



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN QUÍMICA

**MATERIALES ADSORBENTES FORMADOS A PARTIR DE BIOPOLÍMEROS,
NANOTUBOS DE CARBONO Y SÓLIDOS INORGÁNICOS. APLICACIÓN
ANALÍTICA EN MÉTODOS DE PRECONCENTRACIÓN Y REMOCIÓN DE
CONTAMINANTES.**

Angie Estefany Orduz Navas

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2024

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de química durante el período comprendido entre el mayo de 2018 y el mayo de 2024, bajo la dirección de la Doctora Graciela P. Zanini y bajo la codirección de la Doctora Carolina C. Acebal.



Angie E. Orduz Navas



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación
Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ~~2024~~ 2024 ,
mereciendo la calificación de 10 (DIEZ) SOBRESALIENTE .)

RESUMEN

El ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) y el paraquat (PQ) son herbicidas ampliamente utilizados en Argentina. Luego de cumplir su función, los excesos aplicados pueden migrar en el ambiente hacia cuerpos de aguas superficiales o subterráneas utilizadas como aguas de consumo. Este hecho hace indispensable la búsqueda tanto de herramientas para la remediación ambiental como estrategias de tratamiento de muestras para mejorar su extracción y cuantificación. Frente a estos desafíos, la adsorción emerge como una de las tecnologías más eficientes, económicas y viables para la retención de contaminantes disueltos en el agua. Sin embargo, la separación de los adsorbentes de la solución después de su utilización plantea una tarea difícil con las técnicas tradicionales de separación. En respuesta a esta problemática, han surgido como alternativa la encapsulación de sólidos adsorbentes, tales como sólidos carbonosos y sólidos inorgánicos, en matrices poliméricas como los hidrogeles de alginato. Este enfoque ha impulsado el desarrollo de adsorbentes que son eficientes, económicos, fáciles de manipular y versátiles.

En este trabajo de tesis se propone el uso de carbón activado proveniente de la cascara de maní (PSAC), nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC), la arcilla montmorillonita (MMT) y la encapsulación de estos sólidos en hidrogeles de alginato denominados “perlas”, como sólidos y materiales adsorbentes para la eliminación de los herbicidas 2,4-D y PQ en soluciones acuosas, así como para la aplicación de estos sólidos y materiales en procesos de extracción en fase sólida (SPE) con fines analíticos de extracción y cuantificación.

Se realizaron estudios de adsorción-desorción de 2,4-D en PSAC bajo diferentes condiciones de temperatura, pH y solventes orgánicos. De los resultados obtenidos se destaca una mayor afinidad y capacidad de adsorción a pH 3,0. Además, las cinéticas de desorción de 2,4-D mostraron una alta dependencia del pH y del solvente utilizado, lo que permitió identificar condiciones óptimas para su implementación en SPE.

Se exploró también el uso de materiales compuestos como alternativas sostenibles en procesos de SPE, encapsulando PSAC (A-CA) y NTC (A-NTC) en alginato para el estudio de adsorción-desorción de 2,4-D. Las cinéticas e isothermas de adsorción mostraron una mayor velocidad de adsorción del 2,4-D

en A-NTC, aunque la afinidad del 2,4-D fue mayor en las perlas A-CA. Columnas empacadas con A-CA y A-NTC para la extracción de 2,4-D demostraron una notable capacidad de reutilización, alcanzando hasta 64 y 48 ciclos, respectivamente. Estos resultados resaltan la estabilidad de las perlas, consolidándolas como materiales confiables para un uso prolongado en procesos de extracción.

Además, se estudió la capacidad de adsorción de PSAC y MMT encapsulados en perlas de alginato para la retención simultánea de 2,4-D y PQ. Se determinó que los sitios reactivos de los sólidos incorporados en las perlas permanecen expuestos y que cada sólido actúa de manera independiente, lo que permite una interacción efectiva con los contaminantes. Estos resultados muestran nuevas perspectivas para el diseño de materiales adaptados a las demandas específicas de cada contaminante y aplicados a sistemas de retención, extracción y cuantificación.

ABSTRACT

The herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and paraquat (PQ) are widely used in Argentina. After fulfilling their function, excess applications can migrate in the environment towards surface or groundwater bodies used as drinking water sources. This fact makes it essential to search for both environmental remediation tools and sample treatment strategies to enhance their extraction and quantification. Faced with these challenges, adsorption emerges as one of the most efficient, economical, and viable technologies for the retention of dissolved contaminants in water. However, separating the adsorbents from the solution after their use represents a difficult task with traditional separation techniques. In response to this issue, encapsulation of adsorbent solids, such as carbonaceous solids and inorganic solids, in polymeric matrices such as alginate hydrogels, has emerged as an alternative. This approach has driven the development of adsorbents that are efficient, economical, easy to handle, and versatile.

This thesis proposes the use of activated carbon from peanut shell (PSAC), multi-walled carbon nanotubes (NTC), montmorillonite clay (MMT), and the encapsulation of these solids in alginate hydrogels called “beads”, as solid and adsorbent materials for the removal of 2,4-D and PQ herbicides in aqueous solutions, as well as for the application of these solids and materials in solid-phase extraction (SPE) processes for analytical purposes of extraction and quantification.

Adsorption-desorption studies of 2,4-D on PSAC were conducted under different temperature, pH, and organic solvent conditions. The results showed a higher affinity and adsorption capacity at pH 3.0. In addition, the desorption kinetics of 2,4-D showed a high dependence on pH and the solvent used, allowing for the identification of optimal conditions for its implementation in SPE.

The use of composite materials as sustainable alternatives in SPE processes was also explored by encapsulating PSAC (A-CA) and NTC (A-NTC) in alginate for the study of 2,4-D adsorption-desorption. The kinetics and adsorption isotherms showed a higher adsorption rate of 2,4-D on A-NTC, although the affinity of 2,4-D was higher in A-CA beads. Columns packed with A-CA and A-NTC for 2,4-D extraction demonstrated a remarkable reusability, reaching up to

64 and 48 cycles, respectively. These results highlight the stability of the beads, consolidating them as reliable materials for prolonged use in extraction processes.

Furthermore, the adsorption capacity of PSAC and MMT encapsulated in alginate beads for the simultaneous retention of 2,4-D and PQ was studied. It was determined that the reactive sites of the solids incorporated in the beads remain exposed and that each solid acts independently, allowing for effective interaction with the contaminants. These results show new perspectives for the design of materials adapted to the specific demands of each contaminant and applied to retention, extraction and quantification systems.

A Dios

A mis padres

A mi Esposo

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios, ya que con Él todo lo puedo.

Quiero agradecer a mis Padres, Floralba Navas Estupiñan y Jairo Orduz Carvajal por el amor e incondicional apoyo en todos mis proyectos, son todo lo bueno que me puede pasar.

A mi esposo, Emiliano. Desde el día en que nos conocimos, y nos elegimos mutuamente has sido mi apoyo incondicional. Gracias por ser el motor que impulsa nuestros sueños y por hacer que cada día a tu lado sea una bendición. Te amo.

Quiero agradecer a mi directora, la Dra. Graciela Zanini, en quien encontré mucho más que una guía académica, encontré una amiga. Su apoyo y confianza en mí han impulsado muchos logros personales y académicos. Gracias por alentarme a ser fiel a mí misma en cada paso del camino.

A mi codirectora, la Dra. Carolina Acebal, quiero expresar mi más sincera gratitud por su paciencia inagotable, su disposición siempre amable y su impecable profesionalismo. A mis queridos compañeros de grupo de trabajo, especialmente a mis amigas Carolina, Virginia y Danielle, les agradezco por convertir este trayecto en una experiencia de crecimiento tanto profesional como personal. Agradezco también al Dr. Marcelo Avena por sus valiosos consejos académicos y su constante disposición para ayudar. Estoy profundamente agradecida por contar con el privilegio de trabajar junto a personas tan talentosas como ustedes.

Agradecer al Departamento de Química de la Universidad del Sur y al Instituto de Química del Sur por proveer por el espacio físico, académico y administrativo donde se desarrolló el trabajo de investigación, y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el aporte económico, mediante la beca doctoral, a lo largo de estos años.

INDICE

Capítulo 1: Introduccion General	1
1.1 Generalidades	2
1.2 Objetivo de la tesis	13
1.2.1 Objetivo General	13
1.2.2 Objetivos Específicos	13
1.3 Referencias	14
Capítulo 2: Materiales y Metodos	21
2.1 Reactivos	22
2.2 Herbicidas	22
2.2.1 Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético	22
2.2.2 Paraquat	23
2.3 Materiales	25
2.3.1 Sólidos utilizados	25
2.3.2 Materiales sintetizados	29
2.4 Técnicas de caracterización y cuantificación	33
2.4.1 Determinación de grupos funcionales superficiales de oxígeno	33
2.4.2 Movilidad electroforética (potencial zeta)	34
2.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	34
2.4.4 Adsorción/desorción de nitrógeno (N ₂) a 77 K	35
2.4.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	36
2.4.6 Microscopia Digital	37
2.4.7 Difracción de rayos X (DRX)	37
2.4.8 Espectrofotometría UV-VIS	38
2.4.9 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC)	38
2.5 Estudios de adsorción	39
2.5.1 Cinéticas de adsorción	39
2.5.2 Cinéticas de desorción	41
2.5.3 Isotermas de adsorción	42
2.5.4 Extracción y Retención	45

2.6 Referencias	50
Capítulo 3: Sólidos y materiales carbonosos: Adsorción y Aplicación en Extracción	53
3.1 Introducción	54
3.2 Carbón Activado proveniente de Cascara de Maní (PSAC)	55
3.2.1 Caracterización del PSAC	55
3.2.2 Estudios de adsorción/desorción en batch	60
3.2.3 Aplicación del PSAC en extracción	70
3.2.4 Conclusiones	72
3.3 Perlas con PSAC (A-CA), NTC y perlas con NTC (A-NTC)	74
3.3.1 Caracterización	74
3.3.2 Estudios de adsorción/desorción en “batch”	78
3.3.3 Estudios de preconcentración en columna	84
3.3.4 Conclusiones	88
3.4 Referencias	90
Capítulo 4: Perlas de Montmorillonita, Carbón activado y multicomponentes: Adsorción y Aplicación en columnas de Retención	95
4.1 Introducción	96
4.2 Perlas con PSAC (A-CA), perlas con MMT (A-MMT) y perlas multicomponente (ACM)	97
4.2.1 Caracterización	97
4.2.2 Estudios de adsorción en sistemas simples en batch	107
4.2.3 Estudios de adsorción en sistemas binarios en batch	112
4.2.4 Estudios de retención en columna	116
4.3 Conclusiones	119
4.4 Referencias	121
Capítulo 5: Conclusiones Finales	125
5.1 Conclusiones Finales	126

Capítulo 1

Introducción General

1.1 Generalidades

Los agroquímicos son compuestos químicos utilizados en agricultura para proteger y aumentar los rendimientos de los cultivos mediante la prevención y el control de plagas (Prasad, 2020; Sharma et al., 2019). Los agroquímicos más comunes incluyen herbicidas, fungicidas e insecticidas, siendo los herbicidas la mejor opción para controlar malezas y plantas indeseadas (Sparks and Lorsbach, 2017; Tudi et al., 2021). Según el informe más reciente de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), el consumo global de agroquímicos ha experimentado un notable aumento. Mientras que el consumo de otros tipos de agroquímicos, como fertilizantes, bactericidas y desinfectantes, se mantuvo por debajo del millón de toneladas, el consumo de herbicidas alcanzó la cifra alarmante de 1,7 millones de toneladas (FAO, 2022). Este aumento a nivel mundial también tuvo un impacto significativo a nivel país, ya que Argentina se posicionó como el tercer país con mayor consumo de agroquímicos, después de Estados Unidos y Brasil. En Argentina, se reportó un consumo de 241 kilotoneladas de productos fitosanitarios, equivalente a un valor per cápita de USD 2,920 millones, del cual el 76% provino únicamente del consumo de herbicidas.

Este alto consumo de productos fitosanitarios plantea preocupaciones sobre su impacto en el ambiente, ya que se tiene conocimiento que del total de herbicida aplicado en los cultivos, un porcentaje cumple su función, mientras que el restante permanece en el ambiente interactuando con los componentes del suelo. Esta situación facilita su movilidad hacia aguas subterráneas, y a través de la escorrentía pueden terminar contaminando cuerpos de agua naturales como lagos y ríos (Ferreira Mendes et al., 2023). La continua detección de herbicidas en diferentes cuerpos de agua a escala global respalda esta preocupación (Akash et al., 2022; Saleh et al., 2020), evidenciándose también en Argentina, donde se ha detectado la presencia de herbicidas como glifosato, 2,4-D y atrazina por encima del límite máximo permitido en aguas cercanas a campos de cultivo en varias regiones del país (Mac Loughlin et al., 2022; Peluso et al., 2023a).

Dentro de los herbicidas existentes, el paraquat (PQ) y el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) han sido ampliamente utilizados. El PQ se clasifica como un herbicida no selectivo, utilizado para controlar todo tipo de malezas (Bromilow, 2004), mientras que el 2,4-D es un herbicida selectivo formulado para matar solo las malezas de hoja ancha (Song, 2014). El PQ, tiene una alta solubilidad en agua y un alto coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}) con un valor entre 15000 y 100000, indicando una movilidad limitada en el suelo (Van Gelderen et al., 2023). Sin embargo, la movilización de pesticidas como el PQ no solo depende de sus propiedades fisicoquímicas, sino también de otros factores como, las características del suelo y los patrones de lluvia y sequía (Veríssimo et al., 2018). Por lo tanto, la persistencia del PQ en el ambiente puede variar según las condiciones en las que se aplique el herbicida, encontrándose tanto en sedimentos como en aguas superficiales (Fu et al., 2022; Gonzalez-Sanchez et al., 2015; Martínez Vidal et al., 2004).

Un estudio reciente realizado por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible reporta que, en la liberación no controlada desde la cadena productiva, “no se han encontrado a la fecha registros de niveles detectables de Paraquat en Argentina” (Van Gelderen et al., 2023). Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta información sugiere que los niveles detectados podrían estar dentro de los límites máximos permitidos por las regulaciones vigentes. Esto no implica necesariamente su ausencia en el ambiente. La discrepancia entre los niveles de detección y la presencia real en solución acuosa del PQ subraya la necesidad de un continuo monitoreo, ya que niveles altos de PQ en el suelo también podrían conducir a la contaminación del agua y tener efectos a largo plazo en diferentes cuerpos de agua.

El herbicida 2,4-D se utiliza ampliamente en áreas agrícolas, industriales y urbanas (Song, 2014). Este compuesto tiene un K_{oc} entre 20 y 150, lo que indica una baja tendencia a ser adsorbido por la materia orgánica presente en el suelo (Aparicio et al., 2015; Buerge et al., 2020). Estudios realizados en aguas dulces de la ciudad de Sao Paulo, Brasil, han detectado y cuantificado concentraciones de 2,4-D superiores a los criterios nacionales e internacionales de protección de la vida acuática (Albuquerque et al., 2016). Además, investigaciones recientes en Argentina han informado la presencia de 2,4-D en aguas superficiales de

áreas agrícolas en la Pampa (San Juan et al., 2023) y en aguas superficiales de 7 arroyos localizados en el partido de Tandil, Buenos Aires (Banda Noriega et al., 2018). A pesar de la resolución emitida por el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (Resolución SENASA N° 466/2019) que prohíbe el uso de 2,4-D en formulaciones de ésteres butílicos e isobutílicos, aún se detectan otras formulaciones de este compuesto. Esto evidencia que la prohibición de ciertas formulaciones fitosanitarias no es suficiente para reducir o controlar su presencia en el ambiente.

Por ello, tanto la determinación de herbicidas presentes en matrices ambientales como el desarrollo de estrategias para su eliminación es de gran importancia. En cuanto a la cuantificación de estos compuestos, el desarrollo de instrumentos que proporcionan medidas más precisas y fiables, con una relación señal/ruido mayor, representa un gran avance en este campo. Sin embargo, sigue siendo indispensable una preparación apropiada de la muestra para adecuarla al análisis correspondiente y alcanzar límites de cuantificación cada vez más bajos. Para lograr esto, es necesario realizar un tratamiento de muestra que permita concentrar y extraer los contaminantes presentes en niveles traza, como es el caso de los herbicidas. Las técnicas de extracción basadas en el uso de adsorbentes son ampliamente utilizadas para este propósito.

A la presencia de herbicidas en cuerpos de aguas naturales y aguas residuales se suma una preocupación adicional, debido a la posibilidad de accidentes ocurridos en el entorno cotidiano producidos por derrames, o también durante el proceso de fabricación y almacenamiento. Ejemplo de esto es la explosión producida el 10 de marzo del 2024 en la empresa Atanor, donde se almacenaba atrazina y 2,4-D, generando una nube tóxica que contaminó la ciudad de San Nicolás, Argentina y probablemente haya dado lugar a derrames (La Nacion, 2024). Este incidente no es un caso aislado, ya que en el pasado se han registrado accidentes similares en lugares de almacenamiento de productos fitosanitarios, ocasionando derrames y daños ambientales significativos. Por ejemplo en el año 2016, en la provincia de La Pampa, se produjo la muerte de aproximadamente 200 bovinos por consumo de aguas contaminadas con PQ provocadas por un derrame accidental (Agrofy News, 2016; Tierra Viva, 2023). En este contexto, es crucial fomentar la investigación de métodos de remoción y

el desarrollo de materiales que puedan adaptarse a las circunstancias específicas de cada incidente o situación. Estos materiales pueden proporcionar una respuesta efectiva y oportuna, contribuyendo a mitigar los impactos ante la contaminación de cuerpos de agua y ofreciendo soluciones concretas ante posibles accidentes. Estos materiales pueden desempeñar un papel crucial al adsorber y retener los contaminantes, evitando así su propagación y minimizando los daños asociados.

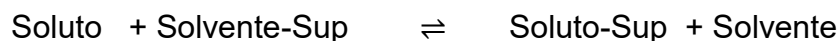
Actualmente, existen diferentes métodos para eliminar herbicidas de aguas contaminadas, entre ellos se encuentran los procesos de oxidación avanzada, degradación, adsorción, coagulación, entre otros (Ahmad et al., 2010; Jatoi et al., 2021; Saleh et al., 2020). De estos métodos, la adsorción se destaca por su accesibilidad en términos de costos. Además, su flexibilidad y sencillez de diseño la hacen adecuada para una amplia gama de aplicaciones. La facilidad de operación es otro aspecto relevante, ya que los sistemas de adsorción no suelen requerir equipos complejos para su funcionamiento (El Messaoudi et al., 2024). Asimismo, la adsorción genera mínimos subproductos nocivos durante el proceso de eliminación de contaminantes, lo que la convierte en una opción más amigable con el ambiente (Nageeb, 2013; Rathi Senthil and Senthil Kumar, 2021).

En el ámbito científico y tecnológico, la adsorción en medios acuosos representa un fenómeno de gran importancia, caracterizado por la concentración de uno o más componentes de una solución sobre la superficie de un sólido. El sólido donde ocurre la adsorción se denomina adsorbente y la sustancia adsorbida sobre dicho sólido se denomina adsorbato. En solución acuosa, las moléculas de agua interactúan también con la superficie del sólido, por lo que la adsorción de las moléculas del soluto es en realidad un proceso de intercambio entre el solvente y el soluto. Durante este proceso, las moléculas del soluto interactúan con la superficie del sólido hasta que se establece un equilibrio entre la cantidad de adsorbato adsorbido y la cantidad de soluto en la solución, fenómeno conocido como equilibrio de adsorción (Molina, 2016; Sposito, 2004). En este proceso las fuerzas de atracción entre las moléculas presentes en la solución acuosa y la superficie del sólido o adsorbente juega un rol preponderante (Stumm, 1992).



Figura 1.1. Esquema del proceso de adsorción en solución.

El equilibrio de adsorción en la superficie del sólido (Sup) correspondiente a la figura 1.1. la cual muestra esquemáticamente el proceso de adsorción y puede escribirse como:



La adsorción es un proceso complejo que puede describirse a través de cinéticas e isothermas de adsorción. La cinética de adsorción se centra en el estudio de la velocidad a la cual las moléculas o iones son retenidos o adsorbidos en la superficie del adsorbente (Sparks et al., 2024). Estudiar la variación de la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente a lo largo del tiempo es fundamental para comprender la rapidez con la que se alcanza el equilibrio de adsorción. Además, el seguimiento de esta variación mediante técnicas experimentales como espectroscopía infrarroja, permite determinar en algunos casos el mecanismo por el cual ocurre el proceso (Waiman et al., 2013). Incluso esos mecanismos pueden ser evaluados con diferentes modelos teóricos (Sparks, 1989). Por otro lado, las isothermas de adsorción describen la relación en equilibrio entre la concentración del soluto en la solución y la cantidad de adsorbato unido a la superficie del adsorbente a temperatura constante (Sparks et al., 2024). Estas isothermas describen el comportamiento macroscópico de la adsorción y son importantes para comprender la capacidad de adsorción de la superficie del sólido y su afinidad por el adsorbato en diferentes condiciones de concentración. Además, mediante experimentos adicionales, es posible conocer

los diferentes factores que modifican el equilibrio de adsorción (Ilari et al., 2021). Para las isothermas de adsorción, también hay modelos empíricos y teóricos, como Freundlich, Langmuir, Temkin, etc., con los cuales es posible analizar y comprender algunos de los resultados experimentales obtenidos (Sparks, 2003).

De esta manera, tanto las cinéticas como las isothermas de adsorción son esenciales para el diseño y la optimización de procesos de adsorción en una amplia gama de aplicaciones, incluida la purificación del agua, la separación de compuestos en una mezcla, la optimización de métodos analíticos y la remediación ambiental (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Tanto si se utiliza como método de separación y purificación con fines analíticos, como si se emplea para la retención de contaminantes con fines de remediación, la adsorción requiere constantemente el desarrollo y estudio de sólidos y materiales con características específicas para ser utilizados como adsorbentes.

Es crucial reconocer que no todos los sólidos tienen la misma capacidad para adsorber todos los contaminantes de una solución acuosa. De hecho, la elección del adsorbente adecuado depende de varios factores, como la naturaleza química y física del adsorbato, las propiedades del adsorbente y las condiciones específicas de adsorción (Sparks, 2003). Dentro de las características de los adsorbentes comúnmente utilizados podemos encontrar grandes áreas superficiales, alta selectividad, bajo costo, etc. La mayoría de estos materiales se sintetizan utilizando diferentes tipos de sólidos adsorbentes combinados con tensoactivos, polímeros o biopolímeros con el fin de modificar sus características superficiales, hacerlos más versátiles o mejorar su manipulación (Jia et al., 2023; Platnieks et al., 2023; Ptaszkowska-Koniarz et al., 2017). Diferentes sólidos con diferentes características se han implementado para la adsorción de contaminantes, estos sólidos varían desde materiales carbonosos, como el carbón activado, carbones mesoporosos, nanotubos de carbono, grafeno, etc., (Gu et al., 2024; Milanetti et al., 2019; Queiroz et al., 2020; Speltini et al., 2016), hasta sólidos inorgánicos como lo son los óxidos de hierro, óxidos de aluminio o arcillas (Ilari et al., 2021; Yaghmaeiyan et al., 2022).

Los carbones activados (CA) han demostrado una alta eficiencia en la adsorción, particularmente en la remediación ambiental. Se destacan por su capacidad para

eliminar colorantes y compuestos orgánicos, así como para retener contaminantes emergentes como ibuprofeno, acetaminofén y diclofenac, tanto en experimentos en batch como en columnas (Ait Ahsaine et al., 2018; Akawa et al., 2021; Anfar et al., 2020). Además, el CA ha sido ampliamente estudiado y aplicado en la adsorción de una extensa gama de herbicidas, tales como 2,4-D, metazaclo, glifosato, etc., gracias a su capacidad de adsorción y a su amplia disponibilidad (Cosgrove et al., 2022; Ilavský et al., 2021; Orduz et al., 2021). Es importante señalar que las fuentes de CA son abundantes en la naturaleza y ofrecen una solución valiosa para la remediación y adsorción de contaminantes ambientales, como lo son los pesticidas. Esta diversidad de fuentes de materias primas no solo asegura la disponibilidad y accesibilidad del CA, sino que también da un valor agregado a los residuos específicos de diferentes áreas geográficas. Por ejemplo, en lugares con una industria forestal desarrollada, la conversión de residuos de madera en carbón activado puede ser una práctica rentable y sostenible (Lazarotto et al., 2021; Madhusa et al., 2023). En Argentina, donde la producción agrícola es significativa, los residuos de la cosecha, como la cáscara de maní o la paja de trigo, pueden ser utilizados para la producción de CA (Elanthamilan et al., 2021; Torres-Lara et al., 2023). Esta adaptación localizada del proceso no solo aprovecha los recursos disponibles, sino que también aborda problemas de gestión de residuos específicos de cada región, contribuyendo así al desarrollo económico y ambiental a nivel local y global.

Otro sólido carbonoso que se destaca como adsorbente son los nanotubos de carbono (NTC), los cuales exhiben una notable capacidad de adsorción. Esta característica los posiciona como una opción prometedora en aplicaciones para la purificación de agua y la eliminación de contaminantes. Además, su versatilidad y propiedades únicas de conductividad y resistencia mecánica, los convierten en un material de gran interés en la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías en diversos campos (Rivas-Sanchez et al., 2022). Los NTC también han sido implementados con éxito en la adsorción de metales pesados y una gran variedad de herbicidas, demostrando su eficacia en la remoción de diferentes tipos de contaminantes del agua (Davoud et al., 2021; Silva et al., 2023; Wang et al., 2018).

Dentro de los sólidos inorgánicos utilizados como adsorbentes, la arcilla del tipo montmorillonita (MMT) destaca por su abundancia en la naturaleza, encontrándose en grandes reservas en varias partes del mundo, incluyendo la Patagonia Argentina (Lombardi et al., 2002; Yaghmaeiyan et al., 2022). La capacidad de adsorción de la MMT está principalmente orientada hacia sustancias catiónicas debido a sus características estructurales, como su carga estructural negativa, la cual, es compensada por la presencia de cationes inorgánicos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} en los espacios interlaminares (Ciftci, 2021). Esta capacidad para retener contaminantes catiónicos, la convierte en un material de gran interés en el ámbito de la remediación ambiental. Destacándose su amplia utilización en la adsorción de pesticidas catiónicos como el PQ, diquat, cloruro de benzalconio, entre otros (Ilari et al., 2021; Sanchez-Martin et al., 2006; Silva do Nascimento et al., 2022). Además, su disponibilidad y bajo costo la hacen aún más atractiva para su aplicación en la purificación de aguas contaminadas.

Los sólidos mencionados anteriormente, con sus características y propiedades destacadas, han sido ampliamente explorados en la literatura para la adsorción de pesticidas (Bose et al., 2023; Ighalo et al., 2021). Sin embargo, la aplicación práctica de estos sólidos en procesos de remediación del agua o sitios contaminados se ve obstaculizada por la dificultad de separarlos de las soluciones acuosas. Dado que estos sólidos suelen estar suspendidos en el agua después del proceso de adsorción, es necesario implementar técnicas como la centrifugación o la filtración, para su extracción de la suspensión. Estos procesos adicionales hacen que la aplicación de los sólidos sea menos atractiva desde un punto de vista económico y práctico. Para abordar esta dificultad, en los últimos años, se ha observado un creciente interés en incorporar estos sólidos adsorbentes en materiales que forman redes tridimensionales. Así, el desarrollo de materiales formados por biopolímeros, sólidos carbonosos y sólidos inorgánicos ha cobrado relevancia para sintetizar composites más versátiles y fáciles de manipular. Los hidrogeles de polímeros, estructuras tridimensionales entrecruzadas, son ampliamente utilizados en la síntesis de materiales. El alginato destaca entre estos polímeros debido a su biocompatibilidad, funcionalidad estructural y capacidad regenerativa. Este

polímero tiene la capacidad de formar geles en presencia de cationes divalentes, lo que permite la síntesis de materiales con diversas formas que incluyen diferentes tipos de sólidos en su red (Bazán et al., 2023; Radoor et al., 2024). Si bien hay información del uso de este tipo de materiales en estudios de eliminación de contaminantes (Olatunji, 2016), hay poca información de su aplicación en métodos analíticos de extracción.

Estudiar, identificar y comprender las interacciones entre los adsorbatos y los adsorbentes, es fundamental al momento de definir la síntesis de composites eficientes para la extracción y/o la retención de contaminantes. Desde el punto de vista analítico, este conocimiento es importante para mejorar y optimizar el tratamiento de muestras, especialmente en la extracción y cuantificación de contaminantes. Una de las técnicas más utilizadas y efectivas que se implementa frecuentemente es la extracción en fase sólida (SPE por sus siglas en inglés). Esta técnica, a diferencia de la extracción líquido-líquido, no requiere separación de fases y presenta un menor consumo de solventes. Además, posee una gran capacidad de automatización a través de procedimientos de extracción sencillos, y relativamente rápidos. También, existe una gran cantidad de adsorbentes comerciales, lo que le otorga una excelente versatilidad (Colin F. Poole, 2020).

La SPE es una técnica analítica utilizada para el tratamiento y extracción de compuestos en una muestra. Esta técnica permite aislar y, en ocasiones, aumentar la concentración de los compuestos de interés con el fin de ser cuantificados. A este proceso se lo denomina preconcentración. La SPE implica el uso de un adsorbente sólido, normalmente empaquetado en un cartucho o en una columna, para retener el compuesto de interés mientras se eliminan los componentes no deseados de la muestra (Kaykhaili and Hashemi, 2022). Los objetivos primarios son la preconcentración de compuestos, la eliminación de impurezas y la reconstitución de los compuestos en solventes pertinentes, ya sea transfiriéndolos desde una fase acuosa a una orgánica, o viceversa (Płotkawyłka and Szczepan, 2016).

