiales Contaminadas Usando Silica y Carbón.”
Autores: Spaltro, Agustín; Ramos Méndez, Pablo J.F.; Tactagi, Gerónimo; Laurella, Sergio L.; Ruiz Danila L.; Allegretti, Patricia E.

5. Evento: XX SINAQO, Simposio Nacional de Química Orgánica
Lugar: Mar del Plata
Fecha: 11 al 14 de noviembre de 2015
Presentación de Póster: “Estudio de la Adsorción de Imidazolinonas y Carbendazim sobre Diferentes Tipos de Carbon Activado.”
Autores: Pila, Matías N.; Colasurdo, Diego D.; Caputo, Maricel; Spaltro, Agustín; Laurella, Sergio L.; Ruiz Danila L.; Allegretti, Patricia E.

6. Evento: XX SINAQO, Simposio Nacional de Química Orgánica
Lugar: Mar del Plata
Fecha: 11 al 14 de noviembre de 2015
Presentación de Póster: “Estudio Comparativo de la Adsorción del Herbicida Imazapir sobre Carbón Activado y sobre Partículas de Sílica.”
Autores: Colasurdo, Diego D.; Caputo, Maricel; Spaltro, Agustín; Laurella, Sergio L.; Ruiz, Danila L.; Albesa Alberto G.; Allegretti Patricia E.

7. Evento: XXI SINAQO, Simposio Nacional de Química Orgánica
Lugar: Potrero de los Funes. San Luis
Fecha: 8 al 11 de noviembre de 2017
Presentación de Póster: “Adsorción discontinua y en lecho fijo sobre carbón activado del herbicida MCPA.”
Autores: Spaltro, Agustín; Caputo, Maricle, Laurella, Sergio L.; Ruiz, Danila L.; Allegretti Patricia E.

8. Evento: XXI SINAQO, Simposio Nacional de Química Orgánica
Lugar: Potrero de los Funes. San Luis
Fecha: 8 al 11 de noviembre de 2017

Presentación de Póster: “Evaluación de la disminución de la carga contaminante de la vinaza por adsorción sobre carbones activados”

Autores: Caputo, Maricel, Spaltro, Agustín, Furlong, Jorge J. Laurella, Sergio L.; Schiavoni, María de las Mercedes