Los métodos de SPE son fácilmente automatizables y pueden integrarse de manera eficiente a técnicas de análisis en flujo, como por ejemplo Análisis por Inyección en Flujo (FIA, por sus siglas en inglés). Esta combinación posibilita la

extracción del compuesto de interés empleando volúmenes reducidos de solventes y facilita el procedimiento de extracción y la manipulación de muestras y reactivos, lo que aumenta la eficiencia del proceso analítico (Samadifar et al., 2023). Además, la automatización de los métodos de SPE garantiza una mayor precisión y reproducibilidad en los análisis, al tiempo que reduce la intervención humana y los tiempos de procesamiento. Esta sinergia entre la técnica SPE y la automatización contribuye significativamente a la optimización de los procesos analíticos en diversas áreas como la química ambiental, farmacéutica, clínica e industrial (Aguinaga Martínez et al., 2020; Setayeshfar et al., 2022).

Existen diferentes adsorbentes con diversas características que han sido implementados en el desarrollo de métodos de SPE en sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA) para su aplicación en SPE (Aguinaga Martínez et al., 2020; Dias et al., 2023). Sin embargo, la selección del adsorbente adecuado para una aplicación específica puede resultar crucial para lograr una extracción eficiente y selectiva de los compuestos de interés. Además, factores como la naturaleza química de los adsorbatos, las condiciones de extracción y las propiedades y características del adsorbente deben considerarse cuidadosamente para garantizar resultados precisos y reproducibles (Płotka-Wasyłka et al., 2023). Es importante realizar estudios de optimización para determinar el adsorbente más adecuado y las condiciones apropiadas de extracción en cada caso particular (Płotka-Wasyłka et al., 2023).

En este trabajo de tesis, se utilizaron sólidos carbonosos como el CA, obtenido a partir de residuos agrícolas de cáscara de maní (PSAC), y los NTC, sólidos inorgánicos como la arcilla MMT y materiales sintetizados encapsulando los sólidos mencionados en redes tridimensionales del hidrogel formado por el biopolímero alginato en soluciones de iones calcio. Se estudió la cinética de adsorción-desorción y las isothermas de adsorción de los herbicidas 2,4-D y PQ sobre estos sólidos y materiales, con el fin de averiguar la afinidad de estos herbicidas por las superficies, los factores que modifican la velocidad de adsorción, las posibles interacciones presentes y los factores que modifican la interacción.

Por otro lado, mientras que numerosos trabajos informan sobre la incorporación de adsorbentes sólidos en hidrogeles formados por biopolímeros de alginato estudiando su eficiencia en la adsorción de contaminantes, el impacto del biopolímero en la capacidad de adsorción del sólido dentro del hidrogel no ha sido suficientemente explorado. La información sobre el comportamiento de los sitios superficiales del sólido dentro del material es limitada, siendo que estos datos también son relevantes para evaluar si el biopolímero modifica la afinidad de los adsorbentes por los contaminantes. Además, la mayoría de las investigaciones en el campo de la adsorción de varios herbicidas en la misma solución acuosa, se han centrado en estudios de adsorción competitiva en la misma superficie sólida (Noufel et al., 2020; Shi et al., 2022; Thamer et al., 2023). Poca atención se ha prestado al comportamiento de varios adsorbentes que reaccionan de manera sinérgica para adsorber diferentes contaminantes sin un proceso de adsorción competitiva.

A partir de estos estudios y el conocimiento adquirido, es posible la incorporación de estos materiales para aplicaciones analíticas, como la extracción de 2,4-D a través de un sistema simple de análisis por inyección en flujo (FIA) diseñado para implementar la técnica de extracción en fase sólida (SPE) de forma automatizada. Estos materiales también se utilizaron para la retención de 2,4-D y PQ de forma simultánea y en columna, con fines de remoción.

1.2 Objetivo de la tesis

1.2.1 Objetivo General

El objetivo de esta tesis es estudiar la adsorción de pesticidas de uso masivo en materiales compuestos por biopolímeros, sólidos inorgánicos y solidos carbonosos capaces de retener contaminantes en medio acuoso para aplicaciones analíticas y ambientales.

Para que el objetivo general sea alcanzado, se plantean los siguientes objetivos específicos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar materiales compuestos por sólidos como: arcilla del tipo montmorillonita, carbón activado, nanotubos de carbono y biopolímeros del tipo de los polisacáridos como el alginato.
- Estudiar la adsorción del ácido 2,4-diclorofenoxiacetico y paraquat sobre dichos materiales.
- Aplicar los sólidos sintetizados para mejorar y facilitar el procedimiento de extracción de 2,4-D para su posterior cuantificación
- Aplicar los materiales obtenidos para remoción de contaminantes en medios acuosos

Para una mejor lectura de esta tesis, se ha organizado la misma de la siguiente manera: en el capítulo 2, se encuentran detallados todos los materiales utilizados, los parámetros fijados en cada técnica de caracterización y el procedimiento de síntesis de los materiales, estudios de adsorción en “batch” y estudios de extracción y retención en sistemas en flujo. En los capítulos 3 y 4 se presentan los resultados y discusión de los estudios realizados utilizando los diferentes sólidos y materiales sintetizados. Por último, el capítulo 5 contiene las conclusiones finales de la tesis.

1.3 Referencias

- Agrofy News, 2016. Doscientas vacas murieron por tomar agua contaminada. Recuperado de: <https://news.agrofy.com.ar/noticia/162202/mas-200-vacas-murieron-intoxicadas> (acceso 22.04.24).
- Aguinaga Martínez, M. V., Llamas, N.E., Ávila Orozco, F.D., Domini, C.E., Acebal, C.C., 2020. Oxidized carbon nanotubes as sorbent for miniaturized solid-phase extraction of progestins from environmental water samples prior to their determination by HPLC-UV. *Microchim. Acta* 187. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-4116-z>
- Ahmad, T., Rafatullah, M., Ghazali, A., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Removal of pesticides from water and wastewater by different adsorbents: A review. *J. Environ. Sci. Heal. - Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 28, 231–271. <https://doi.org/10.1080/10590501.2010.525782>
- Ait Ahsaine, H., Zbair, M., Anfar, Z., Naciri, Y., El haouti, R., El Alem, N., Ezahri, M., 2018. Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Mater. Today Chem.* 8, 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.004>
- Akash, S., Sivaprakash, B., Rajamohan, N., Pandiyan, C.M., Vo, D.V.N., 2022. Pesticide pollutants in the environment – A critical review on remediation techniques, mechanism and toxicological impact. *Chemosphere* 301, 134754. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134754>
- Akawa, M.N., Dimpe, K.M., Nomngongo, P.N., 2021. Ultrasonic assisted magnetic solid phase extraction based on the use of magnetic waste-tyre derived activated carbon modified with methyltriethylammonium chloride adsorbent for the preconcentration and analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewater. *Arab. J. Chem.* 14, 103329. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103329>
- Albuquerque, A.F., Ribeiro, J.S., Kummrow, F., Nogueira, A.J.A., Montagner, C.C., Umbuzeiro, G.A., 2016. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environ. Sci. Process. Impacts* 18, 779–787. <https://doi.org/10.1039/C6EM00268D>
- Anfar, Z., Ait Ahsaine, H., Zbair, M., Amedlous, A., Ait El Fakir, A., Jada, A., El Alem, N., 2020. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 50, 1043–1084. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1642835>
- Aparicio, V., De Gerónimo, E., Hernández Guijarro, K., Pérez, D., Portocarrero, R., Vidal, C., 2015. Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente., Primera ed. ed. (INTA), Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
- Banda Noriega, R., Ruiz de Galarreta, A., Barranquero, R.S., Saraceno, D., Irastorza, M.T., Cifuentes, M., Cisneros Basualdo, N.E., Díaz, A., Donalisio, R., Galecio, M.F., Landa, R., Quiroga, M., Rodríguez, C.I., Sosa, B., Tabera, A., 2018. Evaluación de agroquímicos en arroyos y agua subterránea del partido de Tandil considerando características hidrogeológicas y uso del suelo., *El Agua Subterránea: Recurso Sin Fronteras: Química, Calidad y Contaminación Del Agua*. pp. 103–110.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E., 2017. Adsorption processes for water treatment and purification, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Bose, S., Senthil Kumar, P., Rangasamy, G., Prasannamedha, G., Kanmani, S., 2023. A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides. *Chemosphere* 313, 137481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137481>

Bromilow, R.H., 2004. Paraquat and sustainable agriculture. *Pest Manag. Sci.* 60, 340–349. <https://doi.org/10.1002/ps.823>

Buerge, I.J., Pavlova, P., Hanke, I., Bächli, A., Poiger, T., 2020. Degradation and sorption of the herbicides 2,4-D and quizalofop-P-ethyl and their metabolites in soils from railway tracks. *Environ. Sci. Eur.* 32, 150. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00422-6>

Ciftci, H., 2021. An Introduction to Montmorillonite Purification, in: *Montmorillonite Clay*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98188>

Colin F. Poole, 2020. *Solid-Phase Extraction*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00617-9>

Cosgrove, S., Jefferson, B., Jarvis, P., 2022. Application of activated carbon fabric for the removal of a recalcitrant pesticide from agricultural run-off. *Sci. Total Environ.* 815, 152626. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152626>

Davoud, S., Hossein, G., Sharafi, K., Kamani, H., 2021. Adsorption of 4-Nitrophenol on calcium alginate-multiwall carbon nanotube beads: Modeling, kinetics, equilibriums and reusability studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 185, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.081>

Dias, F. de S., Meira, L.A., Carneiro, C.N., dos Santos, L.F.M., Guimarães, L.B., Coelho, N.M.M., Coelho, L.M., Alves, V.N., 2023. Lignocellulosic materials as adsorbents in solid phase extraction for trace elements preconcentration. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 158. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116891>

El Messaoudi, N., Franco, D.S.P., Gubernat, S., Georgin, J., Şenol, Z.M., Ciğeroğlu, Z., Allouss, D., El Hajam, M., 2024. Advances and future perspectives of water defluoridation by adsorption technology: A review. *Environ. Res.* 252, 118857. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118857>

Elanthamilan, E., Catherin Meena, B., Renuka, N., Santhiya, M., George, J., Kanimozhi, E.P., Christy Ezhilarasi, J., Princy Merlin, J., 2021. Walnut shell derived mesoporous activated carbon for high performance electrical double layer capacitors. *J. Electroanal. Chem.* 901. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115762>

FAO. 2022. Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators – Global, regional and country trends, 1990–2020. *FAOSTAT Analytical Briefs*, no. 46. Rome. <https://doi.org/10.4060/cc0918en>

Ferreira Mendes, K., Nogueira de Sousa, R., da Costa Lima, A., Antônio Godoi Junior, M., 2023. Understanding the Environmental Behavior of Herbicides: A Systematic Review of Practical Insights, in: *Pesticides - Agronomic Application and Environmental Impact*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1002280>

Fu, G., Duan, Y., Yi, W., Zhang, S., Liang, W., Li, H., Yan, H., Wu, B., Fu, S., Zhang, J., Zhang, G., Wang, G., Liu, Y., Xu, S., 2022. A rapid and reliable immunochromatographic strip for detecting paraquat poisoning in domestic water and real human samples. *Environ. Pollut.* 315, 120324. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120324>

Gonzalez-Sanchez, E.J., Veroz-Gonzalez, O., Blanco-Roldan, G.L., Marquez-Garcia, F., Carbonell-Bojollo, R., 2015. A renewed view of conservation agriculture and its evolution over the last decade in Spain. *Soil Tillage Res.* 146, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.10.016>

Gu, Y., Yang, Z., Zhou, J., Fang, Q., Tan, X., Long, Q., 2024. Graphene/LDHs hybrid composites synthesis and application in environmental protection. *Sep. Purif. Technol.* 328, 125042. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125042>

Ighalo, J.O., Adeniyi, A.G., Adelodun, A.A., 2021. Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: Performance evaluation via physical attributes. *J. Ind. Eng. Chem.* 93, 117–137. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.10.011>

Ilari, R., Etcheverry, M., Waiman, C. V., Zanini, G.P., 2021. A simple cation exchange model to assess the competitive adsorption between the herbicide paraquat and the biocide benzalkonium chloride on montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 611, 125797. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125797>

Ilavský, J., Barloková, D., Marton, M., 2021. Removal of selected pesticides from water using granular activated carbon. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 900, 012011. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/900/1/012011>

Jatoi, A.S., Hashmi, Z., Adriyani, R., Yuniarto, A., Mazari, S.A., Akhter, F., Mubarak, N.M., 2021. Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques - A comprehensive review. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105571. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105571>

Jia, H., Wei, X., Sun, Y., Xu, M., Li, C., Cao, W., Wang, X., Lv, K., Liu, D., Huang, P., 2023. Effects of surfactant with different injection times on asphaltene adsorption behaviors on the kaolinite surfaces: A molecular simulation study. *Appl. Surf. Sci.* 639, 158167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158167>

Kaykhaili, M., Hashemi, S.H., 2022. Miniaturized solid phase extraction, in: *Emerging Freshwater Pollutants*. Elsevier, pp. 49–61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822850-0.00010-7>

La Nación, 2024. Preocupación en San Nicolás: explotó un reactor de una empresa de agroquímicos. Recuperado de: <https://www.lanacion.com.ar/sociedad/preocupacion-en-san-nicolas-exploto-un-reactor-de-una-empresa-de-agroquimicos-nid20032024/> (acceso: 23.04.2024)

Lazarotto, J.S., da Boit Martinello, K., Georgin, J., Franco, D.S.P., Netto, M.S., Picilli, D.G.A., Silva, L.F.O., Lima, E.C., Dotto, G.L., 2021. Preparation of activated carbon from the residues of the mushroom (*Agaricus bisporus*) production chain for the adsorption of the 2,4-dichlorophenoxyacetic herbicide. *J. Environ. Chem. Eng.* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106843>

Lombardi, B., Baschini, M., Torres Sánchez, R.M., 2002. Characterization of montmorillonites from bentonite deposits of North Patagonia, Argentina: Physicochemical and structural parameter correlation. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 87–99.

Mac Loughlin, T.M., Peluso, M.L., Marino, D.J.G., 2022. Evaluation of pesticide pollution in the Gualeguay Basin: An extensive agriculture area in Argentina. *Sci. Total Environ.* 851. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158142>

Madhusa, C., Jayasundara, T., Munaweera, I., Perera, C., Wijesinghe, G., Weerasekera, M., Sandaruwan, C., Meiyazhagan, A., Robles Hernandez, F.C., Ajayan, P.M., Kottegoda, N., 2023. Synthesis and structural characterization of copper nanoparticles doped activated carbon derived from coconut coir for drinking water purification. *Mater. Today Chem.* 27, 101312. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101312>

Martínez Vidal, J.L., Belmonte Vega, A., Sánchez López, F.J., Garrido Frenich, A., 2004. Application of internal quality control to the analysis of quaternary ammonium compounds in surface and groundwater from Andalusia (Spain) by liquid chromatography with mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1050, 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.023>

Milanetti, E., Carlucci, G., Olimpieri, P.P., Palumbo, P., Carlucci, M., Ferrone, V., 2019. Correlation analysis based on the hydropathy properties of non-steroidal anti-inflammatory drugs in solid-phase extraction (SPE) and reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) with photodiode array detection and their applications to biological samples. *J. Chromatogr. A* 1605, 360351. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.07.005>

Molina, F. V., 2016. Soil Colloids Properties, and ion Binding, Soil Colloids. CRC Press Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/b15349>

Nageeb, M., 2013. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater, in: Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/54048>

Noufel, K., Djebri, N., Boukhalfa, N., Boutahala, M., Dakhouche, A., 2020. Removal of bisphenol A and trichlorophenol from aqueous solutions by adsorption with organically modified bentonite, activated carbon composites: A comparative study in single and binary systems. *Groundw. Sustain. Dev.* 11, 100477. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100477>

Olatunji, O., 2016. Natural Polymers Industry Techniques and Applications. Springer International Publishing, Akoka, Lagos. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26414-1>

Orduz, A.E., Acebal, C., Zanini, G., 2021. Journal of Environmental Chemical Engineering Activated carbon from peanut shells: 2,4-D desorption kinetics study for application as a green material for analytical purposes. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 104601. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104601>

Peluso, J., Chehda, A.M., Olivelli, M.S., Ivanic, F.M., Pérez Coll, C.S., Gonzalez, F., Valenzuela, L., Rojas, D., Cristos, D., Butler, M., Candal, R.J., Aronzon, C.M., 2023. Metals, pesticides, and emerging contaminants on water bodies from agricultural areas and the effects on a native amphibian. *Environ. Res.* 226. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115692>

Platnieks, O., Beluns, S., Briede, S., Jurinovs, M., Gaidukovs, S., 2023. Cellulose synergetic interactions with biopolymers: Functionalization for sustainable and green material design. *Ind. Crops Prod.* 204, 117310. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117310>

Płotka-Wasyłka, J., Jatkowska, N., Paszkiewicz, M., Caban, M., Fares, M.Y., Dogan, A., Garrigues, S., Manousi, N., Kalogiouri, N., Nowak, P.M., Samanidou, V.F., de la Guardia, M., 2023. Miniaturized solid phase extraction techniques for different kind of pollutants analysis: State of the art and future perspectives – PART 2. *TrAC Trends Anal. Chem.* 165, 117140. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117140>

Płotka-wasyłka, J., Szczepan, N., 2016. Trends in Analytical Chemistry Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media 77, 23–43. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.010>

Prasad, M.N.V., 2020. Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-02947-3>

Ptaszkowska-Koniarz, M., Goscińska, J., Pietrzak, R., 2017. Adsorption of dyes on the surface of polymer nanocomposites modified with methylamine and copper (II) chloride. *J. Colloid Interface Sci.* 504, 549–560. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.008>

Queiroz, L.S., de Souza, L.K.C., Thomaz, K.T.C., Leite Lima, E.T., da Rocha Filho, G.N., do Nascimento, L.A.S., de Oliveira Pires, L.H., Faial, K. do C.F., da Costa, C.E.F., 2020. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed):

Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *J. Environ. Manage.* 270. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>

Rathi Senthil, B., Senthil Kumar, P., 2021. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>

Rivas-Sanchez, A., Cruz-Cruz, A., Gallareta-Olivares, G., González-González, R.B., Parra-Saldívar, R., Iqbal, H.M.N., 2022. Carbon-based nanocomposite materials with multifunctional attributes for environmental remediation of emerging pollutants. *Chemosphere* 303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135054>

Saleh, I.A., Zouari, N., Al-Ghouti, M.A., 2020. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ. Technol. Innov.* 19, 101026. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>

Samadifar, M., Yamini, Y., Mahdi, M., Shirani, M., 2023. Automated and semi-automated packed sorbent solid phase (micro) extraction methods for extraction of organic and inorganic pollutants. *J. Chromatogr. A* 1706, 464227. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464227>

San Juan, M.R.F., Lavarías, S.M.L., Aparicio, V., Larsen, K.E., Lerner, J.E.C., Cortelezzi, A., 2023. Ecological risk assessment of pesticides in sediments of Pampean streams, Argentina. *Chemosphere* 313. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137598>

Sanchez-Martin, M.J., Rodriguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S., Sanchez-Camazano, M., 2006. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.* 31, 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.008>

Setayeshfar, I., Reza Rajabi, H., Khani, O., 2022. Application of flow injection analysis-solid phase extraction based on ion-pair formation for selective preconcentration of trace amount of anti-HIV drug. *Microchem. J.* 177. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107245>

Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidhu, G.P.S., Handa, N., Kohli, S.K., Yadav, P., Bali, A.S., Parihar, R.D., Dar, O.I., Singh, K., Jasrotia, S., Bakshi, P., Ramakrishnan, M., Kumar, S., Bhardwaj, R., Thukral, A.K., 2019. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. *SN Appl. Sci.* <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>

Shi, Y., Song, G., Li, A., Wang, J., Wang, H., Sun, Y., Ding, G., 2022. Graphene oxide-chitosan composite aerogel for adsorption of methyl orange and methylene blue: Effect of pH in single and binary systems. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 641, 128595. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128595>

Silva do Nascimento, D., Etcheverry, M., Orduz, A.E., Waiman, C. V., Zanini, G.P., 2022. Adsorption of cationic surfactant as a probe of the montmorillonite surface reactivity in the alginate hydrogel composites. *RSC Adv.* 12, 35469–35476. <https://doi.org/10.1039/d2ra07405b>

Silva, E.C., Gomes, C.G., Vieira, M.A., Fajardo, A.R., 2023. Composite hydrogel based on alginate-g-poly(acrylamide)/carbon nanotubes for solid phase extraction of metals from corn cereal samples. *Int. J. Biol. Macromol.* 242, 124586. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124586>

Song, Y., 2014. Insight into the mode of action of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as an herbicide. *J. Integr. Plant Biol.* 56, 106–113. <https://doi.org/10.1111/jipb.12131>

- Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*, second edit. ed. Elsevier Science (USA).
- Sparks, D.L., 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*, 1st Ed.
- Sparks, D.L., Singh, B., Siebecker, M.G., 2024. Sorption Phenomena on Soils, in: *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier, pp. 203–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14034-1.00005-8>
- Sparks, T.C., Lorsbach, B.A., 2017. Perspectives on the agrochemical industry and agrochemical discovery. *Pest Manag. Sci.* 73, 672–677. <https://doi.org/10.1002/ps.4457>
- Speltini, A., Sturini, M., Maraschi, F., Profumo, A., 2016. Recent trends in the application of the newest carbonaceous materials for magnetic solid-phase extraction of environmental pollutants. *Trends Environ. Anal. Chem.* 10, 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2016.03.001>
- Sposito, G., 2004. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press, New York, USA. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195117806.001.0001>
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, New York. John Wiley & Sons, Inc.
- Thamer, B.M., Shaker, A.A., Abdul Hameed, M.M., Al-Enizi, A.M., 2023. Highly selective and reusable nanoadsorbent based on expansive clay-incorporated polymeric nanofibers for cationic dye adsorption in single and binary systems. *J. Water Process Eng.* 54, 103918. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103918>
- Tierra Viva, noticias., 2023. Agronegocio e impunidad: aniversario de la explosión en la fábrica de agrotóxicos Sigma. Recuperado de: <https://agenciaterraviva.com.ar/agronegocio-e-impunidad-aniversario-de-la-explosion-en-la-fabrica-de-agrotoxicos-sigma/> (acceso 20.04.24).
- Torres-Lara, N., Molina-Balmaceda, A., Arismendi, D., Richter, P., 2023. Peanut shell-derived activated biochar as a convenient, low-cost, ecofriendly and efficient sorbent in rotating disk sorptive extraction of emerging contaminants from environmental water samples. *Green Anal. Chem.* 6, 100073. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100073>
- Tudi, M., Daniel Ruan, H., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., Phung, D.T., 2021. Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18, 1112. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>
- Van Gelderen, C., Pardo, J., Durrieu, M., 2023. Paraquat: Efectos sobre la biota e impactos en la salud humana: Proyecto PNUD ARG 20/G27 “Gestión ambientalmente racional de contaminantes orgánicos persistentes, mercurio y otras sustancias peligrosas en Argentina” PNUD. Ciudad autónoma de buenos aires.
- Veríssimo, G., Moreira, J., Meyer, A., 2018. Paraquat Contamination in Surface Waters of a Rural Stream in the Mountain Region in the State of Rio De Janeiro Southeastern Brazil. *J. Environ. Toxicol. Stud.* 2. <https://doi.org/10.16966/2576-6430.111>
- Waiman, C. V., Avena, M.J., Regazzoni, A.E., Zanini, G.P., 2013. A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. *J. Colloid Interface Sci.* 394, 485–489. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.063>
- Wang, B., Gao, B., Zimmerman, A.R., Lee, X., 2018. Impregnation of multiwall carbon nanotubes in alginate beads dramatically enhances their adsorptive ability to

aqueous methylene blue. Chem. Eng. Res. Des. 133, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.03.026>

Yaghmaeiyan, N., Mirzaei, M., Delghavi, R., 2022. Montmorillonite clay: Introduction and evaluation of its applications in different organic syntheses as catalyst: A review. Results Chem. 4, 100549. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100549>

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en las actividades experimentales mencionadas en este capítulo se detallan a continuación, junto con su fórmula química y la abreviatura usada en el texto:

- Acetonitrilo, C_2H_3N (MeCN) (Sintorgan, Reactivo HPLC)
- Ácido 2,4 diclorofenoxiacético, (2,4-D) (Sigma-Aldrich, 97%)
- Ácido clorhídrico 37%, HCl (Fisher, Reactivo analítico)
- Agua bidestilada
- Alginato de sodio, $M_w = 231.500 \text{ g mol}^{-1}$ (Fluka, N° 71238)
- Carbonato de sodio, Na_2CO_3 (Anedra, Reactivo analítico)
- Cloruro de calcio dihidratado, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Supelco, Reactivo analítico)
- Cloruro de sodio, NaCl (Cicarelli, Reactivo analítico)
- Hidróxido de sodio, NaOH (Anedra, Reactivo analítico)
- Metanol, CH_3OH (MeOH) (Sintorgan, Reactivo HPLC)
- 1-1'-dimetil-4-4'-bipiridilo, paraquat, (PQ) (Supelco, 99%)

2.2 Herbicidas

2.2.1 Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético

El ácido 2,4-Diclorofenoxiacético es un herbicida de amplio espectro comúnmente denominado como 2,4-D. Este herbicida se utiliza para el control selectivo de malezas de hoja ancha sin dañar significativamente los cultivos deseados. El 2,4-D parece actuar provocando división celular incontrolada en el tejido vascular de la planta, causando de esta forma la muerte de la misma (Chadwick and Mangipudy, 2014).

Dentro de los estudios toxicológicos realizados en ratas y conejos se reporta que el 2,4-D generalmente tiene una baja toxicidad oral, dérmica o por inhalación. Sin embargo, ensayos en perros mostraron síntomas tales como miotonía, vómitos y debilidad, mientras que ensayos en ratas mostraron falta de coordinación, depresión del sistema nervioso central y debilidad muscular (Chadwick and Mangipudy, 2014). Según la clasificación de peligros de los agroquímicos recomendada por la Organización Mundial de la Salud (OMS), el

2,4-D está clasificado como sustancia moderadamente peligrosa (grupo II), con una dosis letal para ratas (DL_{50}) de 375 mg kg^{-1} (WHO, 2020). En la Figura 2.1 se muestra la estructura molecular del 2,4-D con su respectivo diagrama de especiación. Se puede observar que la fracción molar protonada y deprotonada del herbicida varía con el pH, y que a medida que aumenta el pH el grupo funcional carboxilo ($-\text{COOH}$) del herbicida pierde hidrógeno en forma de ion hidronio (H_3O^+), produciendo el anión carboxilato (COO^-) y dejando una mayor fracción de moléculas cargadas negativamente. Con un pK_a de 2,73 (Salomón et al., 2021) el 2,4-D es considerado un contaminante aniónico a valores de pH superiores a 3,0.

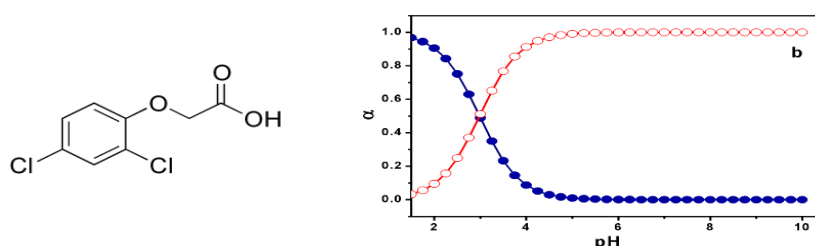


Figura 2.1. Estructura molecular del 2,4-D y su respectivo diagrama de especiación en solución acuosa. Fracción molar (α) de 2,4-D protonado (círculos rellenos) y desprotonado (círculos abiertos)

2.2.2 Paraquat

Paraquat (PQ) es el nombre por el cual se conoce al herbicida dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo. Es usado como un herbicida de acción rápida, amplio espectro y no selectivo, con acción por contacto y desecante (Bromilow, 2004). Es utilizado para controlar malezas y gramíneas comunes, en una amplia gama de entornos agrícolas y no agrícolas, donde es absorbido por el follaje. Como desecante, se utiliza en cultivos de tomate, algodón, soja, papa, girasol y caña de azúcar para facilitar la cosecha. El PQ actúa como inhibidor del fotosistema I (transporte de electrones en cloroplastos), produciendo radicales altamente reactivos que inducen la ruptura de las células en los tejidos verdes de las plantas no deseadas. Debido a su naturaleza altamente tóxica, se clasificó como herbicida de "uso restringido" por la agencia de protección ambiental de EE.UU (Reaves, 2021).

Los estudios toxicológicos realizados en ratas mostraron que la ingesta de 5 mg kg⁻¹ en la dieta por día puede ser tolerada durante varios meses. El aumento de esta dosis a 12,5 mg kg⁻¹ por día provocaría la muerte al cabo de 27-57 días, siendo los pulmones los órganos afectados (Roede and Miller, 2014). Se tiene registro de intoxicaciones en humanos con dosis superiores a 20-30 mg kg⁻¹ pero inferiores a 40-50 mg kg⁻¹, los sobrevivientes experimentaron lesiones pulmonares y fibrosis pulmonar (Gao et al., 2022; Ma et al., 2023). Estas dosis reportadas corresponden aproximadamente a 10 mL de la formulación comercial para una persona promedio de 80 kg. Como resultado de una exposición a dosis mayores, la causa de muerte se atribuye a la falta de oxígeno debido a la dificultad para respirar. Según la clasificación de peligros de los agroquímicos recomendada por la OMS, el PQ está clasificado como sustancia moderadamente peligrosa (grupo II), con una dosis letal para ratas (DL₅₀) de 150 mg kg⁻¹ (WHO, 2020).

En la Figura 2.2 se muestra la estructura molecular del PQ. Se puede observar que esta molécula pertenece al grupo de las sales de amonio cuaternarios. En soluciones acuosas se ioniza por completo, produciendo así una especie catiónica. La capacidad del PQ para formar cationes conduce a una fuerte adsorción en las partículas del suelo o en sólidos que exhiben una carga superficial negativa (Ilari et al., 2021).

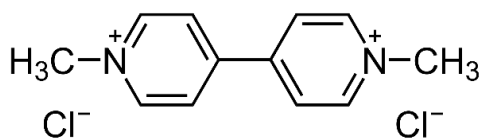


Figura 2.2. Estructura molecular del PQ.

2.3 Materiales

2.3.1 Sólidos utilizados

2.3.1.1 Carbón Activado

El carbón activado utilizado proviene de la cáscara de maní (PSAC) y fue suministrado amablemente por la planta de carbón activado de ECOT-COTAGRO con número de lote CAHP-101115-18 (General Cabrera, Córdoba, Argentina).

Los carbones activados pueden provenir de residuos agrícolas e industriales, los cuales han sido secados, carbonizados a altas temperaturas y activados por diferentes procesos. Existen activaciones químicas y físicas, aunque las químicas son las más comunes. Se utiliza H_3PO_4 para la activación ácida, KOH para la activación básica, y también ZnCl_2 . Estas diferentes activaciones otorgan características superficiales diferentes (Bandosz, 2006). El PSAC ha sido activado con H_3PO_4 .

El carbón activado (CA) tienen una estructura microcristalina que comienza a formarse durante el proceso de carbonización. Esta estructura microcristalina tiene una separación entre capas que varía entre 0,34 y 0,35 nm (Afanasov et al., 2009). Además, la orientación de las capas de microcristales en el carbon activado tiende a ser poco ordenada, llevando a describir esta estructura como "turboestática" tal como se muestra en la Figura 2.3. Este fenómeno de desorden se atribuye a la presencia de heteroátomos como oxígeno e hidrógeno, así como a defectos en sitios de red vacantes en la estructura del CA. (Binder et al., 2017; Jang et al., 2020). El carbono es el principal constituyente de los carbones activados y está presente en un porcentaje que va del 85 al 95%. Además, los carbones activados contienen otros elementos como átomos de azufre, nitrógeno y halógenos. Estos heteroátomos se derivan del material de partida y se convierten en parte de la estructura química como resultado de una carbonización imperfecta, o se unen químicamente a la superficie durante la activación o durante tratamientos posteriores.

La capacidad de adsorción de los CA está determinada por su gran área superficial y alta porosidad, pero también está fuertemente influenciada por la estructura química (Sharma et al., 2022). En el caso del carbón activado, las

alteraciones en la estructura microcristalina elemental debido a la presencia de capas gráficas imperfectas, causan una variación en el arreglo de las nubes de electrones en el esqueleto de carbono y resultan en la generación de electrones desapareados y valencias incompletas. Esto influye en las propiedades de adsorción de los carbones activados, lo que le confiere una capacidad excepcional para adsorber y retener contaminantes presentes en sistemas acuosos (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006).

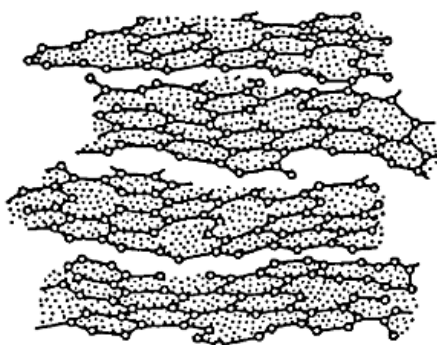


Figura 2.3. Estructura “turboestática” de los carbones activados. Tomada de (Bansal and Goyal, 2005)

2.3.1.2 Nanotubos De Carbono

Los nanotubos de carbono utilizados son de pared múltiple (NTC), estos sólidos poseen una pureza superior al 95% y fueron adquiridos a través de Bayer®.

Los nanotubos de carbono son alótropos del carbono que presentan una nanoestructura cilíndrica y se forman a partir de láminas de grafeno. El grafeno es una estructura bidimensional de carbono con átomos dispuestos en una red hexagonal en la que los carbonos presentan hibridación sp^2 con tres átomos vecinos (Lu et al., 2019). Existen principalmente dos tipos de nanotubos: los nanotubos de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés) y los nanotubos de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés). Los SWCNT se caracterizan por tener una estructura formada por una única lámina de grafeno enrollada en forma de cilindro, creando un tubo hueco con una sola capa de átomos de carbono dispuestos en la pared del tubo, como se muestra en la figura 2.4a (Saito, 2014). Por otro lado, los MWCNT se componen de una lámina de

grafeno enrollada alrededor de múltiples ejes concéntricos, generando varias capas de átomos de carbono dispuestas una sobre otra como se observa en la figura 2.4b (Scheibel et al., 2017).

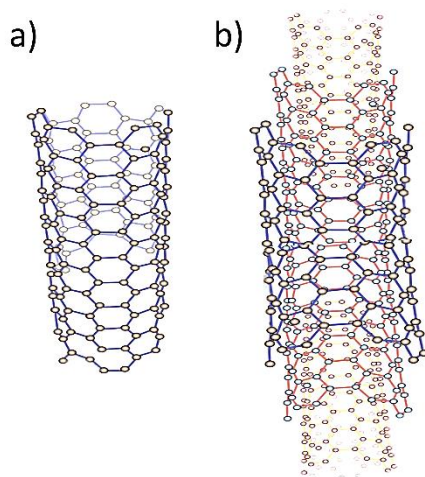


Figura 2.4. Estructura del a) SWCNT y b) MWCNT.

Los SWCNT se destacan por su mayor conductividad eléctrica y propiedades ópticas especiales, haciéndolos ideales para dispositivos electrónicos y aplicaciones optoelectrónicas. Por otro lado, los MWCNT sobresalen por su mayor resistencia mecánica y un costo de producción más bajo en comparación con los SWCNT (Sun et al., 2014). Su robustez estructural los hace adecuados para refuerzos en materiales compuestos y aplicaciones donde se requiere alta resistencia, mientras que su costo más económico los hace atractivos para aplicaciones a gran escala (Scheibel et al., 2017b). Dada su estructura más sólida, mayor disponibilidad y menor costo, los MWCNT son preferibles para aplicaciones de adsorción, como la eliminación de contaminantes en sistemas acuosos, donde se necesitan grandes cantidades de nanotubos para adsorber y retener los contaminantes de manera efectiva (Xu et al., 2024; Zhang et al., 2022).

2.3.1.3 Montmorillonita

La arcilla Montmorillonita (MMT, 99,4% de pureza) utilizada se obtuvo del Lago Pellegrini (Río Negro, Argentina).

La MMT pertenece al grupo de los filosilicatos, y estructuralmente son aluminosilicatos laminares, con láminas de aproximadamente 1 nm de espesor. Su estructura básica es del tipo 2:1 formada por dos capas tetraédricas de Si^{4+} (con Al^{3+} como sustituyente isomórfico) que envuelven una capa octaédrica de Al^{3+} (con Mg^{2+} o Fe^{2+} , y ocasionalmente Fe^{3+} como sustituyente isomórfico) en un patrón de capas T-O-T (tetraédrica-octaédrica-tetraédrica) (Uddin, 2018), tal como se muestra en la Figura 2.5.

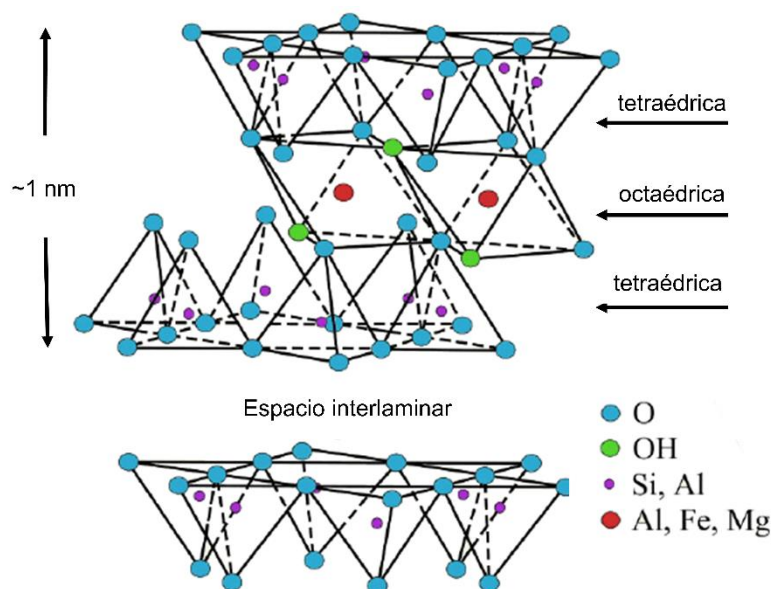


Figura 2.5. Esquema de la estructura laminar de la montmorillonita.

Una de las características más importantes de la montmorillonita, es que un cierto porcentaje de los cationes Al^{3+} de la capa octaédrica se encuentran sustituidos por cationes Mg^{2+} o Fe^{2+} , y un cierto porcentaje de los cationes Si^{4+} de la capa tetraédrica se encuentran sustituidos por cationes Al^{3+} . Debido a estas sustituciones isomórficas, se genera un exceso de carga estructural negativa, y estas cargas son generalmente compensadas por la presencia de cationes inorgánicos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} en los espacios interlaminares (Ciftci, 2021). Los cationes interlaminares presentes en la montmorillonita son altamente intercambiables, lo que significa que pueden ser sustituidos por otros cationes o

moléculas presentes en su entorno (Dominguez et al., 2019). Esta característica de intercambio catiónico confiere a la montmorillonita propiedades destacadas, como una capacidad significativa de intercambio catiónico, capacidad de expansión y una fuerte capacidad de adsorción (Zhu et al., 2016).

2.3.2 Materiales sintetizados

La síntesis de los materiales se realizó encapsulando en hidrogeles del biopolímero alginato, los sólidos mencionados anteriormente, dando lugar a la formación de esferas conocidas como "perlas".

El alginato de sodio es una sal del ácido alginico, que es un polisacárido aniónico derivado de algas marinas, especialmente de algas marrones. Es ampliamente utilizado en diversas industrias debido a sus propiedades gelificantes, estabilizantes y espesantes. Su estructura consiste en cadenas lineales de unidades de ácido D-manurónico, L-gulurónico y por la combinación aleatoria de unidades de ambos ácidos unidas por enlaces glucosídicos (Fang et al., 2007). El ácido manurónico forma enlaces β (1-4), adoptando una conformación lineal flexible, mientras que el ácido gulurónico forma enlaces α (1-4), causando impedimento estérico alrededor de los grupos carboxílicos, como se detalla en la figura 2.6 (Hillier and Rakkar, 2007; Salem et al., 2016).

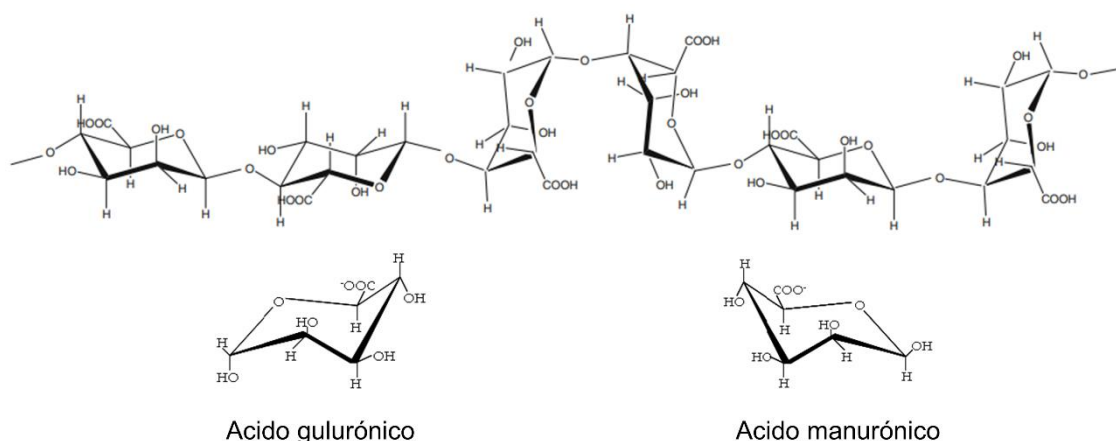


Figura 2.6. Estructura del ácido alginico y de sus unidades constituyentes.

Cuando el alginato de sodio se disuelve en agua, las cadenas poliméricas se desenrollan y se dispersan en la solución, formando una solución viscosa. Esta solución tiene la capacidad de gelificar en presencia de iones metálicos

divalentes, como el calcio (Ca^{2+}), en un proceso conocido como “reticulación iónica” (Cao et al., 2020a). En este proceso, los cationes divalentes interactúan electrostáticamente con los grupos carboxilato del ácido gulurónico presente en las cadenas de alginato, debido a la conformación específica de dicho ácido. Esto resulta en la formación de una red tridimensional estable que da lugar a la estructura de gel conocida como “modelo de caja de huevo” como se observa en la figura 2.7. Esta estructura reticulada confiere al gel propiedades físicas y mecánicas deseables para diversas aplicaciones como la encapsulación de células, sólidos o fármacos, donde se requiere una liberación o captación controlada de compuestos (Ninago et al., 2021). Además, su biocompatibilidad y naturaleza no tóxica lo hacen adecuado para aplicaciones en sistemas de filtración y purificación de agua potable, así como en la industria alimentaria para la eliminación de contaminantes en procesos de tratamiento de aguas y efluentes industriales.

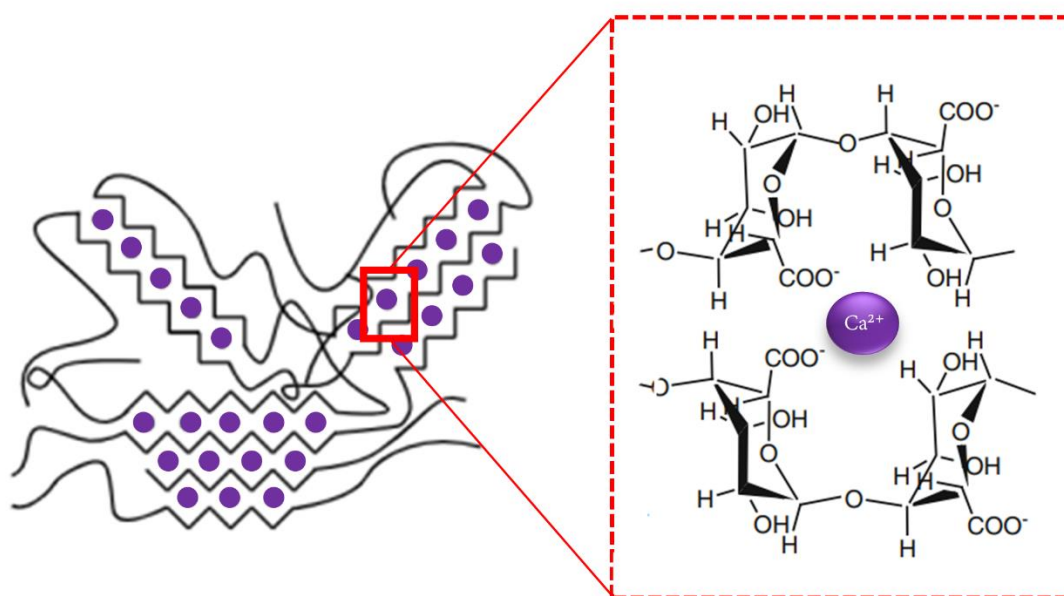


Figura 2.7. Representación de la estructura del modelo de “caja de huevos”.

La síntesis de los materiales consistió en el encapsulado de los sólidos en estudio en hidrogeles de alginato formados en presencia de iones Ca^{2+} . Estos materiales se denominaron perlas de PSAC (A-CA), perlas de NTC (A-NTC) y perlas de MMT (A-MMT). Además, se sintetizaron perlas con más de un sólido encapsulado, perlas multicomponentes, que se denominaron según la relación

de sólido utilizada en la síntesis y están descritas en la Tabla 2.1. La síntesis de las perlas se detalla a continuación y se muestra como esquema en la Figura 2.8.

2.3.2.1 Perlas con PSAC, MMT y PSAC/MMT

Para sintetizar las perlas, se preparó una solución al 1% (m/v) de alginato de sodio disolviendo 1,0 g del biopolímero en 100,0 mL de agua a temperatura ambiente para cada material. La síntesis de las perlas de PSAC (A-CA) se llevó a cabo al mezclar la solución de alginato de sodio con 2,0 g de PSAC, agitando la mezcla durante dos horas. De manera similar, la síntesis de las perlas de MMT (A-MMT) se logró al mezclar la solución de alginato de sodio con 2,0 g de MMT y agitar durante dos horas. Posteriormente, la suspensión resultante de PSAC o MMT se añadió gota a gota sobre una solución de CaCl_2 0,1 M utilizando una micropipeta. Las perlas se dejaron endurecer en esta solución durante 1 hora, se filtraron y se lavaron varias veces con agua para eliminar los restos de CaCl_2 . Luego, se secaron en estufa a 50 °C durante 24 horas antes de ser utilizadas en los experimentos de adsorción.

Para la síntesis de las perlas multicomponentes, es decir que contenían tanto PSAC como MMT en una misma perla, se mezcló 100,0 mL de la solución de alginato con 2,0 g de PSAC y diferentes cantidades de MMT, agitando continuamente durante 2 horas. Se añadió la cantidad necesaria de MMT para obtener suspensiones con la relación PSAC/MMT descrita en la tabla 2.1. relación psac/mmt utilizada en la síntesis de las perlaDe manera análoga a la síntesis previa, la suspensión resultante de PSAC/MMT se agregó gota a gota sobre una solución de CaCl_2 0,1 M utilizando una micropipeta. Las perlas se dejaron endurecer en esta solución durante 1 hora, se filtraron y se lavaron varias veces con agua para eliminar los restos de CaCl_2 . Posteriormente, se secaron en estufa a 50 °C durante 24 horas y se emplearon como adsorbentes en los experimentos de adsorción.

Tabla 2.1. Relación PSAC/MMT utilizada en la síntesis de las perlas.

Suspensión de alginato (%)	Relación PSAC/MMT	Cantidad de PSAC (g) en 100,0 mL	Cantidad de MMT (g) en 100,0 mL	Denominación
1	2/1	2	1	ACM1
1	1/1	2	2	ACM2
1	1/2	2	4	ACM3

2.3.2.2 Perlas con NTC

Para la síntesis de las perlas con NTC (A-NTC), primero se preparó una solución de alginato de sodio al 1% (m/v) disolviendo 1,0 g de biopolímero alginato en 100,0 mL de agua a temperatura ambiente. Luego, se preparó una suspensión al 1% m/v dispersando NTC en agua mediante ultrasonido durante 2 horas. Esta suspensión se mezcló con la solución de alginato de sodio y se agitó durante otras 2 horas. La suspensión resultante de NTC se agregó gota a gota sobre una solución de CaCl_2 0,1 M utilizando una micropipeta. Las perlas se dejaron endurecer en esta solución durante 1 hora, se filtraron y se lavaron varias veces con agua para eliminar los restos de CaCl_2 . Posteriormente, se secaron en estufa a 50 °C durante 24 horas y se utilizaron en los experimentos de adsorción.

Las perlas de alginato de sodio sin encapsular sólidos (ALG) fueron sintetizadas con el fin de estimar la cantidad promedio de sólidos incorporados en las perlas descritas anteriormente. Para ello, se preparó una solución de alginato de sodio al 1% (m/v) y se agregó gota a gota sobre una solución de CaCl_2 0,1 M utilizando una micropipeta. Las perlas de ALG se dejaron endurecer en esta solución durante 1 hora, se filtraron y se lavaron varias veces. Posteriormente, se secaron en estufa a 50 °C durante 24 horas. Para estimar la cantidad promedio de sólido incorporado en las perlas, se pesaron 100 perlas de cada grupo (A-CA, A-NTC o A-MMT) y 100 perlas ALG, y se llevó a cabo la diferencia de peso en cada caso. Este procedimiento se repitió 5 veces. Luego, se calculó la cantidad promedio de sólidos incluidos en las perlas con su correspondiente desviación estándar.

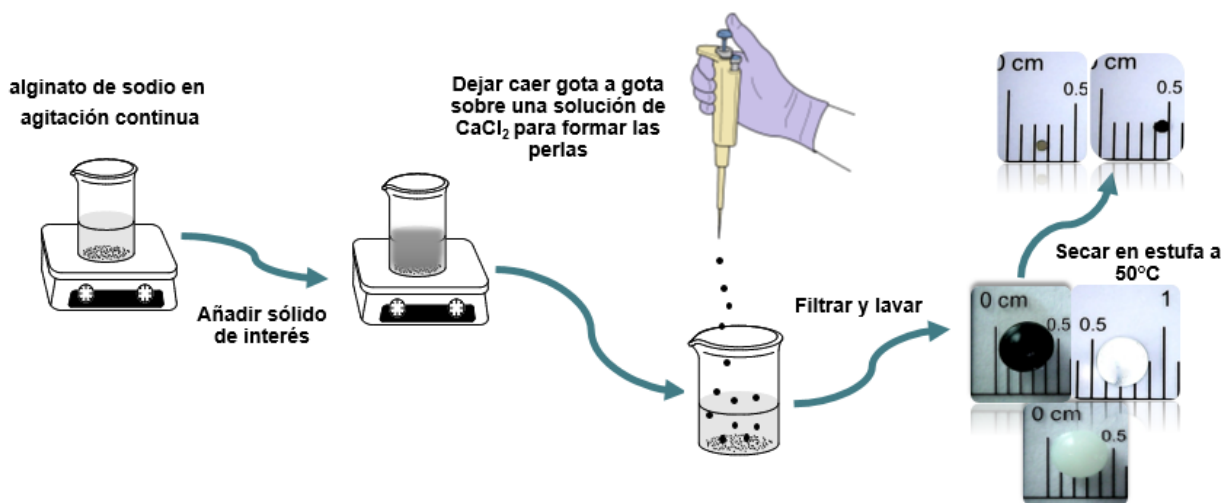


Figura 2.8. Esquema del procedimiento de síntesis de las perlas

2.4 Técnicas de caracterización y cuantificación

En esta sección se presentan las diferentes técnicas empleadas para caracterizar los sólidos y materiales sintetizados, así como las metodologías utilizadas para cuantificar los herbicidas empleados en este estudio. Los resultados derivados de la caracterización de los diversos materiales y de los estudios de adsorción se detallarán y analizarán en los capítulos 3 y 4.

2.4.1 Determinación de grupos funcionales superficiales de oxígeno

El método o titulación de Boehm's, como comúnmente se conoce a la determinación de los diferentes grupos oxigenados en la superficie de materiales de carbono, se basa en reacciones de neutralización de la superficie del carbón activado con NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 ó HCl . El NaOH neutraliza grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos; el Na_2CO_3 , grupos carboxílicos y lactónicos; y el NaHCO_3 , únicamente grupos carboxílicos. Por otra parte, el HCl neutraliza todos los grupos básicos presentes en la superficie (Boehm, 1994). Esta determinación se fundamenta en la variación de la fuerza ácido/base entre los reactivos y los grupos funcionales oxigenados ácidos de la superficie, con una secuencia de fuerzas de grupos ácidos establecida: carboxílicos > lactónicos > fenólicos.

Para determinar la cantidad semicuantitativa de los grupos oxigenados en la superficie del PSAC, se adicionaron 0,25 g de PSAC en tubos de centrífuga de policarbonato de 50,0 mL, seguido de la adición de 25,0 mL de una solución de NaHCO_3 0,1 M, NaOH 0,1 M, Na_2CO_3 0,05 M o HCl 0,1 M. Tras agitar los tubos durante 24 horas, se centrifugaron durante 20 minutos a 5000 rpm. Posteriormente, se extrajo 10,0 mL del sobrenadante de cada tubo. El exceso de base o ácido en los sobrenadantes fue titulado potenciométricamente con soluciones de HCl o NaOH 0,1000 M, según correspondiera.

2.4.2 Movilidad electroforética (potencial zeta)

Los estudios de movilidad electroforética determinan el desplazamiento de las partículas en suspensión bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Posteriormente, estos resultados de movilidad están directamente relacionados con el potencial zeta (ζ) mediante el uso de la ecuación de Smoluchowski (Sze et al., 2003).

Se determinó la movilidad electroforética del PSAC en función del pH en un intervalo de 2,0 a 10,0. Para ello, se preparó una suspensión con 0,02 g de PSAC en 50,0 mL de solución de NaCl 0,01 M a temperatura constante de 25,0 °C, se agitó durante 24 h y se sonicó durante 15 minutos. A continuación, se midió el pH utilizando un pHmetro multiparamétrico ADWA AD1030, con un electrodo ADWA AD1131 con cuerpo de vidrio. Los valores de pH enunciados anteriormente se ajustaron utilizando HCl o NaOH 0,1 M según correspondiera. El equipo utilizado para medir potencial zeta fue un Malvern Zetasizer Nano ZS90.

2.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, también conocida como SEM por sus siglas en inglés "Scanning Electron Microscopy", es una técnica no destructiva que utiliza un microscopio electrónico de barrido para producir imágenes de alta magnificación y resolución. La técnica consiste en utilizar un haz de electrones fino para barrer la superficie de la muestra bajo estudio, generando interacciones que resultan en la emisión de electrones desde o a través de la superficie. Las

imágenes principales producidas en el microscopio electrónico de barrido son imágenes dadas por los electrones secundarios y retrodispersados, los cuales se separan según sus energías. Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación. Metalizados de Au o de Au/Pd son los más frecuentes por ser estos materiales muy buenos conductores del calor y la electricidad (Zhao and Liu, 2023).

La caracterización por SEM se realizó tanto para los sólidos como para las perlas. El equipo utilizado fue el microscopio LEO modelo EVO 4040-XVP el cual tiene acoplado un analizador de energía de rayos X, permitiendo realizar espectroscopia de energía dispersiva (EDS) con un microscopio Oxford X-Max 50. Estos microscopios están equipados con detección de electrones secundarios y microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) de EDAX DX4. Los espectros por EDS proporcionan el análisis elemental de un área de $1\ \mu\text{m}^2$. Todas las muestras se recubrieron previamente con Au en una cámara de vacío. Antes de la caracterización morfológica, las perlas se liofilizaron durante 72 horas utilizando un liofilizador L-A-B4 Rifcor con una bomba Dosivac DVR140 a una presión de 0,060 mmHg.

2.4.4 Adsorción/desorción de nitrógeno (N_2) a 77 K

La caracterización textural es una técnica ampliamente empleada en el análisis de sólidos porosos especialmente en materiales carbonosos. Esta técnica se centra en la superficie específica, el volumen y la distribución de tamaños de poros de los sólidos. La forma más común de determinar estas propiedades es a través de la adsorción de gases, siendo la adsorción de N_2 a 77 K la metodología más utilizada para este fin. En el estudio de la caracterización textural, lo que se obtiene experimentalmente es una isoterma de adsorción de la cual se extraen los diferentes parámetros a través distintos modelos matemáticos.

Para el análisis de los sólidos y perlas se utilizó el sortómetro volumétrico Micromeritics, ASAP 2000. En todos los análisis se utilizó aproximadamente 1 g de muestra, la cual se desgasificó previo al análisis a 170 °C durante 12 h. El análisis se realizó utilizando N₂ como adsorbato a temperaturas de N₂ líquido 77 K (-196 °C). La superficie específica (S_{BET}) se obtuvo a partir de isothermas de adsorción de N₂ empleando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El volumen microporoso ($V_{\mu\text{p}}$) se obtuvo por el método α -plot y el volumen total poroso (V_{T}) por la regla de Gurvitsch a $P/P_0 \approx 0,99$ (Rouquerol et al., 2014).

2.4.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en ingles)

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la interacción de la radiación infrarroja por parte de especies moleculares, que sufren un cambio neto en su momento dipolar cuando vibran o rotan por efecto de la radiación (Skoog et al., 2015). La espectrometría de absorción y reflexión en el infrarrojo medio, que abarca entre 4000 y 700 cm⁻¹, tiene mayor utilidad práctica, ya que permite identificar y analizar grupos funcionales específicos en los compuestos, así como información detallada sobre la composición química y estructura molecular de los materiales o sustancias analizados a través de un espectro infrarrojo (Chandra and Naiker, 2022). La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier es ampliamente utilizada en química, ciencia de materiales, farmacología, y otras áreas.

Los espectros de absorción en el infrarrojo de los sólidos y las perlas fueron obtenidos utilizando un equipo Thermo Fisher Nicolet is50 y ejecutados con el programa Omnic. Las mediciones se llevaron a cabo en el rango de 4000 a 700 cm⁻¹ con una velocidad de 256 escaneos por segundo y una resolución de 4 cm⁻¹. Se empleó un accesorio de reflexión total atenuada (Nicolet Nexus 470 FTIR) con cristal de diamante, donde se dispusieron directamente los sólidos para la medición. Estos sólidos y perlas fueron previamente mortereados con un mortero de ágata.

2.4.6 Microscopia Digital

Un microscopio digital utiliza una cámara que se conecta a un monitor de PC para mostrar los resultados de imágenes digitales en tiempo real. Las imágenes digitales han revolucionado la forma en que los científicos capturan y analizan datos visuales en sus investigaciones, proporcionando una herramienta para la documentación, observación y comunicación visual de los fenómenos que se llevan a cabo en un proceso experimental, tanto para capturar el desarrollo como los resultados (Baig et al., 2023; Zulzahrin et al., 2024).

Las fotografías digitales de las perlas se realizaron con un microscopio digital USB con cámara U1000X 5MPx modelo S02 de Bothwinner. Los diámetros de las perlas en estado húmedo y seco se obtuvieron a partir de las imágenes digitalizadas utilizando el software de análisis de imágenes ImageJ.

2.4.7 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es un recurso práctico para identificar de manera cualitativa y entender la disposición atómica en materiales cristalinos. Esta técnica se fundamenta en el principio de que cada sustancia cristalina exhibe un patrón de difracción único. Comparar el patrón de difracción de una muestra desconocida con el de una muestra estándar, hace posible determinar su identidad y composición química (Skjærvø et al., 2023). La ley de Bragg es el principio subyacente de la cristalografía de rayos X y viene dada por la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la separación entre planos de átomos y θ es el ángulo de reflexión entre el rayo incidente y los planos dispersos.

La MMT y perlas con MMT encapsulada fueron caracterizadas por esta técnica. Se recolectaron datos de Difracción de Rayos X utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean 3 con radiación de Cu K α filtrada con Ni ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) y un detector PIXcel3D. Se operó a un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. Los datos se recopilaron mediante un modo de escaneo continuo con una abertura de hendidura FDS de 1/2 y un ángulo de haz incidente FDS IBASS de 1°. Las condiciones de medición fueron las siguientes: tamaño de paso: 0,0131303;

tiempo por paso: 80 segundos; velocidad de escaneo: 0,041683 y tiempo de ejecución: 30 minutos para el rango de 2θ de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

2.4.8 Espectrofotometría UV-VIS

La técnica de absorción molecular de radiación ultravioleta-visible (UV-Vis) abarca longitudes de onda (λ) entre 190 y 700 nm y se emplea extensamente en la determinación cuantitativa de una amplia gama de especies, tanto orgánicas como inorgánicas (Skoog et al., 2015). La espectroscopia de absorción UV-Vis se fundamenta en la medición de la transmitancia (T) de soluciones contenidas en cubetas transparentes a la radiación incidente. La transmitancia (T) se define como la fracción de la luz incidente que pasa a través de la muestra, y la absorbancia (A) se calcula a partir de la T (Harrys, 2016). Por lo general, la concentración c de un compuesto absorbente, expresada en mol L^{-1} , se relaciona linealmente con su absorbancia, siguiendo la ley de Lambert-Beer (ecuación 2), donde b es el paso óptico en cm y ϵ es el coeficiente de absortividad molar (L/mol cm).

$$A = -\log(T) = \epsilon b c \quad (2)$$

Las concentraciones de PQ y 2,4-D se cuantificaron utilizando un espectrofotómetro con arreglo de diodos UV-VIS Agilent 8453 a la longitud de onda de 258 y 283 nm, respectivamente.

2.4.9 Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en ingles)

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se destaca como una técnica clave en química, siendo utilizada para la identificación, separación y cuantificación de compuestos en mezclas químicas. En este proceso, la fase móvil fluye a presión a través de una columna empaquetada con una fase estacionaria, transportando una muestra líquida hasta el detector. Los analitos se separan en función de sus interacciones con la fase estacionaria. Posteriormente, los compuestos separados eluyen de la columna y llegan al detector, donde se registra la señal correspondiente. Los resultados se representan en un cromatograma, donde el eje "x" denota el tiempo y el eje "y"

muestra la intensidad de la señal específica generada por el detector (Serban and Victor, 2022).

La cuantificación del 2,4-D en los estudios de preconcentración con A-CA, NTC y A-NTC, se realizó mediante HPLC en un Thermo Scientific-UltiMate 3000-MSQ PLUS equipado con un detector UV (Waters 2998, photodiode array detector) en una columna de fase reversa (C18, 150 mm x 4,6 mm, 5 μ m) utilizando un método isocrático. Se empleó una fase móvil de MeCN/H₂O (60/40 v/v) a una velocidad de flujo constante de 0,4 mL min⁻¹. La temperatura de la columna se fijó en 25,0 °C y el volumen de inyección fue de 50 μ L. La cuantificación del 2,4-D se realizó calculando el área del pico del cromatograma. El 2,4-D se detectó a una longitud de onda seleccionada de 230 nm.

2.5 Estudios de adsorción

2.5.1 Cinéticas de adsorción

Se llevaron a cabo estudios cinéticos de adsorción tanto para el 2,4-D como para el PQ sobre los diferentes sólidos y perlas sintetizadas. Los experimentos se efectuaron en una celda de reacción cilíndrica, la cual estaba cubierta con una tapa de vidrio y equipada con una camisa de agua para mantener la temperatura constante a 25,0 $\pm$ 0,2 °C. Este control térmico se llevó a cabo con un baño termostático modelo Ballus (Fábrica Aparatos Científicos) mediante la circulación de agua. Además, se utilizó un agitador magnético y un pHmetro para asegurar la agitación y pH constante durante todo el experimento. El montaje experimental descrito anteriormente se muestra en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Esquema de montaje experimental utilizado para realizar las cinéticas de adsorción y desorción

2.5.1.1 Cinética de adsorción de 2,4-D

Se añadieron 50,0 mL de una solución de NaCl 0,01 M a la celda de reacción y luego se adicionó el sólido de interés. Se empleó una cantidad de 0,05 g para PSAC, NTC y MMT y 0,120 g para las perlas, a excepción de las perlas A-NTC, para las cuales se utilizó 0,234 g. Las cantidades utilizadas para los experimentos se definieron teniendo en cuenta que la cantidad de sólido adsorbente incorporado en las perlas fuera equivalente a la cantidad de sólido utilizado en suspensión. Este cálculo se realizó como esta descrito en la sección 2.3.2. La cinética de adsorción comenzó al agregar 50,0 mL de una solución 2,0 mM de 2,4-D preparada en NaCl 0,01 M a pH 3,0, obteniendo así una concentración inicial de 1,0 mM. El experimento se llevó a cabo en agitación continua. En el caso de los sólidos en suspensión, se extrajeron alícuotas de 6,0 mL de la suspensión a intervalos de tiempo específicos. Estas alícuotas se centrifugaron a 5000 rpm durante 10 minutos, inmediatamente después, y el sobrenadante resultante se empleó para cuantificar el 2,4-D. En el caso de las perlas, se tomaron alícuotas de 3,0 mL de la solución en contacto con las perlas para la cuantificación directa (sin necesidad de centrifugación). Este volumen fue devuelto a la celda de reacción después de la cuantificación para no variar la relación sólido/solución.

En ambos casos, las concentraciones de 2,4-D en las muestras extraídas se obtuvieron mediante espectrofotometría UV-Vis, se registraron los espectros desde 190 a 700 nm y se cuantificó midiendo la señal de absorbancia a una longitud de onda de 283 nm. La duración del seguimiento cinético fue de 300 minutos para los sólidos en suspensión y de 3000 minutos para las perlas. Los estudios cinéticos se evaluaron a pH 3,0 y se calculó la cantidad de 2,4-D adsorbido en el tiempo t , representado como q_t (mmol g^{-1}), utilizando la ecuación (3).

$$q_t = W * \frac{(C_o - C_t)}{V} \quad (3)$$

Donde C_o es la concentración inicial y C_t es la concentración en el tiempo t del herbicida (mmol L^{-1}), V (L) es el volumen final en la celda de reacción y W (g) es la masa de sólido o perlas utilizadas.

2.5.1.2 Cinética de adsorción de PQ

Se añadieron 49 mL de una solución de NaCl 0,01 M en la celda de reacción. Posteriormente, se agregaron 0,120 g de perlas para cada experimento. La cinética de adsorción comenzó con la adición de 1,0 mL de una solución 10,0 mM de PQ, obteniendo así una concentración inicial de 0,2 mM. A intervalos de tiempo específicos de adsorción, se extrajeron alícuotas de 3,0 mL de la solución en contacto con las perlas para cuantificar el PQ mediante espectrofotometría UV-Vis. Es importante destacar que este volumen fue devuelto a la celda de reacción después de la cuantificación. Se registraron los espectros UV del sobrenadante desde 190 a 700 nm y las concentraciones de PQ se cuantificaron a una longitud de onda de 258 nm. La cinética de reacción se monitoreó durante 350 minutos. Los estudios cinéticos se evaluaron a pH 3,0, y la cantidad de PQ adsorbido se calculó utilizando la ecuación (3) previamente descrita. El experimento se llevó a cabo bajo agitación continua.

2.5.2 Cinéticas de desorción

Una vez que se logró el equilibrio de adsorción a 25,0 °C y pH 3,0, se retiró el sobrenadante y el sólido remanente se dispuso para realizar los diferentes

experimentos de desorción. Las cinéticas de desorción de 2,4-D de los sólidos y materiales carbonosos, se realizaron también en la celda de reacción que se muestra en la Figura 2.9.

Desorción de 2,4-D adsorbido en PSAC: Se añadieron 50,0 mL de diferentes disolventes: A) MeOH, B) MeCN, C) solución de NaCl 0,01 M a pH 6,0, y D) solución de NaCl 0,01 M a pH 10,0.

Desorción de 2,4-D adsorbido en A-CA, NTC y A-NTC: se añadieron 50,0 mL de MeOH.

Para los sólidos en suspensión (PSAC y NTC), después de la adición de los disolventes, se mantuvo en agitación constante mediante un agitador magnético. Se tomaron alícuotas de 6,0 mL de la suspensión a diferentes tiempos y cada alícuota fue centrifugada a 5000 rpm durante 10 minutos. Posteriormente, se cuantificó el 2,4-D en cada sobrenadante. En el caso de las perlas, se tomaron alícuotas de 3,0 mL de la solución en contacto con las perlas, este volumen fue devuelto a la celda de reacción después de la cuantificación. Cabe mencionar que para cada experimento de desorción, se realizó su respectivo experimento de adsorción correspondiente.

En el caso de los estudios de desorción por variación de pH, también se estudió el efecto de la temperatura. El proceso comenzó con la adsorción a pH 3,0 siguiendo los procedimientos descritos en la sección 2.5.1.1. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, después de 80 minutos de agitación, la celda de reacción se estabilizó a 10,0 °C. Tras alcanzar esta temperatura en el recipiente, se ajustó el pH a 6,0 o 10,0 mediante la adición de pequeñas cantidades de NaOH concentrado. Luego, la suspensión se mezcló constantemente con un agitador magnético y se extrajeron alícuotas de 6,0 mL en diferentes intervalos de tiempo, las cuales se centrifugaron a 5000 rpm durante 10 minutos y se cuantificó el 2,4-D en el sobrenadante. Este mismo procedimiento se repitió a 25,0 °C y 40,0 °C.

2.5.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se realizaron en “batch”, tanto para 2,4-D y PQ de manera individual como en mezclas binarias de ambos (2,4-D+PQ). A

continuación, se detalla la metodología empleada en las isotermas de adsorción utilizando perlas como material adsorbente, la cual también se ilustra en el esquema de la Figura 2.10.

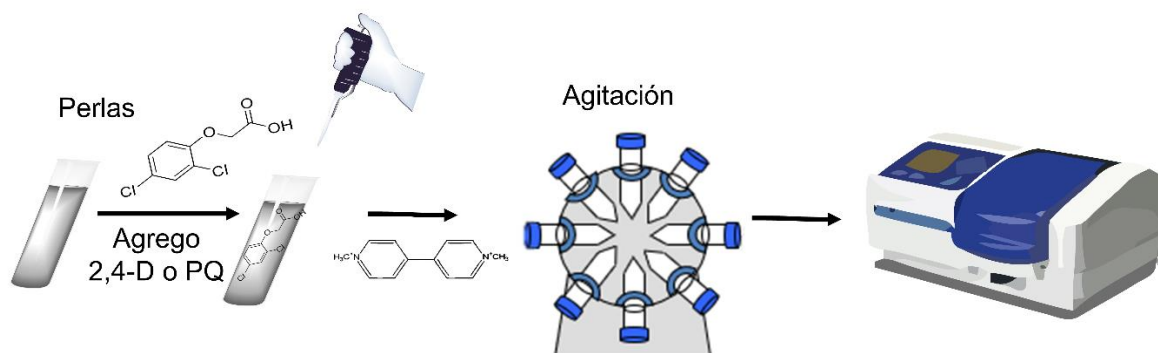


Figura 2.10. Esquema de metodología de isotermas de adsorción de 2,4-D, PQ (sistemas simples) y mezclas binarias (2,4-D+PQ) (sistemas binarios).

2.5.3.1 Isotermas de adsorción en sistemas simples

En tubos de centrífuga de 15,0 mL se agregaron $0,0050 \pm 0,0003$ g para los sólidos y $0,0122 \pm 0,0005$ g para las perlas, a excepción de las perlas A-NTC, para las cuales se utilizó $0,0232 \pm 0,0005$ g para llevar a cabo los experimentos. Al igual que en las cinéticas de adsorción, con el cálculo aproximado de sólido encapsulado en las perlas, se asume que se utiliza siempre la misma cantidad de sólido adsorbente, ya sea en suspensión o incluido en la perla. Posteriormente, se añadieron volúmenes adecuados de una solución de NaCl 0,01 M, junto con alícuotas apropiadas de la solución madre de 2,4-D o PQ. Esto se hizo para abarcar un rango de concentraciones iniciales desde 0,5 mM a 2 mM para el 2,4-D y desde 0,05 mM a 3 mM para la PQ. El volumen final en cada tubo fue de 10,0 mL.

Las isotermas de adsorción de 2,4-D en PSAC, se llevaron a cabo en diferentes solventes (MeOH o MeCN) y en soluciones de NaCl 0,01 M a diferentes valores de pH (3,0, 6,0 y 10,0), ajustando el mismo con pequeñas cantidades de NaOH o HCl concentrado. Los tubos fueron agitados mediante un agitador rotatorio tal como se muestra en la Figura 2.10. Esquema de metodología de isotermas de adsorción de 2,4-D, PQ (sistemas simples) y mezclas binarias (2,4-D+PQ), hasta

alcanzar el equilibrio de adsorción. El tiempo al cual alcanza el equilibrio fue determinado en los experimentos cinéticos, siendo este tiempo diferente para cada uno de los sólidos o perlas sintetizadas. En las soluciones acuosas, se midió el pH antes y después de la agitación. Posteriormente, en el caso de las suspensiones, se centrifugaron los tubos a 5000 rpm durante 15 minutos, se extrajeron los sobrenadantes y se procedió a cuantificar los herbicidas. Para las perlas se tomaron alícuotas de 3,0 mL para su cuantificación directa (sin necesidad de centrifugar). La cantidad de 2,4-D o PQ adsorbido por gramo de material q_{eq} (mmol g⁻¹) se calculó a partir de la ecuación (4).

$$q_{eq} = W * \frac{(C_o - C_{eq})}{V} \quad (4)$$

Donde C_o es la concentración inicial y C_{eq} es la concentración en el tiempo t de equilibrio del herbicida (mmol L⁻¹), V (L) es el volumen final en el tubo de reacción y W (g) es la masa de sólido o perlas utilizadas.

2.5.3.2 Isotermas de adsorción en sistemas binarios

Se llevaron a cabo las isotermas de adsorción en sistemas binarios preparando una solución que contenía tanto 2,4-D como PQ. Esta solución binaria se logró mezclando volúmenes apropiados de las soluciones patrón, para obtener una relación molar (1:1). El rango inicial de concentración estudiado en este sistema binario varió desde 0,5 mM hasta 3,0 mM. La adsorción se llevó a cabo en A-CA, ACM1, ACM2, ACM3, A-MMT y en una mezcla de A-CA y A-MMT (A-CA+A-MMT) con una relación (1/1) en gramos. La elección de esta relación en gramos de la mezcla (A-CA+A-MMT) para realizar las isotermas, tuvo como objetivo la comparación con los resultados obtenidos con las perlas ACM2 que fueron sintetizadas encapsulando PSAC/MMT con una relación en gramos (1/1) tal como se muestra en la Tabla 2.1. Las isotermas de adsorción se realizaron en tubos de 15,0 mL, agitándolos durante un período de 24 horas a una temperatura de $25,0 \pm 2$ °C. Para cuantificar los sobrenadantes de los sistemas binarios, se realizó un análisis espectrofotométrico de la mezcla, debido a la superposición de algunas longitudes de onda en los espectros de 2,4-D y PQ. El cálculo de las concentraciones de cada herbicida se realizó a través de las siguientes ecuaciones:

$$C_{2,4D} = \frac{(\epsilon_{PQ2} * A_{\lambda 1} - \epsilon_{PQ1} * A_{\lambda 2})}{(\epsilon_{2,4D1} * \epsilon_{PQ2} - \epsilon_{2,4D2} * \epsilon_{PQ1})} \quad (5)$$

$$C_{PQ} = \frac{(\epsilon_{2,4D2} * A_{\lambda 1} - \epsilon_{2,4D1} * A_{\lambda 2})}{(\epsilon_{PQ1} * \epsilon_{2,4D2} - \epsilon_{PQ2} * \epsilon_{2,4D1})} \quad (6)$$

Donde $C_{2,4D}$ y C_{PQ} son las concentraciones de 2,4-D y PQ en el sistema binario. ϵ_{PQ1} , $\epsilon_{2,4D2}$, ϵ_{PQ2} , $\epsilon_{2,4D1}$, son los coeficientes de extinción molar de 2,4-D y PQ en $\lambda_1=230$ nm y $\lambda_2= 258$ nm, y $A_{\lambda 1}$ y $A_{\lambda 2}$ son las absorbancias en λ_1 y λ_2 , respectivamente.

2.5.4 Extracción y Retención

Los experimentos de adsorción en “batch” realizados se utilizaron para conocer las características de la interacción de cada herbicida con los sólidos adsorbentes y, poder así, analizar su comportamiento cuando los sólidos se encuentran empaquetados en una columna en un sistema en flujo.

Se estudiaron dos tipos de sistemas en flujo: A) Para aplicación en extracción: se empaquetaron minicolumnas con diferentes sólidos, PSAC, A-CA, NTC y A-NTC, se optimizaron las variables del sistema y se compararon diversos parámetros analíticos para cada caso. B) Para retención con fines de posible utilización en remediación de aguas: se empaquetó una columna con una mezcla de las perlas A-CA y A-MMT y se estudió su capacidad para retener simultáneamente 2,4-D y PQ.

2.5.4.1 Extracción de 2,4-D

El procedimiento de extracción de 2,4-D se llevó a cabo a través de un sistema simple de análisis por inyección en flujo (FIA) diseñado para implementar la técnica de extracción en fase sólida (SPE) de forma automatizada.

El análisis por inyección en flujo (FIA) se fundamenta en la inyección de un volumen específico de muestra en un canal que alberga una corriente portadora que fluye de forma continua a través del sistema. La muestra inyectada forma

una especie de zona de muestra que se desplaza hacia el detector, responsable de registrar de manera constante la señal en función del tiempo. En este sistema, una vez completada la detección, la muestra es dirigida hacia el desecho (Zagatto et al., 2012). Los componentes principales de un sistema FIA incluyen un dispositivo propulsor de fluidos, comúnmente bombas peristálticas, para la aspiración continua a un flujo constante de muestras y reactivos, a través de tubos de Tygon® destinados a transportar las soluciones al detector. También se emplean dispositivos de inyección de muestra, como válvulas rotatorias de seis o más vías, que permiten la inserción de un volumen de muestra reproducible sin detener el flujo. Los sistemas FIA cuentan con reactores y líneas de conexión compuestos por tubos de politetrafluoroetileno (PTFE) de diferentes diámetros y longitudes. Además, se utilizan celdas de flujo que se colocan en el porta celda del instrumento y permiten realizar mediciones sin interrumpir el flujo (Cerdeja et al., 2014).

La extracción en fase sólida (SPE) comprende un procedimiento que consta de varios pasos para la retención y preconcentración de compuestos de interés (Moldoveanu and David, 2021). En primer lugar, se realiza el lavado y activación de la columna, que consiste en solvatar los grupos funcionales del adsorbente mediante el uso de un solvente orgánico apropiado, para activar su superficie. Este proceso es esencial para lograr una interacción adecuada, entre el adsorbente y el adsorbato. Luego, se hace pasar la muestra que contiene el adsorbato de interés por la columna con un caudal controlado para evitar efectos cinéticos no deseados, lo que conduce a la retención del compuesto en la columna. Posteriormente, se procede al lavado de la columna para eliminar las impurezas retenidas, utilizando solventes débiles que no extraigan el compuesto de interés. Finalmente, se realiza la desorción del adsorbato, también conocida como etapa de elución, utilizando un solvente adecuado para lograr una extracción cuantitativa del adsorbato para su posterior análisis. Es importante seguir estos pasos cuidadosamente para obtener el compuesto de interés, minimizando así las interferencias en las mediciones posteriores (Moldoveanu and David, 2021).

Para el desarrollo de esta tesis, se realizaron diferentes experimentos donde, en cada uno, se empacó una minicolumna (5,0 cm x 0,5 cm) con un sólido diferente.

Los sólidos usados fueron PSAC (0,100 g), NTC (0,100 g), A-NTC (0,467 g) y A-CA (0,236 g). Para empacar los sólidos sin encapsular en las minicolumnas, se utilizó lana de vidrio como material inerte. La cantidad de lana de vidrio empleada fue aproximadamente igual a la cantidad de sólido utilizada. Esta elección se realizó con el fin de disminuir posibles inconvenientes durante el uso de la columna. En ambos extremos se utilizó algodón como frita para evitar pérdidas del adsorbente. En la figura 2.11. se puede ver un esquema del sistema FIA propuesto. Está conformado por una bomba peristáltica (BP) (Gilson® Minipuls 3, USA) y una válvula de inyección (VI) de cuatro vías Rheodyne 5041 (Sigma Aldrich, Alemania). La columna de extracción (CE) se acopló al sistema entre los puertos 1 y 4 de la VI.

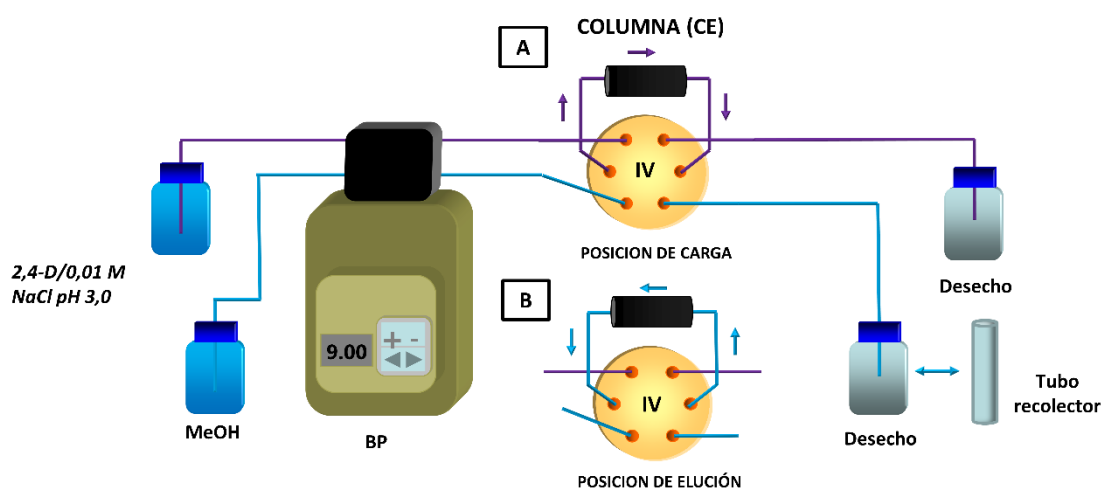


Figura 2.11. Esquema de sistema FIA utilizado para el procedimiento SPE.

Para iniciar el procedimiento de extracción en cada minicolumna, se acondicionó el adsorbente con 4,0 mL de MeOH. Para ello, se encendió la BP con la VI en la posición de elución (B). El solvente pasó a través de la CE a un caudal de 1,0 mL min⁻¹, siendo descartado al final. Una vez que la columna estuvo acondicionada, la VI se giró a la posición de carga (A) y se pasó por la columna 3,0 mL de la solución de NaCl 0,01 M a pH 3,0, para eliminar restos de MeOH y preparar el adsorbente para la adsorción. Luego, se introdujeron 20,0 mL de una solución estándar de 2,4-D a un caudal de 1,30 mL min⁻¹ por la minicolumna de PSAC, mientras que para las minicolumnas con NTC, A-CA y A-NTC, se introdujeron 50,0, 100,0 y 5,0 mL de solución estándar, respectivamente, a un caudal de 0,80 mL min⁻¹. Posteriormente, las columnas se lavaron con una

solución de NaCl 0,01M a pH 3,0 a un caudal de 0,5 mL min⁻¹, para eliminar cualquier residuo de solución de analito que pudiera haber quedado. Para realizar la elución, la VI se giró nuevamente a la posición B y se introdujeron 2,0 mL de MeOH, los cuales pasaron a través de las columnas para eluir/desorber el 2,4-D. Este volumen fue recogido en un tubo recolector y denominado como volumen de elución. Es importante destacar que la elución se realizó en sentido contrario al sentido de carga de la muestra.

Para la cuantificación del 2,4-D en los estudios de extracción con PSAC, se empleó espectroscopia UV-VIS, midiendo la señal de absorbancia del eluato a una longitud de onda de 283 nm. En el caso de NTC, A-CA y A-NTC, se utilizó HPLC, recolectando el volumen de elución y evaporándolo hasta sequedad con un rotoevaporador SpeedVac (SPD111V) bajo condiciones de vacío a 40 °C. Posteriormente, los extractos se reconstituyeron en 1,0 mL de la fase móvil. Las condiciones experimentales de extracción se optimizaron para cada adsorbente estudiado, incluyendo la determinación del volumen óptimo de muestra, volumen óptimo de eluyente, así como el caudal tanto de adsorción como de elución.

2.5.4.2 Retención de 2,4-D y PQ

El procedimiento simultáneo de retención de 2,4-D y PQ se llevó a cabo mediante un sistema en flujo continuo. Para ello, se fabricó una columna de lecho compacto (CLC) de vidrio con una altura total de 6,0 cm, un diámetro interno de 1,5 cm que incluye secciones de entrada y salida. La Figura 2.12a muestra una fotografía de la CLC.

Para empaquetar la columna, se utilizó 1,3224 g de perlas A-CA y 1,3176 g de perlas A-MMT, formando una columna de 4,5 cm de material. Con el fin de evitar la pérdida de material, se empleó algodón en las secciones de entrada y salida. La parte superior de la columna (ver Figura 2.12a) se selló completamente con un tapón de plástico para mantener un flujo continuo. En la Figura 2.12b, se muestra el acoplamiento de la CLC a un sistema continuo simple, constituido por una BP. La entrada de la CLC se conectó a la BP empleando un tubo Tygon® ST de 1,14 mm i.d. Para la salida, se empleó el mismo tubo, que se conectó a una

celda de flujo (Hellma 176.751-QS, 100,0 μL) colocada en el soporte del espectrofotómetro.



Figura 2.12. a) Foto de la CLC con sus respectivas dimensiones; b) Esquema del sistema de flujo.

Se realizó la retención del 2,4-D y PQ utilizando una solución binaria con concentraciones de 0,30 mM de 2,4-D y 0,03 mM de PQ. La diferencia en las concentraciones se debe a la diferencia en la absorptividad molar de cada herbicida, a fines de ser debidamente cuantificado. Esta solución se bombeó a través de la CLC mediante una bomba peristáltica. Durante el estudio, se investigaron dos aspectos clave: el caudal de flujo óptimo y el volumen de ruptura para la columna. El volumen de ruptura se define como la cantidad máxima de solución binaria que puede introducirse en la columna antes de que los contaminantes sean detectados en su salida. Para evaluar diferentes caudales de flujo, se hicieron pasar 20,0 mL de solución binaria a caudales que variaron desde 0,2 hasta 3,0 mL min^{-1} . Para calcular el volumen de ruptura se utilizó un caudal constante de 0,3 mL min^{-1} y se midió el tiempo al cual se observó una variación de la absorbancia de la solución binaria. Durante todo el proceso, la solución binaria se monitoreó midiendo la señal de absorbancia a intervalos regulares, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis en modo cinético. Las mediciones se llevaron a cabo a 283 nm y 258 nm para el 2,4-D y el PQ, respectivamente.

2.6 Referencias

- Afanasov, I.M., Morozov, V.A., Kepman, A.V., Ionov, S.G., Seleznev, A.N., Tendeloo, G. Van, Avdeev, V.V., 2009. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. *Carbon* N. Y. 47, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.004>
- Baig, I.T., Nguyen, Q.-B.D., Jahan-Tigh, R.R., Migden, M.R., 2023. Digital photography for the dermatologist. *Clin. Dermatol.* 41, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.clindermatol.2022.10.001>
- Bandosz, T.J., 2006. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, First Edit. ed. EL SERVIER, New York, USA. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X).
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated Adsorption Carbon., Boca Raton., Taylor & Francis Group.
- Binder, C., Bendo, T., Hammes, G., Neves, G.O., Binder, R., de Mello, J.D.B., Klein, A.N., 2017. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. *Carbon* N. Y. 124, 685–692. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.036>
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* N. Y. 32, 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Bromilow, R.H., 2004. Paraquat and sustainable agriculture. *Pest Manag. Sci.* 60, 340–349. <https://doi.org/10.1002/ps.823>
- Cao, L., Lu, W., Mata, A., Nishinari, K., Fang, Y., 2020. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydr. Polym.* 242, 116389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>
- Cerda, V., Ferrer, L., Avivar, J., Cerda, A., 2014. Flow Analysis: A Practical Guide., Elsevier
- Chadwick, K.D., Mangipudy, R.S., 2014. 2,4-D (2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid), Third Edit. ed, Encyclopedia of Toxicology: Third Edition. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00300-6>
- Chandra, S., Naiker, M., 2022. Applications of infrared spectroscopy in environmental contamination, in: Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier Science, pp. 77–90. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.003>
- Ciftci, H., 2021. An Introduction to Montmorillonite Purification, in: Montmorillonite Clay. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98188>
- Dominguez, M.A., Insausti, M., Ilari, R., Zanini, G.P., 2019. Fluorescence enhancement novel green analytical method for paraquat herbicide quantification based on immobilization on clay. *Analyst* 1. <https://doi.org/10.1039/c9an00387h>
- Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G.O., Nishinari, K., 2007. Multiple Steps and Critical Behaviors of the Binding of Calcium to Alginate - The Journal of Physical Chemistry B (ACS Publications). *Phys. Chem. B* 2456–2462.
- Gao, Y., Zhang, B., Yuan, D., Che, L., Sun, C., Duan, G., Xu, Z., 2022. Successful Treatment of Severe Toxic Hepatitis and Encephalopathy Without Respiratory Failure Caused by Paraquat Intoxication. *Am. J. Med. Sci.* 363, 267–272. <https://doi.org/10.1016/j.amjms.2021.11.003>
- Harrys, D.C., 2016. Quantitative Chemical Analysis., sexta. ed. Barcelona. Editorial

Reverte.

- Hillier, K., Rakkar, M., 2007. Alginic Acid, in: XPharm: The Comprehensive Pharmacology Reference. Elsevier, pp. 1–3. <https://doi.org/10.1016/B978-008055232-3.61186-9>
- Ilari, R., Etcheverry, M., Waiman, C. V., Zanini, G.P., 2021. A simple cation exchange model to assess the competitive adsorption between the herbicide paraquat and the biocide benzalkonium chloride on montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 611, 125797. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125797>
- Jang, J., Nam, Y.T., Kim, D., Kim, Y.-J., Kim, D.W., Jung, H.-T., 2020. Turbostratic nanoporous carbon sheet membrane for ultrafast and selective nanofiltration in viscous green solvents. *J. Mater. Chem. A* 8, 8292–8299. <https://doi.org/10.1039/D0TA00804D>
- Lu, S., Sun, Y., Chen, C., 2019. Adsorption of radionuclides on carbon-based nanomaterials, in: *Interface Science and Technology*. Republic of China, pp. 141–215.
- Ma, H., Hu, M., Zhang, C., Jia, J., Fu, S., Wei, Z., Yun, K., 2023. HPLC-MS/MS determination and the postmortem distribution or postmortem redistribution of paraquat and its metabolites in four fatal intoxication cases. *Forensic Sci. Int.* 345, 111606. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2023.111606>
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., 2006. Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books.
- Moldoveanu, S., David, V., 2021. Solid-phase extraction, in: *Modern Sample Preparation for Chromatography*. Elsevier, pp. 281–421. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2019-0-03561-3>
- Ninago, M.D., López, O.V., Horst, M.F., 2021. The Applications of Hydrogels, Protests and Riots Past: Present and future perspectives. Nova Science Publishers. <https://doi.org/10.52305/ACTC8043>
- Reaves, E., 2021. Paraquat Dichloride Interim Registration Review Decision Case Number 0262. Environmental Protection Agency.
- Roede, J.R., Miller, G.W., 2014. park. *Encycl. Toxicol.* Third Ed. 3, 756–758. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00175-5>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Maurin, G., 2014. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, second. ed. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>
- Saito, T., 2014. Multidimensional Aspects of Single-Wall Carbon Nanotube Synthesis 7–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00002-4>
- Salem, K.S., Rashid, T.U., Asaduzzaman, Islam, M.M., Khan, M.N., Sharmeen, S., Rahman, M.M., Haque, P., 2016. Recent Updates on Immobilization of Microbial Cellulase, in: *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier, pp. 107–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63507-5.00011-3>
- Salomón, Y.L.D.O., Georgin, J., Franco, D.S.P., Netto, M.S., Piccilli, D.G.A., Foletto, E.L., Oliveira, L.F.S., Dotto, G.L., 2021. High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*). *J. Environ. Chem. Eng.* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104911>
- Scheibel, O., Schrlau, M.G., States, U., 2017. Carbon Nanotube-Based Sensors:

- Overview, Comprehensive Biomaterials II. Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10143-2>
- Serban, M., Victor, D., 2022. Essentials in Modern HPLC Separations. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/C2020-0-04542-1>
- Sharma, G., Sharma, S., Kumar, A., Lai, C.W., Naushad, M., Shehnaz, Iqbal, J., Stadler, F.J., 2022. Activated Carbon as Superadsorbent and Sustainable Material for Diverse Applications. Adsorpt. Sci. Technol. 2022, 1–21.
<https://doi.org/10.1155/2022/4184809>
- Skjærvø, S.L., Juelsholt, M., Jensen, K.M.Ø., 2023. In situ scattering studies of material formation during wet-chemical syntheses, in: Comprehensive Inorganic Chemistry III. Elsevier, pp. 248–272. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823144-9.00023-6>
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, J., Crouch, S.R., 2015. Preparación de disoluciones estándar básicas, Fundamentos de química analítica.
- Sun, C., Meany, B., Wang, Y., 2014. Characteristics and Applications of Carbon Nanotubes with Different Numbers of Walls, in: Carbon Nanotubes and Graphene. pp. 8–11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098232-8.00013-9>
- Sze, A., Erickson, D., Ren, L., Li, D., 2003. Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current-time relationship in electroosmotic flow. J. Colloid Interface Sci. 261, 402–410.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00142-5)
- Uddin, F., 2018. Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization, in: Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications. In Tech.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.77987>
- WHO, 2020. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and guidelines to classification, World Health Organization.
- Xu, L., Chen, P., Zhang, X., Lan, D.L., Liu, Y., Lai, W., Shehzad, H., Zhou, L., Ouyang, J., 2024. Synthesis of Zr-based metal-organic framework/MWCNTs composite for adsorption of enrofloxacin from aqueous solution. Sep. Purif. Technol. 334.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126004>
- Zagatto, E.A.G., Oliveira, C.C., Townshend, A., Worsfold, P., 2012. Flow Analysers, in: Flow Analysis with Spectrophotometric and Luminometric Detection. pp. 147–203.
<https://doi.org/doi.org/10.1016/B978-0-12-385924-2.00005-7>
- Zhang, X., Yuan, N., Xu, S., Li, Y., Wang, Q., 2022. Efficient adsorptive elimination of organic pollutants from aqueous solutions on ZIF-8 / MWCNTs-COOH nanoadsorbents : Adsorption kinetics , isotherms , and thermodynamic study. J. Ind. Eng. Chem. 111, 155–167.
- Zhao, J., Liu, X., 2023. Electron microscopic methods (TEM, SEM and energy dispersal spectroscopy), in: Encyclopedia of Soils in the Environment. Elsevier, pp. 575–588.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00013-6>
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H., 2016. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. Appl. Clay Sci. 123, 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024>
- Zulzahrin, Z., Wong, M.L., Naziri, M.R.A., Lau, Y.-L., Vythilingam, I., Lee, W.-C., 2024. Digital microscope-assisted photography improves the accuracy of mosquito wing measurement. Heliyon 10, e25207. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25207>

Capítulo 3

*Sólidos y materiales
carbonosos: Adsorción y
Aplicación en Extracción*

3.1 Introducción

La constante y persistente contaminación de los cuerpos de agua con agroquímicos tiene impactos tangibles y significativos en la sociedad, que van desde los daños en ecosistemas acuáticos y el deterioro ambiental hasta intoxicaciones y efectos crónicos en los seres humanos (Intisar et al., 2023; Meftaul et al., 2020; Peluso et al., 2023). Por ello implementar acciones como la descontaminación de aguas y la optimización en los sistemas de tratamiento de muestras acuosas, como SPE, para cuantificación de herbicidas se hacen imprescindibles.

La adsorción es una herramienta ventajosa para llevar adelante estos propósitos, ya que es económica en términos operativos, es rápida, eficiente y no genera subproductos (Jatoi et al., 2021; Nageeb, 2013). De esta manera, es crucial desarrollar y estudiar adsorbentes que sean eficaces, económicos, fáciles de manejar y versátiles (Arghavani-Beydokhti et al., 2023; Tamilselvam et al., 2023). Además, investigar las interacciones específicas entre adsorbente y adsorbato es fundamental para comprender mejor los procesos de adsorción y desorción en los sistemas.

El presente capítulo está dividido en dos partes. La primera parte tiene como objetivo evaluar los procesos de adsorción-desorción de 2,4-D en carbón activado proveniente de cascara de maní (PSAC), en presencia de diferentes solventes y diferentes pH, y aplicar este conocimiento en un procedimiento de SPE. Se presenta así un estudio de isotermas de adsorción y un estudio cinético de la desorción en "batch" de 2,4-D en varios disolventes, y un procedimiento SPE empaquetando una minicolumna con el PSAC y acoplándola a un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA).

La segunda parte de este capítulo tiene como objetivo realizar un estudio comparativo del comportamiento de adsorción del 2,4-D en PSAC y en NTC sin encapsular y encapsulados en perlas de alginato, y su posterior aplicación en sistemas en flujo. Se presenta los estudios de adsorción-desorción en "batch" del 2,4-D en PSAC y NTC, así como de las perlas, A-CA y A-NTC, y su posterior aplicación en SPE, empaquetando cada uno de estos materiales en minicolumnas y acoplándola a un sistema FIA.

3.2 Carbón Activado proveniente de Cascara de Maní (PSAC)

En esta primera parte del capítulo, se presentan los resultados y discusión de los estudios realizados utilizando como adsorbente carbón activado proveniente de cáscara de maní (PSAC). Los procedimientos experimentales para llevar a cabo los estudios cinéticos de adsorción-desorción y las isothermas de adsorción, así como el proceso de extracción y preconcentración del 2,4-D en una columna de PSAC, se detallan en el capítulo 2.

3.2.1 Caracterización del PSAC

Adsorción/desorción de nitrógeno (N_2) a 77 K

El estudio textural a partir de la adsorción-desorción de nitrógeno es un dato importante para obtener información sobre la superficie de un adsorbente. Esta técnica se encuentra detallada en la sección 2.4.4.

La figura 3.1. muestra la isoterma de adsorción- desorción de N_2 a 77 K en el PSAC. Según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015) la isoterma es de tipo I en la parte inicial, y está asociada con estructuras microporosas. A presiones relativas intermedias y altas, la isoterma corresponde a un tipo IV con histéresis tipo H4, lo que significa que también tiene en su superficie estructura mesoporosa. Este tipo isothermas se encuentran frecuentemente en carbones con estructuras micro-mesoporosas (Kumar and Jena, 2016; Sych et al., 2012). A partir de esta isoterma es posible calcular las propiedades texturales del PSAC, obteniendo así un valor de área superficial BET de $1240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, como también el volumen de microporos ($V_{\mu}=0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y el volumen de poro total ($V_{\text{total}}=0.75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Las características texturales de los carbones activados, como el valor del área superficial, dependen de diversos factores como la temperatura, los métodos de activación, la materia prima y el activante utilizado. En los estudios que emplean carbón activado como adsorbente, se busca siempre que este tenga un área superficial grande, ya que es un factor determinante en el proceso de adsorción. Por ello, diferentes investigaciones optimizan todos los parámetros de activación posibles del carbón para obtener la mayor cantidad de área superficial. Por ejemplo, Ying Xie et al. lograron valores de $2081 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área

con un carbón activado proveniente de cáscara de avellanas, mientras que Alekhika Tripathy et al. lograron valores de $620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con un carbón activado obtenido de cáscara de plátano, (Tripathy et al., 2021; Xie et al., 2021). Considerando estos valores y otros encontrados en la literatura (Foo and Hameed, 2012; Kayiwa et al., 2021; Menya et al., 2018), el valor del área obtenido para el PSAC se sitúa dentro de los rangos típicos observados para este tipo de carbones activados.

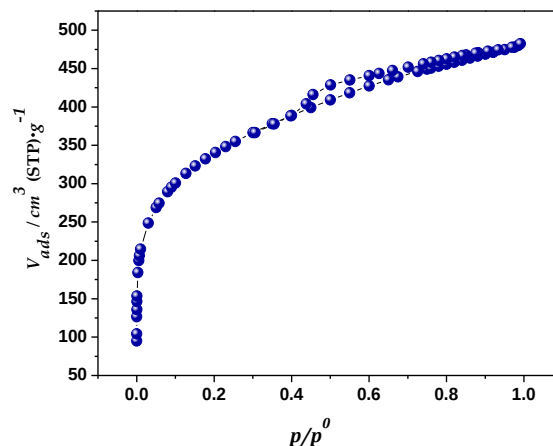


figura 3.1. Adsorción/desorción de N_2 a 77K.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite obtener información muy valiosa, relacionada con las propiedades texturales superficiales de los materiales estudiados. La Figura 3.2 muestra las imágenes SEM del PSAC, se evidencia que la superficie no es uniforme, además de tener rugosidades y algunos defectos. Estas características superficiales son ideales en materiales adsorbentes sugiriendo junto con los valores de área, el alto potencial en su capacidad adsorbente.

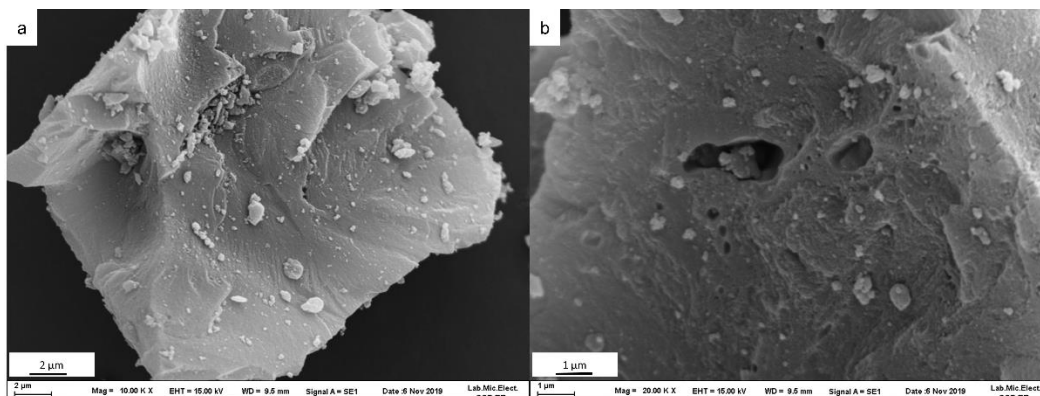


Figura 3.2. Imágenes del SEM del PSAC a escala de a) 2 μm ; b) 1 μm

Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (FTIR) permitió estudiar la presencia de los principales grupos funcionales del PSAC. En la Figura 3.3 se muestra el espectro infrarrojo del PSAC observando un espectro típico de un carbón activado proveniente de subproductos naturales (Altintig et al., 2016; Bansal and Goyal, 2005; Demiral and Güngör, 2016). En el espectro la amplia banda a 3410 cm^{-1} puede asignarse a la frecuencia de estiramiento O-H de los grupos hidroxilo de alcoholes y ácidos carboxílicos. La banda de $1000\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ puede atribuirse a la presencia de enlaces C-O y C-O-H de los grupos carboxilo. Las señales de baja intensidad hacia 1384 cm^{-1} pueden atribuirse al C=C de grupos aromáticos en la superficie del adsorbente (Yang and Qiu, 2010). La banda a 1570 cm^{-1} puede atribuirse al enlace C=O debido a la presencia en la superficie de cetonas, aldehídos, lactonas y grupos carboxilo. (Bansal and Goyal, 2005; Kirbiyık et al., 2017).

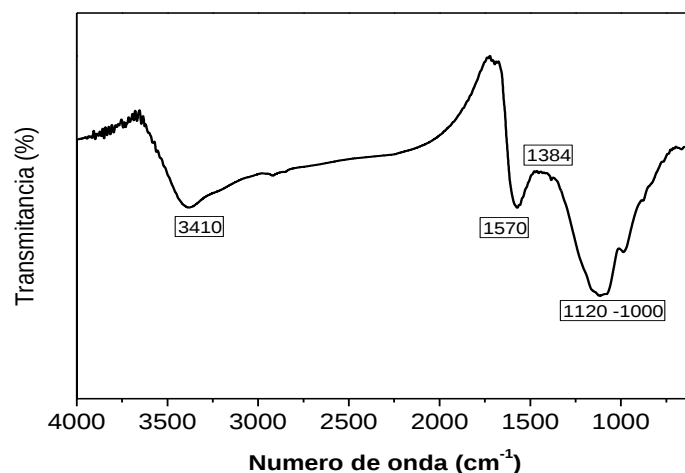


Figura 3.3. El espectro FTIR del PSAC

Método de Boehm

Tal como se detalló en la sección 2.4.1, el método o titulación de Boehm se utiliza para la determinación de los diferentes grupos oxigenados en la superficie de materiales de carbono. Este método permite determinar la cantidad de grupos ácidos, como carboxílicos, lactónicos y fenólicos, y la cantidad de grupos básicos.

Como se muestra en la Tabla 3.1, se obtuvo un total de 4,60 mmol/g de grupos ácidos y 1,27 mmol/g de grupos básicos para PSAC, obteniendo más grupos ácidos que básicos, lo que confiere un carácter ácido a la superficie del PSAC. La superficie de los carbones activados presenta diferentes grupos funcionales de oxígeno y la naturaleza de estos grupos funcionales depende del método de activación, principalmente del agente oxidante. Por tanto, estos valores son coherentes teniendo en cuenta que el agente oxidante utilizado para la activación del PSAC fue el H_3PO_4 . Además, los efectos del tratamiento térmico y de la oxidación química sobre los grupos funcionales de oxígeno superficiales de este tipo de materiales carbonosos han sido ampliamente estudiados y discutidos en la bibliografía con base a los métodos de Boehm (Bandosz, 2006; Boehm, 2002). En este método, el tratamiento térmico que implica la exposición del material a altas temperaturas en ausencia o presencia de gases oxidantes, puede alterar significativamente la estructura y composición de la superficie del carbón activado. Esto puede conducir a la formación, eliminación o modificación de

grupos funcionales de oxígeno, como los grupos carboxílicos, fenólicos y lactónicos, que son fundamentales para sus propiedades de adsorción y reactividad química (Schönherr et al., 2018). Por otro lado, la oxidación química implica la reacción del material carbonoso con agentes oxidantes, como ácidos fuertes o agentes de peroxidación. Este proceso puede introducir nuevos grupos funcionales en la superficie del carbón activado o modificar los existentes, lo que puede tener un impacto significativo en sus propiedades físicas y químicas (Shrestha and Rajbhandari, 2021).

Tabla 3.1. *Propiedades químicas superficiales del PSAC.*

Grupos funcionales oxigenados superficiales [mmol g⁻¹]				
Grupos ácidos			Ácidos (total)	Básicos (Total)
Carboxílico	lactónico	fenólico		
1,18	2,22	1,20	4,60	1,27

Potencial zeta

La movilidad electroforética se determina experimentalmente y como ya se ha mencionado en la sección 2.4.2, a partir de ella se obtienen los valores de potencial zeta.

La Figura 3.4 muestra la variación del potencial zeta en función del pH en suspensiones acuosas de PSAC. La carga superficial del PSAC depende de su comportamiento ácido-base, por lo que se midió la movilidad electroforética en un rango de pH de 2,0 a 10,0. Esta variación en la carga del pH se debe principalmente a los grupos oxigenados de la superficie. La figura muestra que a medida que aumenta el pH, el potencial zeta se hace más negativo. Este comportamiento puede deberse a la desprotonación de los grupos ácidos de la superficie. Los resultados son coherentes con los valores obtenidos por el método de Boehm (Tabla 3.1).

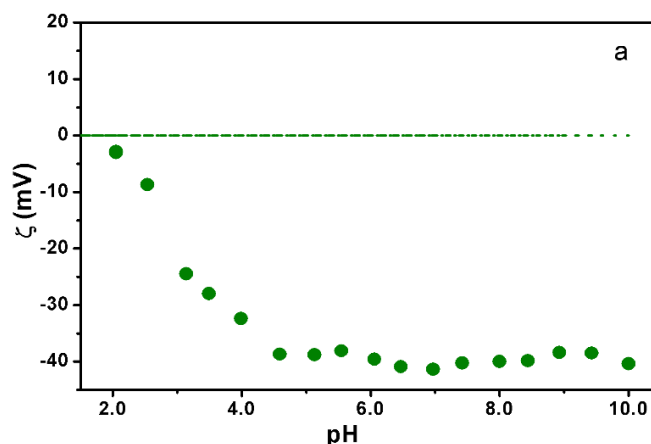


Figura 3.4. Potencial zeta en función del pH en suspensiones acuosas de PSAC.

3.2.2 Estudios de adsorción/desorción en batch

3.2.2.1 Cinéticas de adsorción/desorción

La Figura 3.5a muestra la cantidad de 2,4-D adsorbida en PSAC en función del tiempo a pH 3,0. Se observa que a partir de 25 minutos, la cantidad adsorbida (q_t) no presenta cambios, lo que sugiere que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Este tiempo de equilibrio es significativamente menor en comparación con otros sistemas similares que utilizan carbones activados para adsorber 2,4-D, donde se reportan tiempos de equilibrio de 1 hora (Yazid et al., 2024), 7,5 horas (Hameed et al., 2009) e incluso hasta 10 horas (Alberti et al., 2023). El corto tiempo en el que se establece el equilibrio en las condiciones estudiadas indica una alta afinidad del herbicida por la superficie del PSAC. Esta afinidad puede atribuirse a la gran área superficial del PSAC y a su naturaleza ácida, que proporciona una gran cantidad de grupos oxigenados disponibles para interactuar con el 2,4-D.

Existen diferentes modelos matemáticos que se utilizan para ajustar datos experimentales de cinéticas de adsorción, y cada uno de ellos se basa en ciertos postulados sobre los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción. Entre estos modelos, el modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren, 1898) es uno de los más utilizados. Este modelo asume que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa del adsorbato desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.

En los últimos años, varios estudios bibliográficos han señalado que no es adecuado determinar el mecanismo de una reacción de adsorción únicamente en función del mejor ajuste matemático a los datos experimentales (Moussout et al., 2018; Regazzoni, 2020; Rodrigues and Silva, 2016). J. Simonin. realizó una revisión bibliográfica concluyendo que muchos estudios aplican diferentes modelos matemáticos a sus datos experimentales y definen el mecanismo de la reacción en función de la ley de velocidad que produzca el coeficiente de correlación (R^2) más alto (Simonin, 2016). Sin embargo, el valor de R^2 por sí solo no es suficiente ni para validar un modelo matemático ni para afirmar que la reacción química sigue el mecanismo propuesto por dicho modelo. Una conclusión similar se presenta en el trabajo de Emmanuel D. Revellame et al. (Revellame et al., 2020) quien también concluye que con solo el R^2 no es suficiente para afirmar que una reacción química se rija bajo un mecanismo cinético.

Por lo tanto, en esta tesis se realizaron los ajustes de las cinéticas mediante la ecuación de pseudo-primer orden solo con el fin de visualizar mejor las tendencias de adsorción de los datos experimentales y comparar los valores de los ajustes. Es importante mencionar que no se pretende en ningún momento establecer que ese es el mecanismo real de la adsorción ni fundamentar interacciones intermoleculares solo con el ajuste del modelo.

El modelo cinético de pseudo-primer orden (Saleh, 2022), se describe en la ecuación (7, donde q_t (mmol g^{-1}) y q_e (mmol g^{-1}) son la cantidad de 2,4-D adsorbido al tiempo t (min) y al equilibrio, respectivamente. k es la constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden.

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (7)$$

Los datos ajustados mediante este modelo cinético permitieron la determinación de parámetros que facilitaron una mayor claridad en la observación de la tendencia, así como el cálculo de la cantidad de herbicida adsorbida en el equilibrio a pH 3,0 (q_e), el cual tiene un valor de $1,43 \text{ mmol g}^{-1}$.

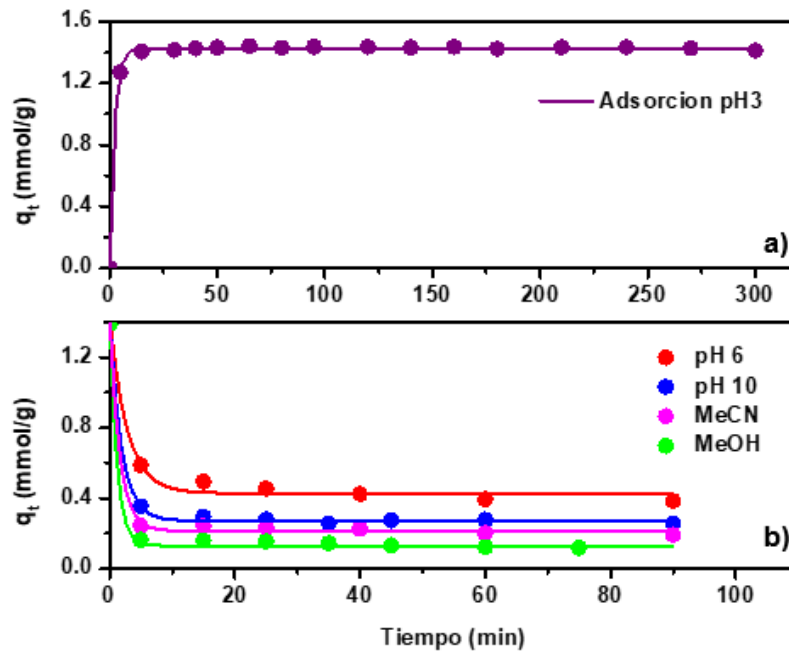


Figura 3.5. a) Cinética de adsorción de 2,4-D en PSAC a pH 3,0 ($C_0 = 1,0 \text{ mM}$) b) Cinética de desorción en diferentes disolventes a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ($q_e = 1,43 \text{ mmol g}^{-1}$)

La Figura 3.5b muestra la cinética de desorción del 2,4-D previamente adsorbido a pH 3,0 y posteriormente desorbido utilizando cuatro solventes diferentes (soluciones de NaCl a pH 6,0 y pH 10,0, MeCN, MeOH). Los datos experimentales se ajustaron mediante la ecuación (8), donde q_i representa la cantidad de herbicida adsorbida a pH 3,0 ($1,43 \text{ mmol g}^{-1}$), q_{td} (mmol g^{-1}) indica la cantidad de 2,4-D presente en el tiempo "t" durante la desorción, q_f (mmol g^{-1}) es la cantidad de 2,4-D que permanece adsorbida en la superficie del PSAC después de alcanzar el equilibrio de desorción y k_d es la constante de velocidad del proceso de desorción.

$$q_{td} = q_f + (q_i - q_f)e^{-k_d t} \quad (8)$$

A partir de la ecuación (8) se obtuvieron valores de k_d que fueron utilizados para comparar las cinéticas de desorción de 2,4-D desde PSAC en los diferentes solventes. Para evaluar la capacidad de cada solvente en la desorción del herbicida, se calculó la cantidad total de herbicida desorbido (q_{des}) mediante la ecuación (9).

$$q_{des} = (q_i - q_f) \quad (9)$$

Los parámetros de ajuste de los datos experimentales de la Figura 3.5b se calcularon y se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de desorción de 2,4-D en PSAC a 25,0 °C

Solvente	q_f (mmol/g)	q_{des} (mmol/g)	k_d (min ⁻¹)	R ²
Solución a pH 6,0	0,429	0,999	0,487	0,987
Solución a pH 10,0	0,273	1,155	0,535	0,998
MeCN	0,215	1,213	0,638	0,998
MeOH	0,129	1,299	0,876	0,993

Como puede verse en la tabla 3.2 y en la figura 3.5b, en solución acuosa, los valores de k_d y q_{des} son mayores a pH 10,0 que a pH 6,0, lo que indica que la velocidad de desorción y la cantidad desorbida de 2,4-D aumentan al aumentar el pH. Este comportamiento puede explicarse ya que a medida que aumenta el valor de pH, aumentan tanto la carga negativa de la superficie de PSAC (Figura 3.4) como el número de moléculas en su forma desprotonada (Figura 2.1) (Njoku et al., 2015). Así, la repulsión electrostática podría facilitar el mecanismo de desorción. La Tabla 3.2 también muestra que tanto q_{des} como k_d son mayores en solventes como MeOH y MeCN que en solución acuosa a diferentes pH. Estos parámetros indican que la interacción del 2,4-D con estos solventes es más fuerte que las interacciones electrostáticas y de puente de hidrógeno que pueda llegar a tener el 2,4-D con los grupos funcionales de la superficie del PSAC. Este comportamiento sugiere que la naturaleza orgánica del herbicida juega un papel importante en la desorción de la superficie del PSAC.

Otro parámetro a considerar para describir la cinética de desorción del 2,4-D en el PSAC es el comportamiento de desorción del herbicida a diferentes temperaturas. El estudio cinético de cualquier reacción química a diferentes temperaturas puede proporcionar información sobre la reacción, como su energía de activación (E_a). La constante de velocidad de desorción puede expresarse según la ecuación de Arrhenius (Ashter, 2014) como:

$$k_d = A_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (10)$$

donde A_0 es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación de la desorción, R es la constante de los gases y T es la temperatura de la solución. Así, a partir del valor de E_a es posible determinar la k_d de desorción a cualquier temperatura.

La Figura 3.6 muestra los estudios cinéticos de desorción a pH 6,0 y 10,0, realizados a temperaturas de 10,0, 25,0 y 45,0 °C. Los ajustes respectivos para la Figura 3.6a y Figura 3.6b se llevaron a cabo utilizando la ecuación 8, y los valores de k_d se detallan en la Tabla 3.3. En esta figura, se observa que tanto el pH como la temperatura son factores que influyen en los valores máximos de desorción obtenidos mediante las cinéticas de desorción del 2,4-D adsorbido en el PSAC. Se evidencia una relación directa entre la temperatura y la velocidad desorción, ya que a mayores temperaturas se favorece el proceso de desorción. Este comportamiento es el esperado, ya que la mayoría de las reacciones químicas se encuentran favorecidas por un aumento de la temperatura. Para este sistema en particular, Li et al. proponen que un aumento en la temperatura produce un aumento en la solubilidad del 2,4-D en agua lo que resulta en una disminución de su hidrofobicidad y, consecuentemente, una reducción de su afinidad relativa a la superficie del carbón activado (Li et al., 2021). Aunque se observa una tendencia de mayor desorción a temperaturas más altas, la diferencia en la velocidad y cantidad desorbida a 40 y 25°C no es significativa. Por tanto, se trabajó a 25°C tanto para sistemas en "batch" como para procedimientos de SPE, ya que esta temperatura se encuentra cercana a la temperatura ambiente y facilita la manipulación experimental sin comprometer la eficacia del proceso de desorción.

En las Figura 3.6c y Figura 3.6d, se muestra el ajuste lineal de $\ln k_d$ versus $1/T$, cuya pendiente corresponde a $-E_a/R$ de acuerdo con la ecuación (10). Se determinaron los valores de E_a a partir de esta pendiente, los cuales fueron de 7,4 kJ/mol y 11,5 kJ/mol para la desorción a pH 6.0 y 10.0, respectivamente. Si bien no hay datos informados para la E_a de los procesos de desorción, los valores obtenidos se encuentran dentro del orden de magnitud informados para la adsorción de 2,4-D sobre carbón activado (Aksu and Kabasakal, 2004).

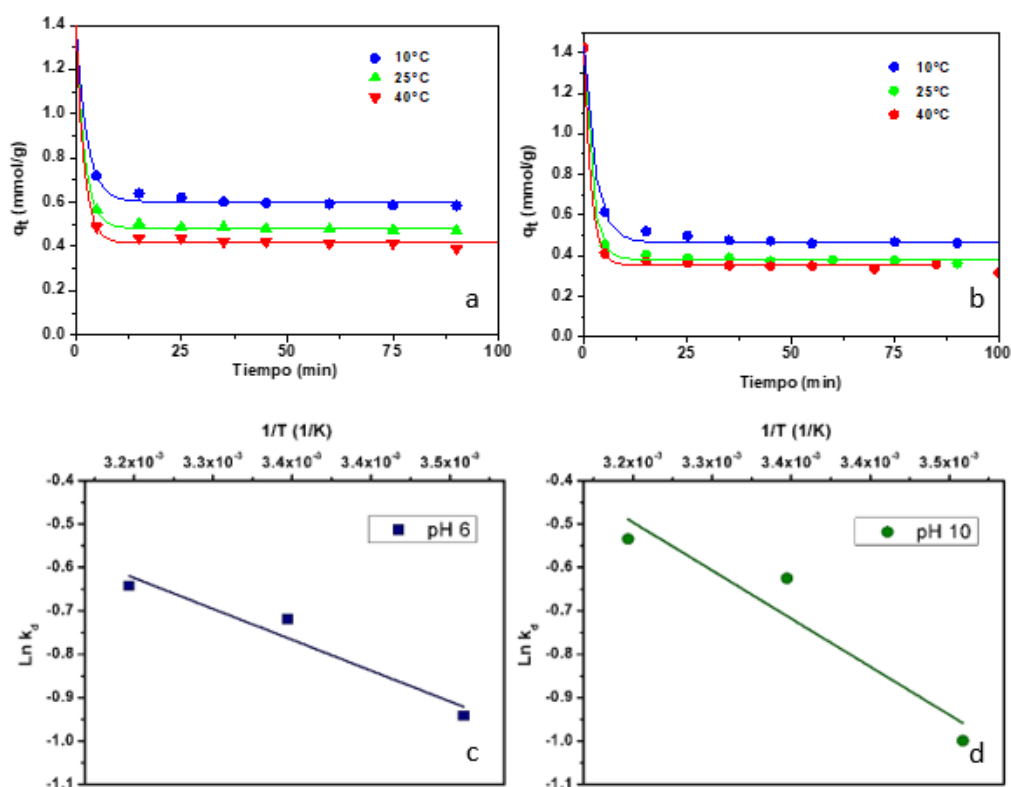


Figura 3.6. Cinética de desorción de 2,4-D a 10,0°C, 25,0°C, 40,0°C a) pH=6,0 b) pH=10,0. Gráfico $\ln k_d$ vs $1/T$ de c) pH 6.0 d) pH 10.0

A pesar de la existencia de información en la literatura sobre el comportamiento del 2,4-D adsorbido en carbón activado en relación con el pH (Doczekalska et al., 2018; Hassan, 2019; Li et al., 2018), existe una falta de estudios cinéticos que proporcionen detalles sobre el perfil de la cantidad desorbida con el tiempo o sobre el valor de k_d bajo los diferentes parámetros estudiados. Además, la contribución de la literatura respecto a estos parámetros en solventes orgánicos es limitada, a pesar de su gran relevancia en aplicaciones analíticas.

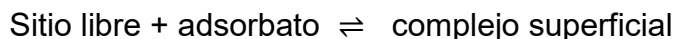
Tabla 3.3. Parámetros de desorción de 2,4-D sobre PSAC a diferentes temperaturas y valores de pH

Temperatura	k_d	
	pH 6,0	pH 10,0
10,0 °C	0,390	0,368
25,0 °C	0,487	0,535
40,0 °C	0,526	0,586

3.2.2.2 Isoterma de Adsorción

Una forma de conocer el comportamiento macroscópico del 2,4-D frente a la superficie de PSAC en todos los sistemas de interés para este estudio, no es sólo conocer su perfil cinético sino también estudiarlos en condiciones de equilibrio a través de isothermas de adsorción. Las isothermas de adsorción describen la cantidad de adsorbato adsorbido en el adsorbente en función de la concentración del adsorbato en equilibrio. Estas isothermas se pueden ajustar con modelos matemáticos que se basan en una serie de supuestos que están relacionadas principalmente con la heterogeneidad/homogeneidad de los adsorbentes, el tipo de cobertura y la posibilidad de interacción entre las especies adsorbidas (Rezakazemi and Zhang, 2018). Dos modelos ampliamente utilizados de isoterma de adsorción son los modelos de Langmuir y Freundlich.

El modelo de Langmuir se basa en ciertas hipótesis para la reacción de adsorción. Supone que el sólido tiene una capacidad de adsorción limitada q_{max} . Supone además que (i) todos los sitios de adsorción son idénticos, que (ii) cada sitio retiene una molécula del compuesto dado y que (iii) todos los sitios son energética y estéricamente independientes de la cantidad adsorbida (Limousin et al., 2007). Así la reacción que se considera es



Que una isoterma de Langmuir ajuste correctamente los datos experimentales, no necesariamente indica que cumpla con todos los supuestos, para afirmarlo se necesitarían experimentos adicionales. Aun así, es un buen punto de partida para conocer el proceso de adsorción, determinar la capacidad máxima de adsorción del sólido, q_{max} , y plantear una constante K_L para la reacción que brinda información de la afinidad del adsorbato por el sólido. Diferentes estudios donde se adsorben herbicidas u otras moléculas orgánicas en carbones activados utilizan este modelo para ajustar sus datos experimentales (Garba et al., 2024; La et al., 2024; Machida et al., 2005). La isoterma de Langmuir puede describirse de la siguiente manera:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} * K_L * C_{eq}}{(1 + K_L * C_{eq})} \quad (11)$$

Donde, q_{eq} representa la cantidad de herbicida adsorbido por gramo de adsorbente (mmol g^{-1}), C_{eq} es la concentración de equilibrio del herbicida (mM); q_{max} denota la cantidad máxima de herbicida adsorbido por gramo de adsorbente (mmol g^{-1}) y K_L significa la constante de langmuir (L mmol^{-1}), la cual está relacionada con la afinidad del adsorbato por el adsorbente.

La ecuación de Freundlich (Freundlich, 1907) es un modelo de adsorción empírico y es ampliamente utilizado en química ambiental. La ecuación aplica muy bien para sólidos con propiedades superficiales heterogéneas y para las superficies sólidas heterogéneas en general. (Stumm, 1992; Limousin et al., 2007). Esta ecuación empírica está basada en la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración de soluto remanente en la solución de la siguiente manera:

$$q_{eq} = K_F C_e^n \quad (12)$$

Donde q_{eq} es la cantidad de herbicida adsorbido por gramo de adsorbente, C_e es la concentración de adsorbato en el equilibrio (mM), K_F y n son constantes, que pueden ser relacionadas con la afinidad del adsorbato por el adsorbente ya que describen la forma de la isoterma.

Esta ecuación suele emplearse para describir isothermas de adsorción de algunos compuestos orgánicos en carbón activado (Njoku et al., 2015; Xiao et al., 2020). Sparks et al. menciona que, aunque diferentes autores han utilizado a menudo los parámetros K_F y n para sacar conclusiones sobre los mecanismos de adsorción y han interpretado las múltiples pendientes de las isothermas de Freundlich como prueba de la existencia de diferentes sitios de unión, tales interpretaciones son especulativas (Sparks et al., 2024). Sin embargo, resulta especialmente útil para comparar la adsorción del mismo adsorbato en una superficie dada bajo diferentes condiciones experimentales.

Durante el desarrollo de esta tesis, se emplearon los modelos mencionados para analizar los datos experimentales. Estos ajustes matemáticos son útiles para identificar las tendencias en los equilibrios de adsorción. Además, al garantizar que los datos experimentales son medidos bajo los mismos parámetros, es posible comparar los valores ajustados por cada uno de los modelos empleados.

La Figura 3.7 muestra las isotermas de adsorción de 2,4-D en PSAC en diferentes solventes. Los datos experimentales fueron ajustados con la ecuación de Freundlich (ecuación (12)). Los parámetros proporcionados por estos ajustes (K_F y n) se utilizaron para comparar la afinidad del 2,4-D con la superficie del PSAC en los diferentes solventes. La Tabla 3.4 muestra los parámetros de ajuste utilizando la ecuación de Freundlich (ecuación (12)).

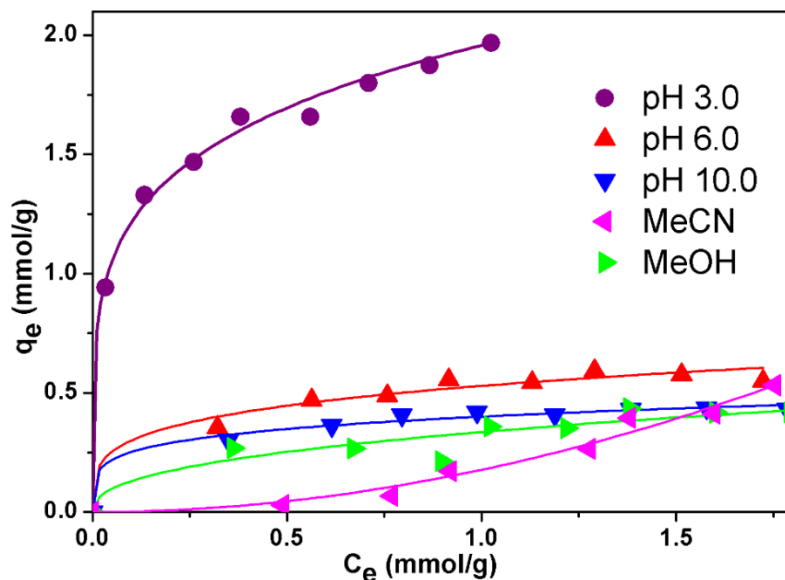


Figura 3.7. Isotermas de adsorción a pH 3,0, 6,0, 10,0 y en MeOH y MeCN

Tabla 3.4. Parámetros de ajuste de la isoterma de adsorción experimental mediante el modelo de Freundlich

solvente	Isoterma de Freundlich		
	K_F *	n	R^2
Solución acuosa pH 3,0	1,957	4,824	0,995
Solución acuosa pH 6,0	0,529	4,058	0,972
Solución acuosa pH 10,0	0,400	4,982	0,987
MeOH	0,336	2,432	0,915
MeCN	0,178	0,512	0,973

* Cada valor de K_F tendrá las unidades en función de su respectivo valor de n :

$$K_F = \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mmol}} \right)^n \right].$$

La Figura 3.7 muestra que la mayoría de las isothermas tienen una forma en L sin llegar a una meseta o “plateau” para el rango de concentración estudiado, excepto la isoterma de MeCN, que parece estar en la primera etapa de un comportamiento de tipo S (Giles et al., 1974; Limousin et al., 2007). La forma en L para estas isothermas indica una saturación progresiva de la superficie del PSAC, donde la saturación completa no se alcanza bajo las condiciones experimentales. Por otro lado, si se comparan las isothermas a pH 3, 6 y 10 podemos observar que la forma de las isothermas sugiere que el 2,4-D tiene una alta afinidad por la superficie del PSAC a pH 3.0 y que la afinidad es menor a pH 6 y mucho menor a pH 10. Este comportamiento observado en soluciones acuosas también se observa cuando el 2,4-D se disuelve en MeOH, aunque en este caso la afinidad es mucho menor que en soluciones acuosas a cualquier pH. Por otro lado, la isoterma de adsorción de 2,4-D sobre PSAC en MeCN muestra un comportamiento totalmente diferente. La forma de la isoterma indica una afinidad notablemente baja del herbicida por la superficie a bajas concentraciones en ese solvente orgánico. Los valores de K_F (Tabla 3.4) muestran una tendencia donde K_F (pH 3.0) > K_F (pH 6.0) > K_F (pH 10.0) > K_F (MeOH) > K_F (MeCN). Estos resultados son consistentes con los obtenidos en las cinéticas de desorción del 2,4-D (figura 3.5). La poca afinidad del herbicida por la superficie del PSAC en solventes orgánicos resalta la marcada preferencia de la región no polar del 2,4-D por MeOH y MeCN antes que por la superficie. Como consecuencia, se observa una mayor desorción del 2,4-D en estos solventes orgánicos en comparación con la solución acuosa. Del mismo modo, al comparar los resultados de las isothermas de adsorción y las cinéticas de desorción a diferentes valores de pH con los resultados en los solventes orgánicos, se puede decir que la afinidad del herbicida por estos solventes es más importante que las interacciones electrostáticas y de puente de hidrógeno que el 2,4-D pueda tener con los grupos funcionales de la superficie del PSAC. El comportamiento a diferentes pH concuerda con lo observado por otros investigadores en estudios similares utilizando carbón activado de otras fuentes naturales (Kırbıyık et al., 2017; Lelifajri et al., 2018) pero hasta el momento no hay información en la bibliografía de isothermas realizadas en solventes orgánicos.

3.2.3 Aplicación del PSAC en extracción

Una vez evaluada adsorción y la capacidad de diferentes solventes en la desorción de 2,4-D desde la superficie del PSAC, estos resultados se aplicaron en el desarrollo de un método empleando la técnica de SPE. Con este fin, se diseñó un sistema FIA al que se le acopló una minicolumna empacada con PSAC y se siguió el protocolo descrito en la sección 2.5.4.1. Como se indicó, se hicieron pasar soluciones estándar de 2,4-D de diferentes concentraciones, ajustadas a pH 3,0, por la columna de PSAC para su adsorción y se utilizó MeOH como eluyente. La Figura 3.8 muestra la optimización de variables significativas del sistema de extracción, como el caudal de la muestra y el eluyente, el volumen de la muestra y el volumen del eluyente. Se seleccionaron los valores óptimos considerando la señal de absorbancia medida a 280 nm.

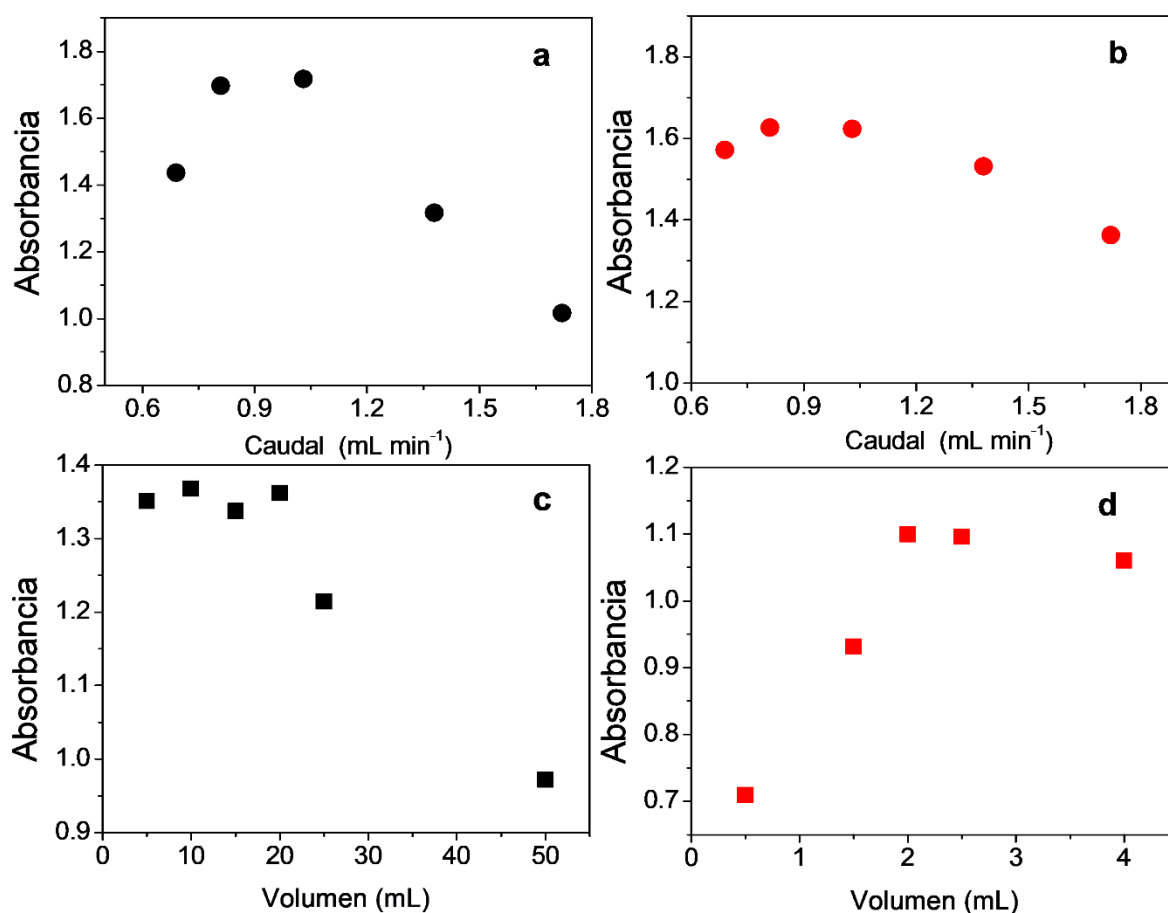


Figura 3.8. Parámetros de optimización del sistema FIA-SPE. a) Caudal de carga de la muestra b) Caudal de elución c) volumen de carga de la muestra d) volumen de elución

Las Figura 3.8a y Figura 3.8b presentan la evaluación del caudal de la muestra y el eluyente en un rango de 0,69 a 2,07 mL min⁻¹ y de 0,69 a 1,72 mL min⁻¹, respectivamente, mientras se mantienen las demás variables constantes (Volumen de una solución de 2,4-D 0,5 mM: 7,1 mL; Volumen de elución: 4,5 mL de MeOH). Se observó un ligero aumento en la señal de absorbancia hasta una caudal de 1,03 mL min⁻¹ para ambas variables. A caudales superiores a este valor, se evidenció una disminución significativa en la señal, posiblemente debido a un tiempo de contacto más corto entre el 2,4-D y el PSAC, así como entre el PSAC y el MeOH, durante la carga de muestra y la elución, respectivamente. En función de estos resultados, se seleccionó el valor de 1,03 mL min⁻¹ para ambos caudales.

El volumen de muestra puede afectar la eficiencia de extracción del compuesto a extraer. Por lo tanto, se estudió el volumen adecuado para cargar en la columna dentro del intervalo de 5,0 a 25,0 mL, manteniendo la cantidad de 2,4-D constante. En la Figura 3.8c se muestra la optimización, donde se hizo pasar por la columna de PSAC diferentes volúmenes de soluciones estándar que contenían la misma cantidad de 2,4-D. Se observó que los volúmenes superiores a 20,0 mL producían una disminución en la señal de absorbancia y, por lo tanto, se fijó en 20,0 mL como el volumen de ruptura o volumen de muestra.

Finalmente, se estudió el volumen de MeOH necesario para desorber el 2,4-D retenido en la columna en el intervalo de 1,0 a 4,5 mL. Para ello, se hicieron pasar 20,0 mL de una solución de 2,4-D 0,5 mM por la columna de PSAC a 1,03 mL min⁻¹. Luego, se pasó el volumen probado de MeOH a través de la columna al mismo caudal para realizar la elución. Como se puede ver en la Figura 3.8d, los volúmenes de MeOH inferiores a 2,0 mL condujeron a una señal de absorbancia más baja, lo que significa que parte del analito aún estaba retenido. Los volúmenes superiores a 2,0 mL no mostraron valores de absorbancia más altos, e incluso se observó una ligera disminución en la señal debido a un efecto de dilución. Así, se concluyó que se obtenía una elución cuantitativa con 2,0 mL de MeOH.

Los parámetros analíticos del método de extracción se evaluaron en términos de linealidad, repetibilidad, y precisión intermedia, ambas expresadas como

porcentaje de desviación estándar relativa (RSD %). La curva de calibración se construyó en el rango de $2,26 \times 10^{-3}$ a $2,94 \times 10^{-2}$ mM al pasar 20,0 mL de soluciones estándar de 2,4-D a través de la columna (seis puntos con dos réplicas). La ecuación de regresión fue $A = (19,37 \pm 1,29) [2,4\text{-D L mmol}^{-1}] + (0,12 \pm 0,02)$ con un coeficiente de correlación de 0,991. La repetibilidad se evaluó mediante el cálculo del valor de RSD (%) obtenido a partir de la introducción en el sistema FIA de una solución de $1,13 \times 10^{-2}$ mM de 2,4-D 8 veces sucesivas en un día. Por otro lado, la precisión intermedia se evaluó calculando el valor de RSD% para la misma concentración, por triplicado, en 3 días consecutivos. Los valores de RSD obtenidos fueron del 0,70 % y 1,60 %, respectivamente, lo que demostró una alta repetibilidad y precisión intermedia para el método desarrollado con la columna empacada con PSAC. Cabe destacar que la columna se mantuvo estable hasta 97 ciclos de adsorción-elución sin deterioro ni disminución de la capacidad de extracción de 2,4-D. Estos resultados muestran que la capacidad de adsorción del PSAC se mantiene aproximadamente constante, lo que indirectamente podría indicar que sus propiedades reactivas no muestran cambios significativos durante los sucesivos procedimientos de extracción.

3.2.4 Conclusiones

El carbón activado derivado de cáscaras de maní fue caracterizado y empleado para llevar a cabo un estudio detallado de las cinéticas de desorción del 2,4-D. Estas cinéticas se realizaron tanto en solución acuosa, variando el pH entre 6,0 y 10,0, como en los solventes orgánicos MeOH y MeCN. Los datos experimentales se ajustaron mediante un modelo cinético de pseudo primer orden. Los valores de las constantes obtenidas concuerdan con las observaciones experimentales que indican que el solvente orgánico MeOH y la solución acuosa a pH 10,0 facilitan una desorción más rápida y eficiente del herbicida. Las isotermas de adsorción del herbicida muestran una baja afinidad del 2,4-D en la superficie de PSAC en MeOH y en la solución acuosa a pH 10,0. Este resultado está en línea con la mayor eficiencia y desorción más rápida en los solventes mencionados que en el resto de los solventes estudiados. En un

principio se consideró la solución acuosa como la elección más sostenible, pero al ser casi igualmente eficientes en la elución, para fines analíticos la utilización de MeOH es la más ventajosa ya que facilita la elución cuantitativa, es decir la posterior inyección de la muestra para su cuantificación por HPLC.

La adsorción del 2,4-D en PSAC a pH 3,0 seguida de la desorción con MeOH mostró un potencial significativo de este material en aplicaciones analíticas. En este sentido, se demostró la utilidad del PSAC como adsorbente en la extracción y preconcentración del 2,4-D, obteniendo parámetros destacables para el procedimiento de SPE.

Es importante destacar, que los resultados obtenidos en los experimentos en “batch” permiten reducir el número de experimentos a realizar en el sistema de SPE, asegurando las mejores condiciones para la adsorción/desorción. En conclusión, el uso de una materia prima renovable en la técnica de extracción junto con el uso de un sistema automatizado para llevarla a cabo y la disminución del número de experimentos, le otorgan a este material el potencial para convertirse en un muy buen adsorbente de acuerdo con los postulados la química analítica verde (Armenta et al., 2019).

3.3 Perlas con PSAC (A-CA), NTC y perlas con NTC (A-NTC)

En esta segunda parte del capítulo se presentan los resultados y discusión de la caracterización, los estudios de adsorción y desorción en “batch” y estudios de extracción en columna del 2,4-D en perlas con PSAC (A-CA), nanotubos de carbono (NTC) y perlas con nanotubos de carbono (A-NTC) como adsorbentes.

Los procedimientos para las cinéticas de adsorción/desorción e isothermas de adsorción realizadas en los adsorbentes, así como el proceso de extracción y preconcentración del 2,4-D en las respectivas columnas empaquetadas cada una con su respectivo adsorbente, se detallan en el capítulo 2. En función del comportamiento de adsorción/desorción a diferentes valores de pH de la solución de 2,4-D en el PSAC, ya analizados en las secciones anteriores, los posteriores estudios de adsorción del 2,4-D en A-CA, NTC y A-NTC se llevaron a cabo a pH 3,0, y los estudios de desorción con MeOH. Estos parámetros fueron seleccionados con el fin de realizar un estudio comparativo del comportamiento de adsorción de los sólidos sin encapsular y encapsulados.

3.3.1 Caracterización

Microscopia digital

Las perlas sintetizadas con alginato y PSAC (A-CA), los nanotubos de carbono (NTC) y las perlas sintetizadas con alginato y nanotubos de carbono (A-NTC) se caracterizaron utilizando diferentes técnicas. La Figura 3.9 muestra las fotografías digitales de las perlas tanto húmedas como secas. Se observa que las perlas tienen una morfología esférica y su forma y tamaño no están significativamente influidos por la encapsulación del PSAC (Figura 3.9b) o los NTC (Figura 3.9c). Los diámetros de las perlas estudiadas se calcularon utilizando el procesador de imágenes ImageJ y se obtuvieron para todas las perlas valores aproximados de $1,6 \pm 0,3$ y $0,6 \pm 0,2$ mm en su forma húmeda y seca respectivamente. A través de las fotografías digitales, se observó que las perlas húmedas experimentan una reducción del 60% en su tamaño al secarse. Además, puede verse que la transparencia que muestra la perla de ALG (figura

3.9a) desaparece por completo al incorporar los sólidos carbonosos (figura 3.9 b y c).

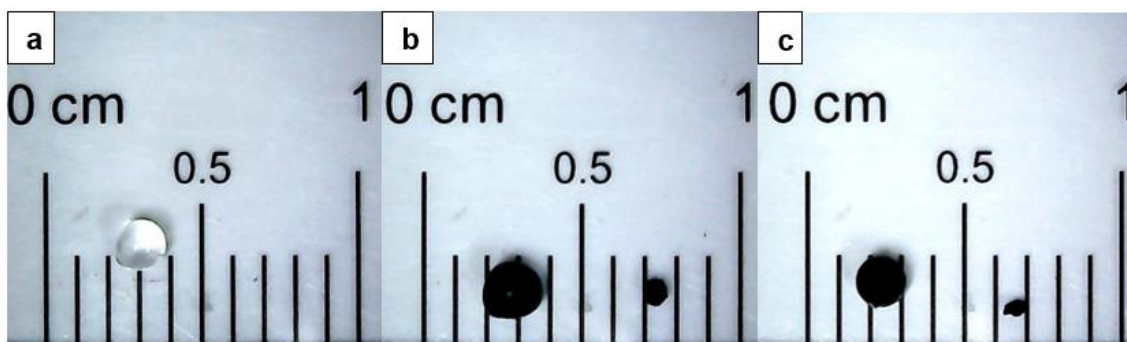


Figura 3.9. Fotografía digital de las perlas a) ALG b) A-CA c) A-NTC húmedas y secas

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 3.10 muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) del PSAC, los NTC y perlas liofilizadas de ALG, A-CA y A-NTC. La Figura 3.10a muestra los NTC, cuyas formas son clara y nítidamente visibles, presentando una forma tubular y alargada con una longitud que oscila entre 40 y 60 nm (cálculos realizados con ImagenJ). En la Figura 3.10b, se muestra la superficie del PSAC, que fue descrita en la sección 3.2.2. donde este carbón tiene una textura rugosa con varias imperfecciones, mostrando una falta de uniformidad.

La Figura 3.10c presenta la superficie de la perla de ALG, mientras que la Figura 3.10d muestra su sección transversal interna. En el interior de las perlas se observa una morfología de tipo canal. Esta estructura interna distintiva surge del proceso de gelificación del alginato de sodio (Cao et al., 2020b; Silva do Nascimento et al., 2022). Las Figura 3.10g y Figura 3.10h muestran el interior de las perlas A-NTC y A-CA, respectivamente, donde la estructura en forma de canal formada por el alginato tanto en las perlas A-CA como en las A-NTC se vuelve más pequeña y menos organizada, compactando las cavidades de las perlas. Las imágenes SEM muestran que la superficie tanto interna como externa de las perlas se vuelve irregular y rugosa con la introducción de los diferentes sólidos, atribuyéndose esta variación en la superficie de las perlas a la correcta incorporación de los sólidos adsorbentes.

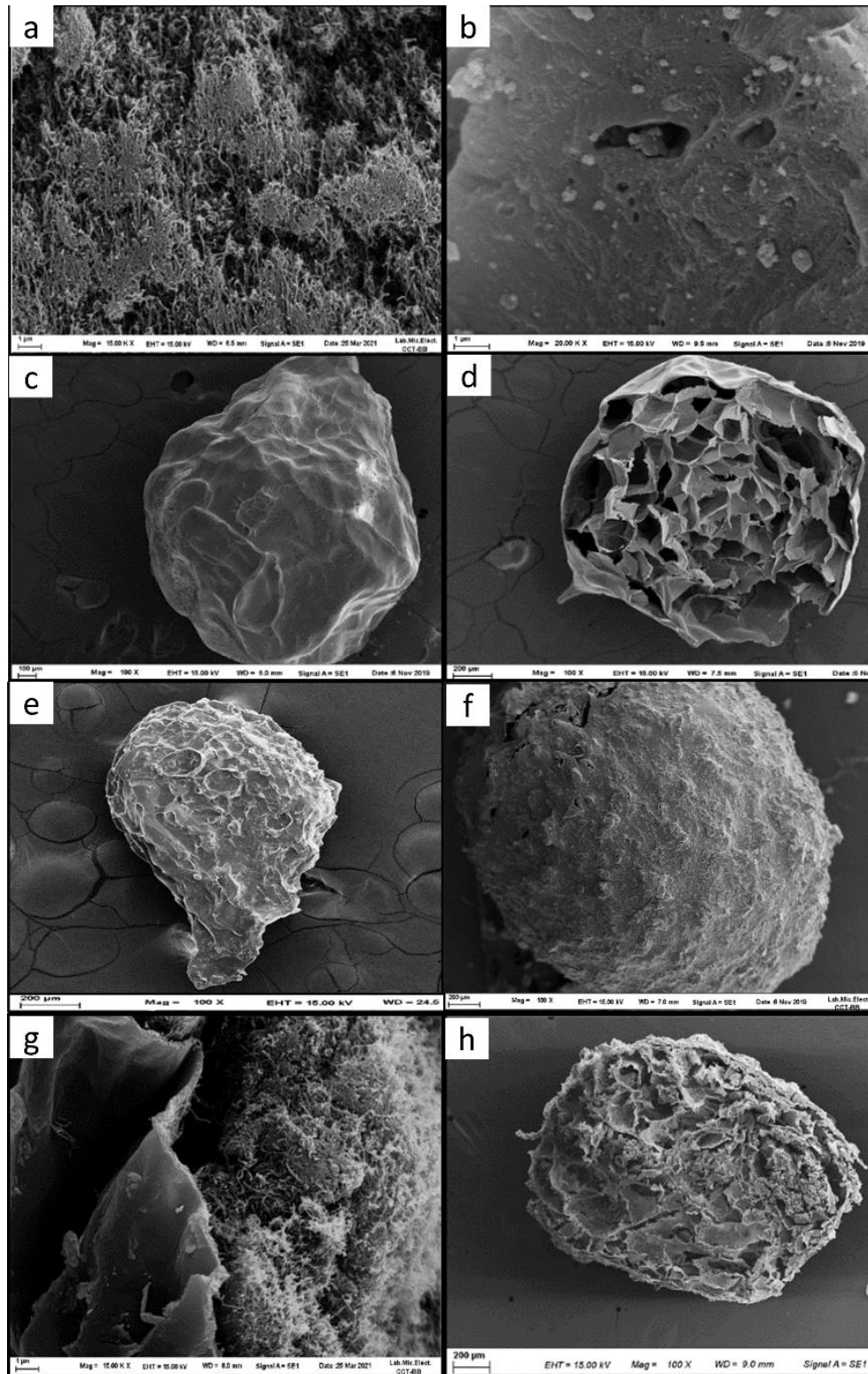


Figura 3.10. Micrografías SEM de a) NTC a escala de 1 μm , b) PSAC a escala de 1 μm c) exterior de perla ALG a escala de 200 μm , d) interior de perla de ALG a escala de 200 μm , e) exterior de A-NTC a escala de 200 μm , f) exterior de A-CA a escala de 200 μm , g) interior de A-NTC a escala de 1 μm , h) interior de A-CA. a escala de 200 μm .

Adsorción/desorción de nitrógeno (N_2) a 77 K

La Figura 3.11 muestra las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K tanto de las perlas A-NTC y A-CA como de los sólidos NTC y PSAC. Estas isothermas se llevaron a cabo para comparar sólidos encapsulados y no encapsulados. Para A-CA y PSAC, las isothermas se identificaron como tipo IV (Tian et al., 2020). Las isothermas muestran que el PSAC tiene una alta capacidad de adsorción a bajas presiones relativas, mientras que A-CA exhibió una reducción en esta capacidad, potencialmente atribuible a una interacción debilitada entre el sólido adsorbente y el N_2 por la presencia del alginato (Erdogan et al., 2023). Por otro lado, las isothermas de adsorción/desorción de N_2 para A-NTC y NTC muestran la típica isoterma tipo IV de la IUPAC (Thommes et al., 2015) característica en algunos NTC (Hadizadeh and Faraji, 2023; Sid Kalal et al., 2024). En todas las presiones relativas de la isoterma de adsorción, los NTC tiene una pendiente más alta y mayor que A-NTC.

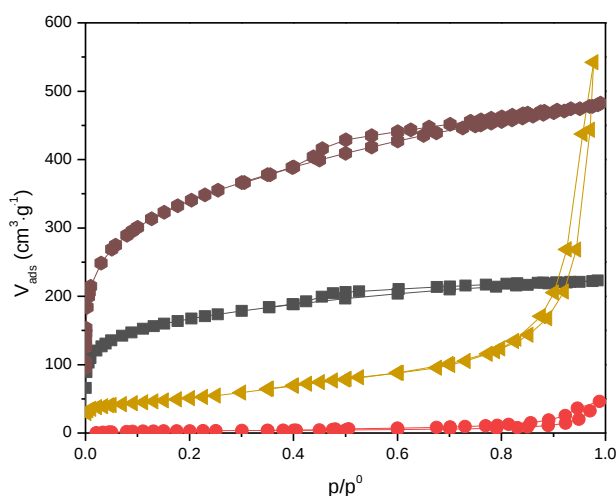


Figura 3.11. Adsorción/desorción de N_2 a 77 K. A-NTC (—●—), NTC (—▲—), A-CA (—■—), PSAC (—●—)

Esta caracterización textural permitió determinar el área superficial BET, así como el volumen de microporos y el volumen de poros total para los diferentes materiales (Tabla 3.5), donde el área BET para A-CA y PSAC fue de 610 y 1240 $m^2 g^{-1}$ respectivamente, así como el área BET para A-NTC y NTC fue de 10 y 180 $m^2 g^{-1}$ respectivamente. Es relevante destacar que, aunque se observa una disminución en las áreas de superficie BET después del proceso de

encapsulación, las perlas ofrecen ventajas significativas, sobre todo de manipulación, para ser utilizadas en retención de contaminantes. Además, al implementar estos materiales en métodos analíticos de extracción, se plantea la posibilidad de eliminar la necesidad de inmovilización química o la introducción de sólidos inertes (por ejemplo, lana de vidrio) para evitar problemas como sobrepresión y agregación, comunes en columnas de SPE.

Tabla 3.5. *Parámetros de la estructura porosa obtenidos a partir de la adsorción/desorción de N_2*

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{\mu P}$ (cm^3g^{-1})	$V_{TP (0,98)}$ (cm^3g^{-1})
PSAC	1240	0,12	0,75
A-CA	610	0,08	0,34
NTC	180	0,00	0,78
A-NTC	10	0,00	0,08

Se observa una gran diferencia al comparar los valores de las áreas por gramo de PSAC y por gramo de perlas A-CA, al igual que al comparar las áreas por gramo de NTC y por gramo de perlas A-NTC. Esto deja en evidencia que el alginato no proporciona sitios que mejoren el área superficial y por ende esto indica que el área está fundamentalmente dada por los sólidos carbonosos. Así, al expresarse las áreas por gramo de sólido, las perlas muestran un área menor.

3.3.2 Estudios de adsorción/desorción en “batch”

3.3.2.1 Cinéticas de adsorción/desorción

Un primer estudio de adsorción/desorción en “batch” permite conocer la interacción básica entre el 2,4-D y la superficie de los adsorbentes utilizados y el tiempo en el cual la adsorción logra el equilibrio de adsorción.

La Figura 3.12a muestra los estudios cinéticos de adsorción y desorción de 2,4-D en el PSAC donde el equilibrio de adsorción se alcanza a los 25 minutos tal como se mencionó en la sección 3.2.2.1 de este capítulo. La figura 3.12b muestra los estudios cinéticos de adsorción y desorción de 2,4-D en perlas de A-CA. El equilibrio de adsorción en el tiempo medido se alcanza a los 1000 minutos. El

tiempo de equilibrio fue más largo que el obtenido para el PSAC suspendido en solución. Esto indica que la forma de perla del material sintetizado hace que la difusión de 2,4-D para alcanzar toda la superficie del PSAC sea un factor importante en la cinética, haciendo que la misma sea más lenta comparada con la cinética de adsorción del herbicida sobre la superficie del sólido en suspensión. En lo que respecta a la desorción del 2,4-D en PSAC y A-CA, se observa que PSAC en suspensión alcanza el equilibrio de desorción en un período significativamente más corto en comparación con A-CA, logrando dicho equilibrio a los 25 minutos para PSAC y a los 1000 minutos para A-CA. Los tiempos más prolongados para alcanzar los equilibrios de adsorción y de desorción en las perlas se atribuye a la diferencia de disponibilidad del sólido encapsulado en las perlas con respecto al sólido en suspensión.

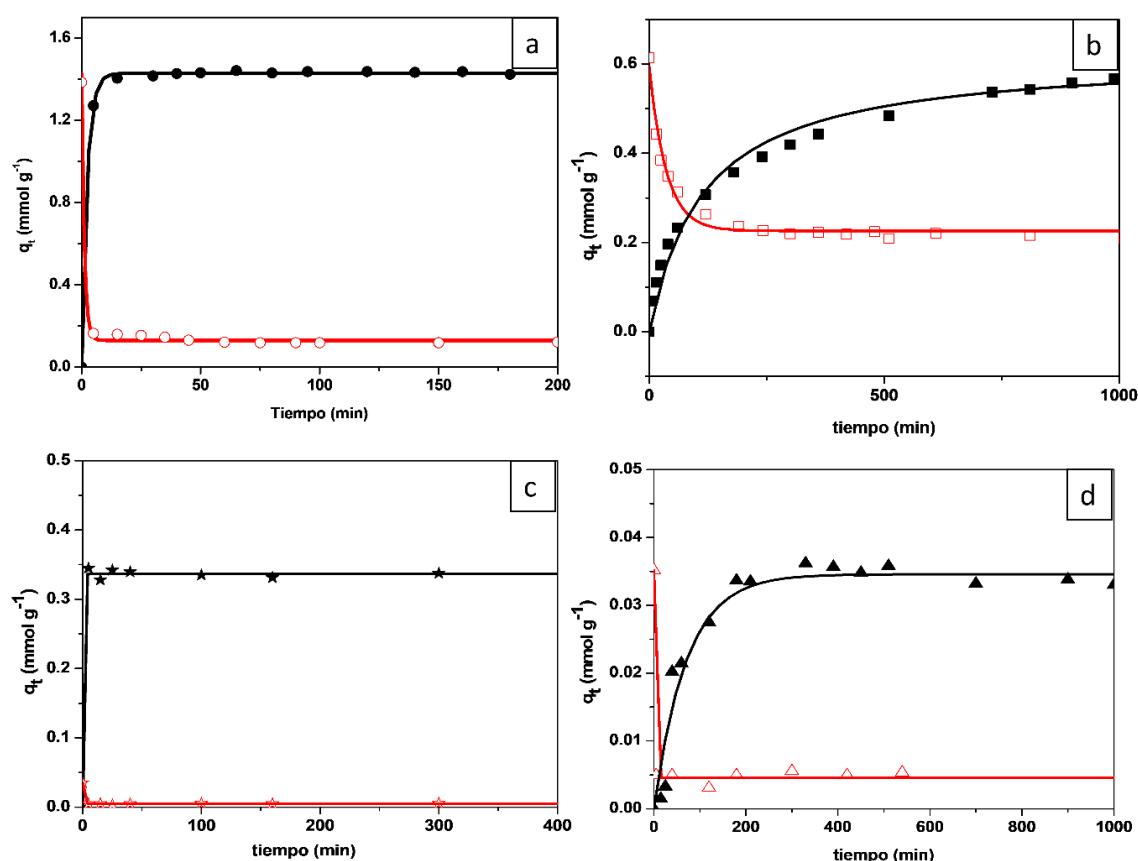


Figura 3.12. Cinéticas de adsorción a pH 3,0 y desorción en MeOH de 2,4-D sobre a) PSAC b) A-CA, c) NTC, d) A-NTC (Adsorción $C_0 = 1,0$ mM; Desorción con MeOH)

Las Figura 3.12c y Figura 3.12d muestran los estudios cinéticos de adsorción y desorción de 2,4-D en NTC y A-NTC, respectivamente. En A-NTC, la cinética de

adsorción muestra que el equilibrio de adsorción se alcanza a los 300 minutos, mientras que, en los NTC, q_t permanece constante desde los primeros 15 minutos. Este comportamiento es similar al observado en las perlas A-CA, donde el equilibrio de adsorción es alcanzado en menor tiempo en el sólido en suspensión en comparación con la perla. Los equilibrios de desorción de 2,4-D en NTC y A-NTC muestran que, al realizar la desorción con MeOH, el 2,4-D tiene una mayor afinidad por el solvente orgánico que por la superficie de los NTC ya sea en suspensión o encapsulados en perlas. Esto genera que el equilibrio de desorción ocurra a tiempos menores de 5 minutos, que es el tiempo al cual se hace la primera medición.

Las cinéticas de adsorción se ajustaron utilizando el modelo cinético de pseudo-primer orden, descrito en la ecuación (7), y las cinéticas de desorción se ajustaron mediante la ecuación (8). Los parámetros de ajuste se detallan en la Tabla 3.6 y permiten comparar los sólidos y materiales bajo los mismos parámetros de estudio. Los sólidos sin encapsular presentan constantes de velocidad de adsorción (k) mayores en comparación con las perlas A-CA y A-NTC. Estos valores de k se condicen con el hecho de que los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio de adsorción son más cortos en los sólidos suspendidos en comparación con los encapsulados. Además, los valores de k_d obtenidos para A-NTC son mayores en comparación con A-CA, lo que sugiere una desorción más rápida en A-NTC en comparación con A-CA.

Tabla 3.6. Parámetros de adsorción/ desorción 2,4-D en los diferentes materiales a 25,0 °C

Material	Adsorción		Desorción	
	q_{eq} (mmol g ⁻¹)	k (min ⁻¹)	q_{des} (mmol g ⁻¹)	k_d (min ⁻¹)
A-CA	0,5746	0,0056	0,3486	0,0278
PSAC	1,4279	0,4404	0,1297	0,8764
A-NTC	0,0345	0,0141	0,0299	0,9105
NTC	0,3366	18,271	0,3314	1,3196

3.3.2.2 Isotermas de adsorción

La Figura 3.13 muestra las isotermas de adsorción de 2,4-D en PSAC, perlas de A-CA, NTC y perlas de A-NTC. En la Figura 3.13 se observa claramente la siguiente tendencia descendente en la cantidad de 2,4-D adsorbida por gramo de material, $\text{PSAC} > \text{A-CA} > \text{NTC} > \text{A-NTC}$. A simple vista, estos resultados muestran claramente una mayor afinidad del herbicida por la superficie del PSAC que por los NTC. Asimismo, se observa una mayor cantidad adsorbida del herbicida en el PSAC que en las perlas A-CA y una mayor cantidad adsorbida del herbicida en los NTC que en las perlas A-NTC. Este comportamiento observado en la figura 3.13 deja en evidencia que el alginato no proporciona sitios de adsorción para el 2,4-D. Así, la cantidad adsorbida por gramo de perla es menor que por gramo de sólido carbonoso, ya que por gramo de perla hay una menor cantidad de grupos funcionales disponibles para interactuar con el 2,4-D.

Debido a que el modelo de Langmuir, descrito en la sección 3.2.2.2, ajusta los datos experimentales correctamente, y el objetivo es comparar el comportamiento de adsorción del herbicida en diferentes superficies, se utilizó la ecuación de Langmuir para el ajuste de los datos experimentales. De esta manera se puede realizar una comparación apropiada de los valores de q_{max} y de K_L para cada sistema. Los valores de los parámetros de ajuste de los datos experimentales de la figura 3.13 se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Parámetros de ajuste de isoterma de Langmuir

Material	q_{max} (mmol g^{-1})	K_L (L mmol^{-1})	R^2
PSAC	2,2043	15,031	0,984
A-CA	0,9529	10,832	0,983
NTC	0,3981	3,805	0,973
A-NTC	0,0626	3,162	0,973

En la tabla 3.7 se observa que los valores de K_L son del mismo orden de magnitud para PSAC y A-CA y para NTC y A-NTC indicando que la afinidad del 2,4-D por los materiales se debe casi exclusivamente a los sólidos carbonosos. En cuanto a q_{max} , al estar expresado por gramo de material, se observa que en las perlas la cantidad adsorbida por gramo es menor que en los sólidos en

suspensión. De todas maneras, en todos los sistemas se observa una menor afinidad del herbicida por los NTC que por PSAC, posiblemente debido a su menor área superficial.

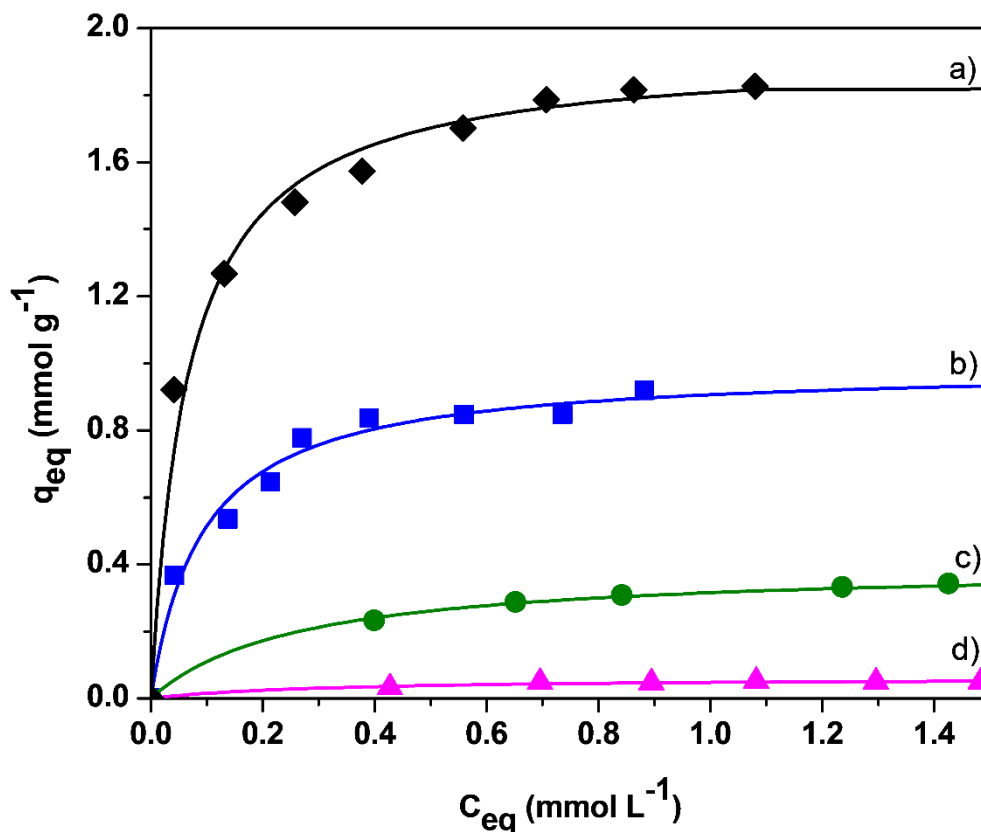


Figura 3.13. Isotermas de adsorción de 2,4-D en a) PSAC (◆), b) A-CA (■), c) NTC (●) y d) A-NTC (▲).

Con el fin de determinar que la adsorción del 2,4-D en las perlas se produce casi exclusivamente por la interacción con el material carbonoso, se graficaron las isotermas de adsorción de 2,4-D por gramo de sólido carbonoso. En el capítulo 2, sección 2.3.2.2, se encuentra el detalle de la estimación de la cantidad de NTC y PSAC encapsulado en las perlas. En la figura 3.14 se muestran las isotermas de 2,4-D en PSAC y NTC junto con las isotermas de 2,4-D en A-CA y A-NTC expresadas por gramo de PSAC y por gramo de NTC respectivamente.

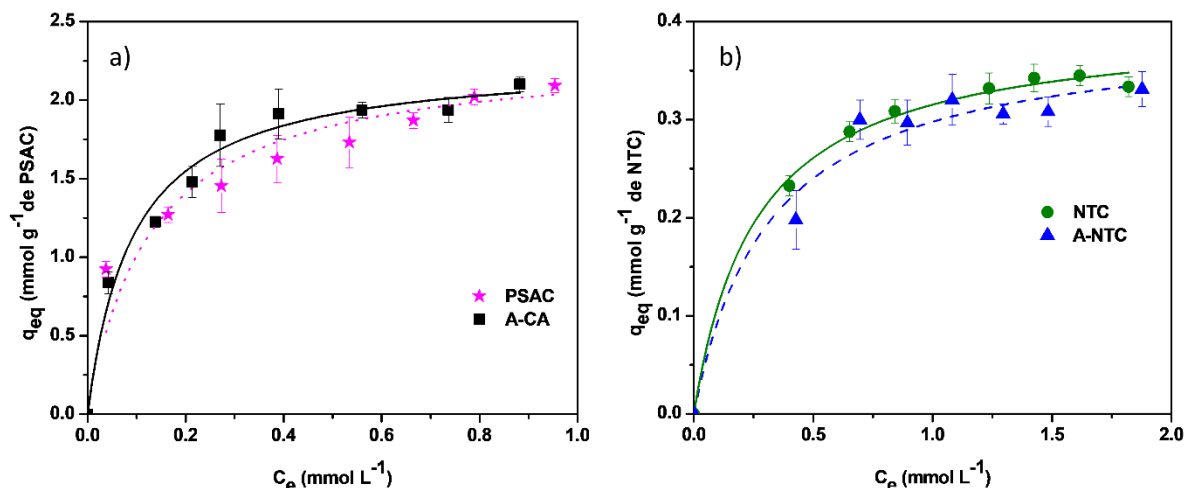


Figura 3.14. Isotermas de adsorción de 2,4-D a) por gramo de PSAC en A-CA (■) y por gramo de PSAC en suspensión (★) b) NTC en A-NTC (▲) y por gramo de NTC en suspensión (●).

En la Figura 3.14a se observa que la cantidad de 2,4-D adsorbida a diferentes concentraciones es similar para PSAC y A-CA cuando se grafica por gramo de PSAC. Este resultado muestra que la alta afinidad de 2,4-D por PSAC se mantiene cuando este sólido se encuentra encapsulado en la perla, lo cual queda de manifiesto también en los valores de K_L mostrados en la tabla 3.7. La Figura 3.14b muestra un comportamiento similar, ya que la cantidad de 2,4-D adsorbido es similar por gramo de NTC en suspensión que por gramo de NTC encapsulados en A-NTC, los valores de K_L de la tabla 3,7 también indican que la afinidad depende de la interacción del herbicida con los NTC.

Los datos experimentales de las isotermas en la Figura 3.14 se ajustaron con la ecuación (11) y se presentan en la Tabla 3.8. Los valores de q_{max} y K_L para la adsorción de 2,4-D en PSAC tanto en perlas como en suspensión son similares. Del mismo modo, los valores de q_{max} y K_L para la adsorción de 2,4-D en NTC tanto en perlas como en suspensión muestran una similitud significativa. Este comportamiento sugiere que el alginato no modifica los sitios superficiales de los sólidos encapsulados y además no muestra afinidad por el 2,4-D. En estos materiales, la función principal del biopolímero es conferir una forma específica, mientras mantiene inalterada la interacción entre el herbicida y los adsorbentes. Esta conclusión es importante, ya que introduce la posibilidad de encapsular diversos sólidos en biopolímeros, confiriéndole formas específicas, para ser

utilizados en diferentes aplicaciones, como, por ejemplo, en técnicas de extracción empleando adsorbentes para la preconcentración de diferentes compuestos. Además, el uso de estos materiales compuestos en columnas de SPE permitiría abordar y resolver problemas comunes asociados con la formación de canales y la compactación y aglomeración del adsorbente, asegurando una adsorción uniforme. De esta manera, este enfoque no sólo mejora la utilización del material empacado, sino que también favorece significativamente la eficiencia del proceso de extracción.

Tabla 3.8. *Parámetros de ajuste de los datos experimentales de la isoterma de Langmuir*

Parámetros de adsorción	Materiales			
	A-CA	PSAC	A-NTC	NTC
$q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)*	2,2626	2,2043	0,3919	0,3981
K_L (L mmol ⁻¹)*	10,825	15,031	3,1619	3,8057
R^2	0,9911	0,9973	0,9731	0,9961

*Datos obtenidos por gramo de PSAC y por gramo de NTC.

3.3.3 Estudios de preconcentración en columna

3.3.3.1 Optimización de parámetros de extracción

Los materiales sintetizados (A-CA y A-NTC) así como los NTC se emplearon en SPE para evaluar su eficiencia en la extracción de 2,4-D en un sistema en flujo, realizar un análisis comparativo del rendimiento de las perlas sintetizadas y establecer los parámetros óptimos para cada una de las columnas utilizadas para la extracción del herbicida. El proceso de adsorción del 2,4-D en la columna se llevó a cabo a pH 3,0, y la elución se realizó con MeOH. Durante el procedimiento de extracción, se optimizaron, de forma univariante, las variables críticas del sistema, como los caudales de la muestra y de la elución, y los volúmenes de 2,4-D y MeOH utilizados para la adsorción y desorción. La cuantificación del herbicida se llevó a cabo mediante HPLC. Para cada una de las variables estudiadas, se determinó el valor óptimo basándose en la mayor área de pico obtenida a partir del cromatograma.

Tabla 3.9. Resumen de intervalos estudiados y valor óptimo de cada variable para el sólido y materiales empaquetados en las columnas de preconcentración

Variables SPE-FIA	Columna NTC		Columna A-CA		Columna A-NTC	
	intervalo	óptimo	intervalo	óptimo	intervalo	óptimo
Caudal de muestra (mL min ⁻¹)	0,43- 1,37	0,8	0,43-1,03	0,8	0,43-1,03	0,8
Caudal de elución (mL min ⁻¹)	0,43- 1,37	0,8	0,34-0,58	0,43	0,34-0,58	0,43
Volumen de muestra (mL)	5,0 -150,0	50,0	5,0-150,0	100	5,0- 25,0	5,0
Volumen de elución (mL)	1,0-5,0	2,0	1,0-5,0	2,0	1,0-5,0	2,0

Optimización del caudal

Se optimizaron los caudales de la muestra y del eluyente para las columnas de extracción con A-CA, A-NTC y NTC. Los caudales de la muestra y del eluyente se estudiaron dentro de los rangos de 0,43 a 1,03 mL min⁻¹ y de 0,34 a 0,58 mL min⁻¹, respectivamente, para las columnas A-CA y A-NTC. Al aumentar el caudal de la muestra desde 0,43 hasta 0,8 mL min⁻¹, se observó un aumento proporcional en el valor del área. Sin embargo, al utilizar caudales mayores de 0,8 mL min⁻¹ se evidenció una disminución en el valor de área del cromatograma. De la misma manera, cuando se varió el caudal del MeOH entre 0,34 y 0,43 mL min⁻¹, el área del pico de 2,4-D aumentó, disminuyendo a caudales mayores. Ambos comportamientos pueden atribuirse a un tiempo de contacto más corto entre el 2,4-D/adsorbente y el MeOH/adsorbente durante las etapas de adsorción y elución, respectivamente. Por lo tanto, se eligió un valor de 0,8 mL min⁻¹ para el caudal de muestra y de 0,43 mL min⁻¹ para el caudal de elución.

En cuanto a la columna de extracción con NTC, ambos caudales, el de la muestra y el de elución, se optimizaron en un rango de 0,43 a 1,37 mL min⁻¹. Los valores óptimos de elución fueron elegidos bajo el mismo criterio descrito anteriormente y tanto para el caudal de muestra como de elución se eligió el valor de 0,8 mL min⁻¹.

Optimización del volumen de muestra

Como se mencionó anteriormente, el volumen de muestra afecta la eficiencia de extracción del compuesto a extraer. Por ello, se estudió el volumen apropiado para cargar en las columnas dentro del intervalo de 5,00 a 25,00 mL para la columna A-NTC y de 5,00 a 150,0 mL para las columnas A-CA y NTC. La optimización se realizó introduciendo diferentes volúmenes de una solución de 2,4-D a pH 3,0 que contenía, en todos los casos, 75 µg del herbicida. Para la columna de NTC, se notó que los valores del área del pico se mantuvieron aproximadamente constantes hasta un volumen de 50,0 mL. Volúmenes superiores a este valor ocasionaron una reducción en el área del pico del cromatograma. Por lo tanto, se estableció 50,00 mL como el volumen de muestra adecuado. De la misma manera, para las columnas empacadas con A-CA y A-NTC, se observó que volúmenes superiores a 100,0 mL y a 5,00 mL, respectivamente, producían una disminución en el área del pico del cromatograma, por lo que se seleccionaron estos valores como óptimos.

Al comparar los volúmenes de muestra optimizados en las columnas, se observó una diferencia notable entre la columna de A-CA y la columna de A-NTC. Esta disparidad en los volúmenes de muestra podría relacionarse con los valores de área superficial de los materiales empacados en las columnas (Tabla 3.6). Estos resultados también se pueden correlacionar con los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción realizados para ambas perlas (Figura 3.13), lo que sugiere que, cuando se emplearon ambos materiales para la retención de 2,4-D, A-CA mostró una mayor afinidad en comparación con A-NTC.

Optimización del volumen de elución

El volumen de MeOH para la elución en todas las columnas se estudió dentro del rango de 1,00 a 5,00 mL como se muestra en la Tabla 3.9. Al eluir con incrementos graduales del volumen de MeOH, se observó que 1,00 mL era insuficiente para lograr la elución completa de 2,4-D de las columnas. Las eluciones con volúmenes superiores a 2,00 mL mostraron una reducción en el área del pico de 2,4-D, atribuida a un efecto de dilución. Por lo tanto, para lograr una elución cuantitativa del 2,4-D en las columnas, se determinó utilizar un volumen de elución de 2,00 mL de MeOH.

3.3.3.2 Parámetros analíticos

El método propuesto se evaluó en términos de linealidad y precisión intermedia, calculada como porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD).

Se realizaron curvas de calibración para los métodos desarrollados con las columnas A-NTC, A-CA y con NTC, en el rango de 5,0 a 25,0 mg L⁻¹, al pasar 5,00 mL de la solución estándar de 2,4-D a través de cada columna (cinco puntos con dos réplicas). Los valores de %RSD se calcularon con una solución de 2,4-D de 15 mg L⁻¹, por triplicado, en 2 días diferentes. Los resultados se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. *Parámetros de las curvas de calibrado para los métodos desarrollados con las columnas con A-NTC, A-CA y NTC*

Parámetros	Columna NTC	Columna A-CA	Columna A-NTC
Pendiente (L mg ⁻¹)	1x10 ⁶	992582	51361
Ordenada al origen	153324	4x10 ⁶	55630
R ²	0,9864	0,9892	0,9816
Precisión intermedia (%RSD) ¹	3,74%	2,71 %	2,68 %

¹15 mg L⁻¹, n=2

La reutilización y estabilidad de los adsorbentes son factores importantes para evaluar su rendimiento. Para ello, los NTC, las perlas A-NTC y A-CA fueron sometidas a ciclos consecutivos de adsorción/elución bajo las condiciones optimizadas. Al finalizar la jornada de uso, las columnas fueron lavadas durante 10 minutos a un caudal de 0,6 mL min⁻¹ con agua destilada y luego secadas hasta su reutilización. Las columnas de NTC, A-CA y A-NTC se reusaron, sin pérdida significativa de la eficiencia de extracción, hasta 81, 64 y 48 veces, respectivamente. De esta manera, se demostró que las perlas son estables y reutilizables, sin perder capacidad de extracción para el 2,4-D durante múltiples ciclos. Si bien, la reutilización de la columna de NTC fue mayor, el uso del material participado requirió la introducción de lana de vidrio, como material inerte, para evitar inconvenientes durante su uso.

3.3.4 Conclusiones

La encapsulación del PSAC y NTC en perlas de alginato permitió realizar la adsorción de 2,4-D tanto en estudios en “batch” como en columnas de preconcentración. Las cinéticas e isothermas de adsorción permitieron establecer los tiempos de equilibrio y las cantidades máximas adsorbidas del 2,4-D en los diferentes materiales estudiados. Se observó una clara afinidad de los materiales por el 2,4-D, siendo PSAC el más afín, seguido de A-CA, luego NTC y después A-NTC. Sin embargo, a partir de estos estudios es importante destacar que, a pesar de que A-NTC presenta valores menores de $q_{\max}$ en comparación con A-CA, la adsorción del 2,4-D en A-NTC es más rápida que en A-CA.

Al considerar las áreas superficiales de los materiales estudiados, se evidencia una correlación directa: a mayor área superficial por gramo de sólido, mayor cantidad de 2,4-D adsorbido por gramo de material. Este resultado sugiere que un valor de área superficial mayor por gramo de sólido proporciona una mayor cantidad de grupos funcionales disponibles para interactuar con el 2,4-D, lo que aumenta la eficiencia de adsorción del herbicida en el material. Es importante aclarar que en el caso de las perlas, la menor disponibilidad de grupos funcionales por gramo de material se debe a que el alginato no participa del proceso de adsorción. Esto destaca por un lado, la importancia de considerar las propiedades y características superficiales de los materiales adsorbentes en la optimización de procesos de adsorción y extracción para obtener resultados eficientes y precisos, y por el otro, la importancia de conocer en los materiales utilizados cuáles son los componentes que brindan sitios activos superficiales para la adsorción.

El empaquetado de columnas con perlas de A-CA y A-NTC ha demostrado ser efectivo, ya que los procedimientos de manipulación y preconcentración se llevaron a cabo sin problemas de sobrepresión, asegurando un flujo constante. Esta característica es esencial para garantizar la uniformidad y eficiencia del proceso de preconcentración, permitiendo un control preciso de las condiciones operativas. En particular, las perlas mantuvieron su capacidad de extracción de 2,4-D durante un período de reusó por arriba de 48 ciclos para todas las columnas. Este rendimiento extenso y consistente subraya la estabilidad y

reutilización de las perlas, estableciéndolas como componentes confiables para aplicaciones prolongadas y repetitivas sin comprometer su efectividad en los procesos de adsorción y elución para 2,4-D. La encapsulación de estos sólidos carbonosos en perlas de alginato resalta la versatilidad de estos materiales y abre la puerta a su aplicación en diversas situaciones y contextos, enfatizando su potencial para contribuir significativamente a las técnicas de análisis y extracción de contaminantes en diferentes entornos.

3.4 Referencias

- Alberti, S.W., Hübner, K.V., Busso, C., da Silva, E.A., Scheufele, F.B., 2023. 2,4-D removal by fish scales-derived carbon/apatite composite adsorbent: Adsorption mechanism and modeling. *J. Mol. Liq.* 382, 121958. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121958>
- Allahkarami, E., Monfared, A.D., 2024. Activated carbon adsorbents for the removal of emerging pollutants and its adsorption mechanisms, in: *Sustainable Technologies for Remediation of Emerging Pollutants from Aqueous Environment*. Elsevier, pp. 79–109. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18618-9.00011-5>
- Altintig, E., Arabaci, G., Altundag, H., 2016. Preparation and characterization of the antibacterial efficiency of silver loaded activated carbon from corncobs. *Surf. Coatings Technol.* 304, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.077>
- Arghavani-Beydokhti, S., Rajabi, M., Asghari, A., Hosseini-Bandegharai, A., 2023. Highly efficient preconcentration of anti-depressant drugs in biological matrices by conducting supramolecular solvent-based microextraction after dispersive micro solid phase extraction technique. *Microchem. J.* 190, 108703. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108703>
- Armenta, S., Garrigues, S., Esteve-Turrillas, F.A., de la Guardia, M., 2019. Green extraction techniques in green analytical chemistry. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 116, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
- Ashter, S.A., 2014. Mechanics of Materials, in: *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*. Elsevier, pp. 123–145. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3172-5.00006-2>
- Bandosz, T.J., 2006. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, First Edit. ed. EL SERVIER, New York, USA. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X)
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. *Activated Adsorption Carbon.*, Boca Raton., Taylor & Francis Group.
- Boehm, H.P., 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon N. Y.* 40, 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- Cao, L., Lu, W., Mata, A., Nishinari, K., Fang, Y., 2020. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydr. Polym.* 242, 116389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116389>
- Demiral, H., Güngör, C., 2016. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *J. Clean. Prod.* 124, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.084>
- Doczekalska, B., Kuśmerek, K., Świątkowski, A., Bartkowiak, M., 2018. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-metylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 53, 290–297. <https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1421840>
- Erdogan, F.O., Celik, C., Turkmen, A.C., Sadak, A.E., Cücü, E., 2023. Hydrogen storage behavior of zeolite/graphene, zeolite/multiwalled carbon nanotube and zeolite/green plum stones-based activated carbon composites. *J. Energy Storage* 72, 108471. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108471>

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012. A cost-effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. *Chem. Eng. J.* 193–194, 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.055>

Freundlich, H., 1907. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 57, 385-470.

Garba, Z.N., Imam, M., Adamu, H., Agbaji, E.B., 2024. Optimization of adsorption conditions for Acid Chrome Blue K removal from aqueous solution using sugar-based activated carbon: Equilibrium isotherms and kinetics modeling. *Sustain. Chem. One World* 1, 100001. <https://doi.org/10.1016/j.scowo.2024.100001>

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

Hadizadeh, R., Faraji, M., 2023. Introducing of leached supercapacitor coin-devices with excellent performance based on tungsten oxide-carbon nanotubes-graphite nanocomposite. *Int. J. Hydrogen Energy* 48, 38223–38236. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.051>

Hameed, B.H., Salman, J.M., Ahmad, A.L., 2009. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones 163, 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.069>

Hassan, A.F., 2019. Enhanced adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous medium by graphene oxide/alginate composites. *Desalin. Water Treat.* 141, 187–196. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23523>

Intisar, A., Ramzan, A., Hafeez, S., Hussain, N., Irfan, M., Shakeel, N., Gill, K.A., Iqbal, A., Janczarek, M., Jesionowski, T., 2023. Adsorptive and photocatalytic degradation potential of porous polymeric materials for removal of pesticides, pharmaceuticals, and dyes-based emerging contaminants from water. *Chemosphere* 336, 139203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139203>

Jatoi, A.S., Hashmi, Z., Adriyani, R., Yuniarto, A., Mazari, S.A., Akhter, F., Mubarak, N.M., 2021. Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques - A comprehensive review. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105571. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105571>

Jiwalak, N., Rattanaphani, S., Bremner, J.B., Rattanaphani, V., 2010. Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of indigo carmine onto silk. *Fibers Polym.* 11, 572–579. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0572-2>

Kayiwa, R., Kasedde, H., Lubwama, M., Kirabira, J.B., 2021. The potential for commercial scale production and application of activated carbon from cassava peels in Africa: A review. *Bioresour. Technol. Reports.* <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100772>

Kırbyık, Ç., Pütün, A.E., Pütün, E., 2017. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation. *Surfaces and Interfaces* 8, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.03.011>

Kumar, A., Jena, H.M., 2016. Results in Physics Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results Phys.* 6, 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>

La, D.D., Khuat, H.B., Bui, T.T., Van Tran, K., Vu, T.T., Le, T.H., Kim, S.S., Chung, W., Thi, H.P.N., Nguyen, D.D., 2024. One-step preparation of activated carbon from

polyvinyl chloride-based plastic waste as an effective adsorbent for removal of organic dyes in aqueous solutions. *Nano-Structures & Nano-Objects* 38, 101125. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101125>

Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24, 1–39.

Lelifajri, Nawi, M.A., Sabar, S., Supriatno, Nawawi, W.I., 2018. Preparation of immobilized activated carbon-polyvinyl alcohol composite for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Water Process Eng.* 25, 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.012>

Li, J., Ji, X., Li, C., Li, Z., Wu, D., Zhang, B., Hou, B., Zhou, L., Xie, C., Gong, J., Chen, W., 2021. Solubility measurement and thermodynamic correlation of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in fifteen pure solvents. *J. Chem. Thermodyn.* 163. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106589>

Li, Q., Sun, J., Ren, T., Guo, L., Yang, Z., Yang, Q., Chen, H., 2018. Adsorption mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto nitric-acid-modified activated carbon fiber. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 39, 895–906. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1316318>

Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* 22, 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

Machida, M., Aikawa, M., Tatsumoto, H., 2005. Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations. *J. Hazard. Mater.* 120, 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.029>

Meftaul, I.M., Venkateswarlu, K., Dharmarajan, R., Annamalai, P., Megharaj, M., 2020. Movement and Fate of 2,4-D in Urban Soils: A Potential Environmental Health Concern. *ACS Omega* 5, 13287–13295. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01330>

Menya, E., Olupot, P.W., Storz, H., Lubwama, M., Kiros, Y., 2018. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. *Chem. Eng. Res. Des.* 129, 271–296. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.008>

Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., Maghat, H., 2018. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala Int. J. Mod. Sci.* 4, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>

Nageeb, M., 2013. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater, in: *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/54048>

Njoku, V.O., Islam, M.A., Asif, M., Hameed, B.H., 2015. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. *J. Environ. Manage.* 154, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.002>

Peluso, J., Chehda, A.M., Olivelli, M.S., Ivanic, F.M., Pérez Coll, C.S., Gonzalez, F., Valenzuela, L., Rojas, D., Cristos, D., Butler, M., Candal, R.J., Aronzon, C.M., 2023. Metals, pesticides, and emerging contaminants on water bodies from agricultural areas and the effects on a native amphibian. *Environ. Res.* 226. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115692>

Regazzoni, A.E., 2020. Adsorption kinetics at solid/aqueous solution interfaces: On the boundaries of the pseudo-second order rate equation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 585, 124093. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124093>

Revellame, E.D., Fortela, D.L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M.E., 2020. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Clean. Eng. Technol.* 1, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>

Rezakazemi, M., Zhang, Z., 2018. Desulfurization Materials, *Comprehensive Energy Systems: Volumes 1-5*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00263-7>

Rodrigues, A.E., Silva, C.M., 2016. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chem. Eng. J.* 306, 1138–1142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.055>

Saleh, T.A., 2022. Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification, in: *Interface Science and Technology*. pp. 65–97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00003-8>

Schönherr, J., Buchheim, J.R., Scholz, P., Adelhelm, P., 2018. Boehm Titration Revisited (Part II): A Comparison of Boehm Titration with Other Analytical Techniques on the Quantification of Oxygen-Containing Surface Groups for a Variety of Carbon Materials. *C 4*, 22. <https://doi.org/10.3390/c4020022>

Shrestha, D., Rajbhandari, A., 2021. The effects of different activating agents on the physical and electrochemical properties of activated carbon electrodes fabricated from wood-dust of Shorea robusta. *Heliyon* 7, e07917. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07917>

Sid Kalal, H., Rashedi, H., Shiri-Yekta, Z., Taghiof, M., 2024. The adsorption of cobalt ions from aqueous solution using multiwalled carbon nanotube/polypyrrole modified with NaBH₄: Batch and fixed-bed studies. *Microporous Mesoporous Mater.* 366. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112944>

Silva do Nascimento, D., Etcheverry, M., Orduz, A.E., Waiman, C. V., Zanini, G.P., 2022. Adsorption of cationic surfactant as a probe of the montmorillonite surface reactivity in the alginate hydrogel composites. *RSC Adv.* 12, 35469–35476. <https://doi.org/10.1039/d2ra07405b>

Simonin, J.P., 2016. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* 300, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>

Sparks, D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*, second edit. ed. Elsevier Science (USA).

Sparks, D.L., Singh, B., Siebecker, M.G., 2024. Sorption Phenomena on Soils, in: *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier, pp. 203–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14034-1.00005-8>

Sych, N. V., Trofymenko, S.I., Poddubnaya, O.I., Tsyba, M.M., Sapsay, V.I., Klymchuk, D.O., Puziy, A.M., 2012. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Appl. Surf. Sci.* 261, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084>

Tamilselvam, S., Loh, S.H., Mohd Ariffin, M., Wan Mohd Khalik, W.M.A., 2023. Green and efficient preconcentration of calcium channel blocker drugs in water using effervescence powder in syringe-assisted deep eutectic solvent dispersive liquid-liquid microextraction. *Green Anal. Chem.* 7, 100087. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100087>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Tian, X., Zhu, H., Meng, X., Wang, J., Zheng, C., Xia, Y., Xiong, Z., 2020. Amphiphilic Calcium Alginate Carbon Aerogels: Broad-Spectrum Adsorbents for Ionic and Solvent Dyes with Multiple Functions for Decolorized Oil–Water Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 12755–12767. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00129>

Tripathy, A., Mohanty, S., Nayak, S.K., Ramadoss, A., 2021. Renewable banana-peel-derived activated carbon as an inexpensive and efficient electrode material showing fascinating supercapacitive performance. *J. Environ. Chem. Eng.* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106398>

Xiao, W., Garba, Z.N., Sun, S., Lawan, I., Wang, L., Lin, M., Yuan, Z., 2020. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *J. Clean. Prod.* 253, 119989. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119989>

Xie, Y., Zhang, D., Jati, G.N.P., Yang, R., Zhu, W., Li, W., Marin, E., Pezzotti, G., 2021. Effect of structural and compositional alterations on the specific capacitance of hazelnut shell activated carbon. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 625. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126951>

Yang, J., Qiu, K., 2010. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chem. Eng. J.* 165, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.019>

Yazid, H., Grich, A., Bahsis, L., Regti, A., El Himri, M., El Haddad, M., 2024. Exploring and studying the adsorption mechanisms of the herbicides 2,4,5-T and 2,4-D on activated carbon from walnut shells, using theoretical DFT analyses and a central composite design. *Results in Surfaces and Interfaces* 14, 100192. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100192>

Capítulo 4

*Perlas de Montmorillonita,
Carbón activado y
multicomponentes:
Adsorción y Aplicación en
columnas de Retención.*

4.1 Introducción

El continuo avance de la ciencia y la tecnología en la remediación del agua ha convertido en una prioridad la búsqueda de materiales capaces de abordar los desafíos ambientales e industriales. En este contexto, se han empleado diversos tipos de sólidos adsorbentes, destacando aquellos que son de bajo costo, como el carbón activado obtenido de residuos naturales o desechos industriales, y la montmorillonita, que se encuentra abundantemente en la naturaleza. Sin embargo, la aplicación práctica de estos sólidos, ya sea solos o combinados, en procesos de remediación de aguas se ve limitada por la dificultad de separarlos de las soluciones acuosas.

Para superar este desafío, ha surgido un creciente interés en incorporar estos sólidos adsorbentes en nuevos materiales que formen redes tridimensionales, especialmente en matrices poliméricas como el alginato. Aunque existen estudios sobre el uso de estos biopolímeros en la adsorción de contaminantes, el impacto del biopolímero en la capacidad de adsorción del sólido dentro del hidrogel aún no se ha explorado ampliamente. Además, la mayoría de los estudios en el campo de la adsorción de varios herbicidas en la misma solución acuosa se ha centrado en estudios de adsorción competitiva en la misma superficie sólida (Noufel et al., 2020; Shi et al., 2022; Thamer et al., 2023). Sin embargo, se ha prestado una atención limitada al comportamiento de varios adsorbentes que reaccionan sinérgicamente para adsorber diferentes contaminantes sin un proceso de adsorción competitiva.

El objetivo de este capítulo es obtener materiales sostenibles y fáciles de manipular, capaces de adsorber contaminantes con diferentes características químicas simultáneamente sin adsorción competitiva. También se plantea como objetivo estudiar si el comportamiento adsorbente de los sólidos se modifica al ser encapsulados en una matriz de alginato. Para lograr estos objetivos, se sintetizaron y caracterizaron perlas de alginato mediante la incorporación de carbón activado de cáscara de maní (PSAC) y arcilla montmorillonita (MMT) en diferentes proporciones. Además, para analizar si esta mezcla de sólidos en una misma matriz de alginato reduce sus capacidades individuales de adsorción, se comparó el comportamiento de adsorción de las perlas multicomponentes con

diferentes proporciones de PSAC y MMT, con una mezcla en proporciones definidas de perlas con 100% de PSAC y 0% de MMT (A-CA) y con 100% de MMT y 0% de PSAC (A-MMT). Los herbicidas 2,4-D y PQ se utilizaron como contaminantes modelo para analizar el comportamiento de adsorción de las perlas. Se realizaron estudios de cinética e isothermas de adsorción de los herbicidas tanto individualmente como en mezclas binarias. Los resultados se compararon con los obtenidos para PSAC y MMT en suspensión. Finalmente, se examinó la eficiencia y facilidad de manejo de las perlas para empacar columnas para su uso en sistemas de retención de contaminantes en flujo continuo.

4.2 Perlas con PSAC (A-CA), perlas con MMT (A-MMT) y perlas multicomponente (ACM)

En este capítulo se emplearon perlas con diferentes sólidos encapsulados, así se utilizaron perlas con PSAC (A-CA), perlas con montmorillonita (A-MMT) y perlas multicomponente (ACM1, ACM2, ACM3) como adsorbentes. En la tabla 2.1 se presentan los detalles de las proporciones de los componentes de cada perla multicomponente. Los procedimientos experimentales para las cinéticas e isothermas de adsorción de 2,4-D, PQ (sistemas simples) y mezclas binarias (2,4-D+PQ) (sistemas binarios), así como el proceso de retención de dichos herbicidas en la columna de lecho compacto (CLC) se encuentran detallados en el capítulo 2. A continuación, se presentan los resultados y la discusión de la caracterización de los diferentes adsorbentes utilizados, los estudios de adsorción en “batch” tanto en sistemas simples como binarios, y los estudios de retención en columna de 2,4-D y PQ.

4.2.1 Caracterización

Microscopia digital

Se tomaron imágenes digitales de las perlas, las cuales ofrecen información visual sobre su morfología y tamaño y se muestran en la Figura 4.1. En estas fotografías se observa que las perlas presentan una morfología esférica que se mantiene luego del secado. Además, se puede ver que presencia en su

estructura de PSAC (Figura 4.1b) y MMT (Figura 4.1c) no influye significativamente en su forma y tamaño en comparación con las perlas de ALG (Figura 4.1a).

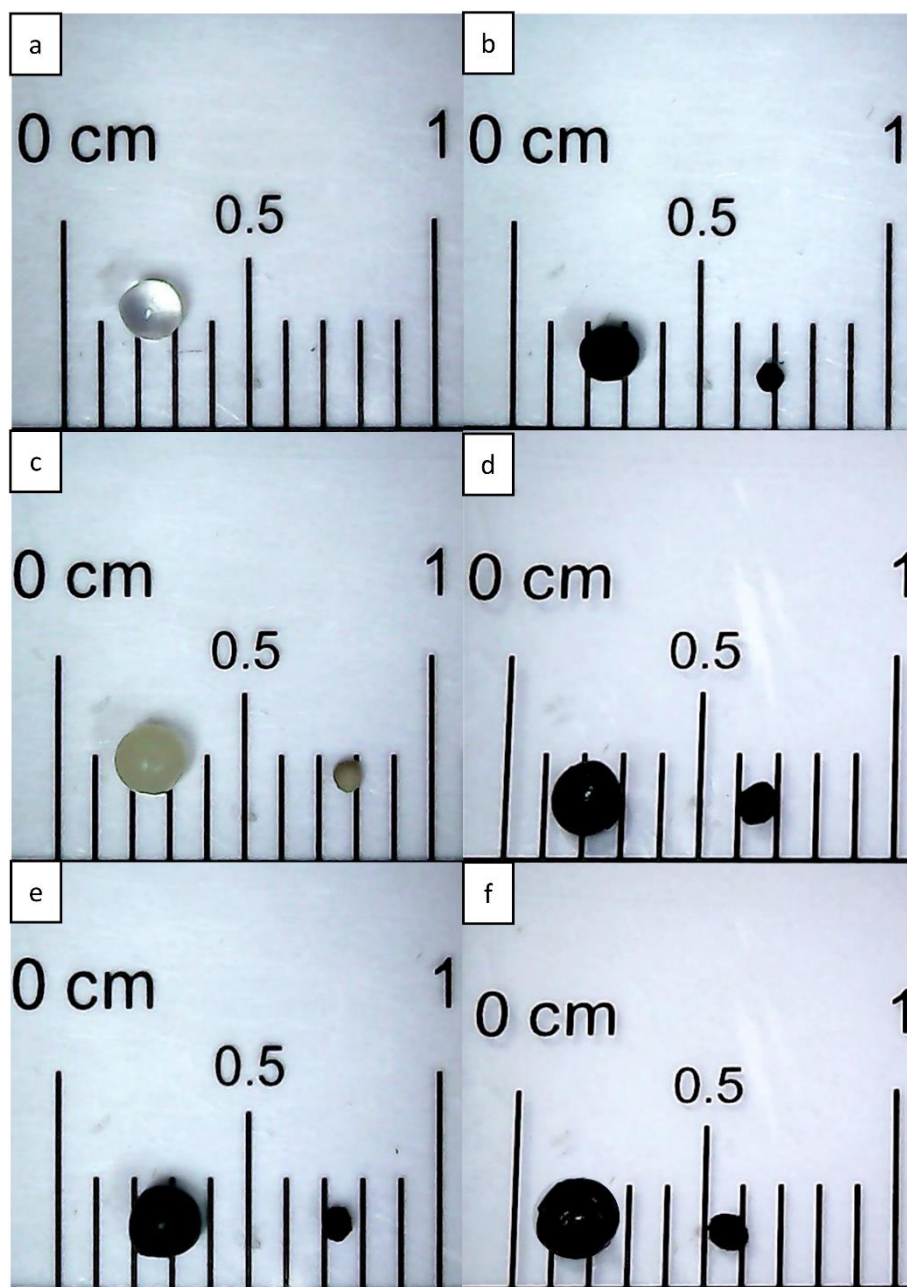


Figura 4.1. Fotografía digital de las perlas. a) ALG. b) A-CA. c) A-MMT. d) ACM1
e) ACM2. f) ACM3

Este mismo comportamiento se observó en las perlas multicomponentes que contenían una mezcla de PSAC y MMT en diferentes proporciones (Figura 4.1d, e y f). Los diámetros de las perlas estudiadas se calcularon utilizando el

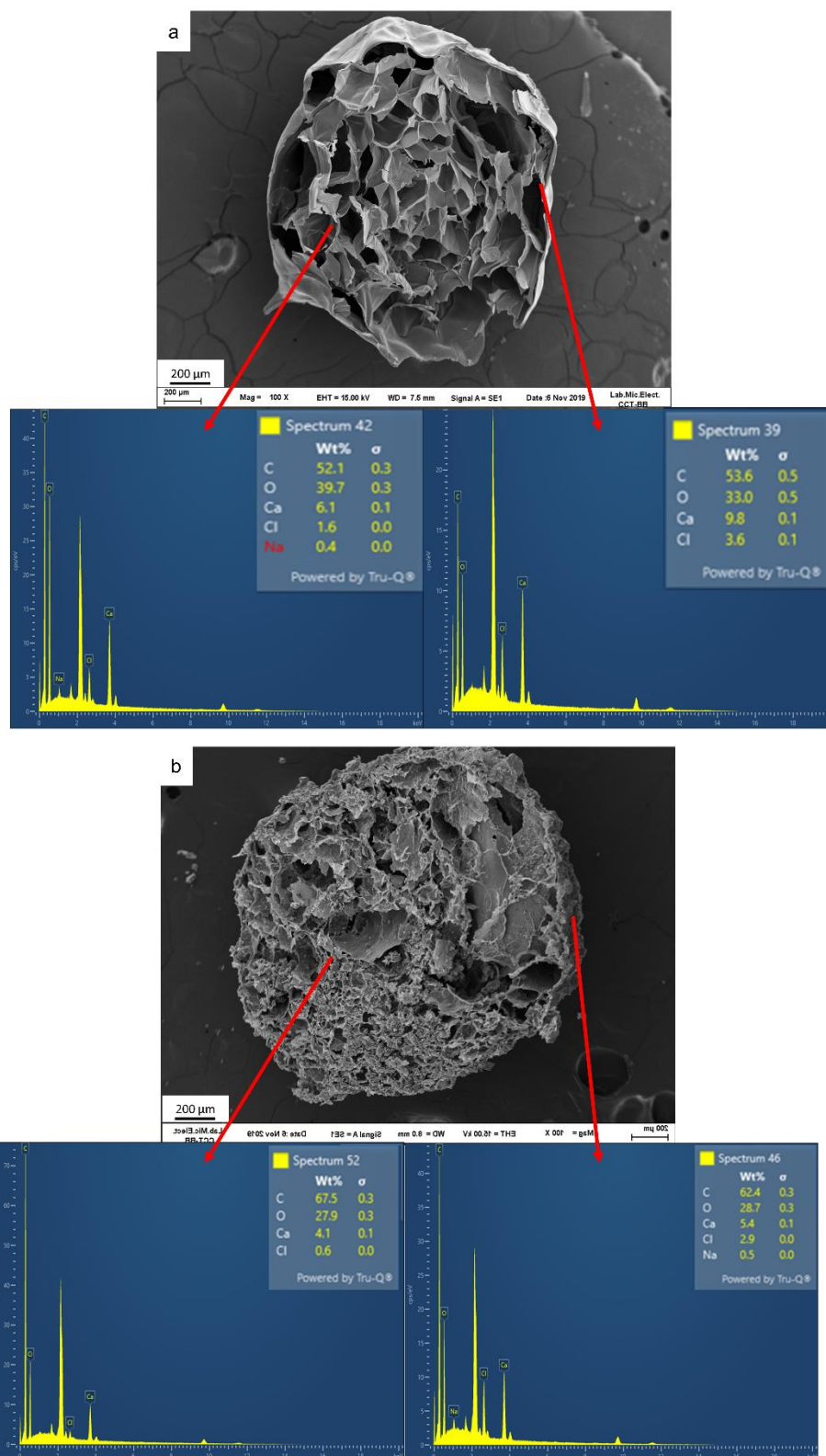
procesador de imágenes ImageJ y se obtuvieron para todas las perlas valores aproximados de $1,7 \pm 0,20$ mm en su forma húmeda y de $0,77 \pm 0,04$ mm en su forma seca. A través de las fotografías, se observan dos aspectos importantes, primero, que las perlas húmedas experimentan una reducción del 60% en su tamaño al secarse, segundo, se aprecia que la transparencia de las perlas disminuye al añadir MMT y desaparece por completo al agregar PSAC.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Las imágenes SEM de la Figura 4.2 muestran la sección transversal de las perlas liofilizadas, con su respectivo análisis elemental mediante espectros EDS de zonas aleatorias dentro y fuera de las perlas. Estas micrografías proporcionan información morfológica y topográfica de las superficies de las perlas a escala microscópica, y los espectros EDS permitieron determinar una cantidad aproximada porcentual de los elementos presentes en la zona donde se hizo el barrido.

Las micrografías de las perlas ALG y A-CA se muestran en la Figura 4.2a y la Figura 4.2b respectivamente. La caracterización por SEM de estas perlas se realizó detalladamente en el capítulo 3, sección 3.2.1, donde se observó la estructura interna distintiva para cada perla. La Figura 4.2c corresponde a la perla A-MMT. En la micrografía, se observa que la inclusión de MMT en la perla de alginato no produce cambios notables en la integridad morfológica de las cavidades formadas por la matriz de alginato. Esta observación sugiere que la presencia de MMT no causa cambios visibles en la estructura general de las perlas de alginato. Además, de acuerdo a la información de los EDS, la arcilla incorporada en las perlas está presente en las paredes y cavidades, lo que podría potencialmente mejorar tanto la rigidez estructural interna como externa de las perlas.

CAPITULO IV: PERLAS DE MONTMORILLONITA, CARBÓN ACTIVADO Y MULTICOMPONENTES: ADSORCIÓN Y APLICACIÓN EN COLUMNAS DE RETENCIÓN



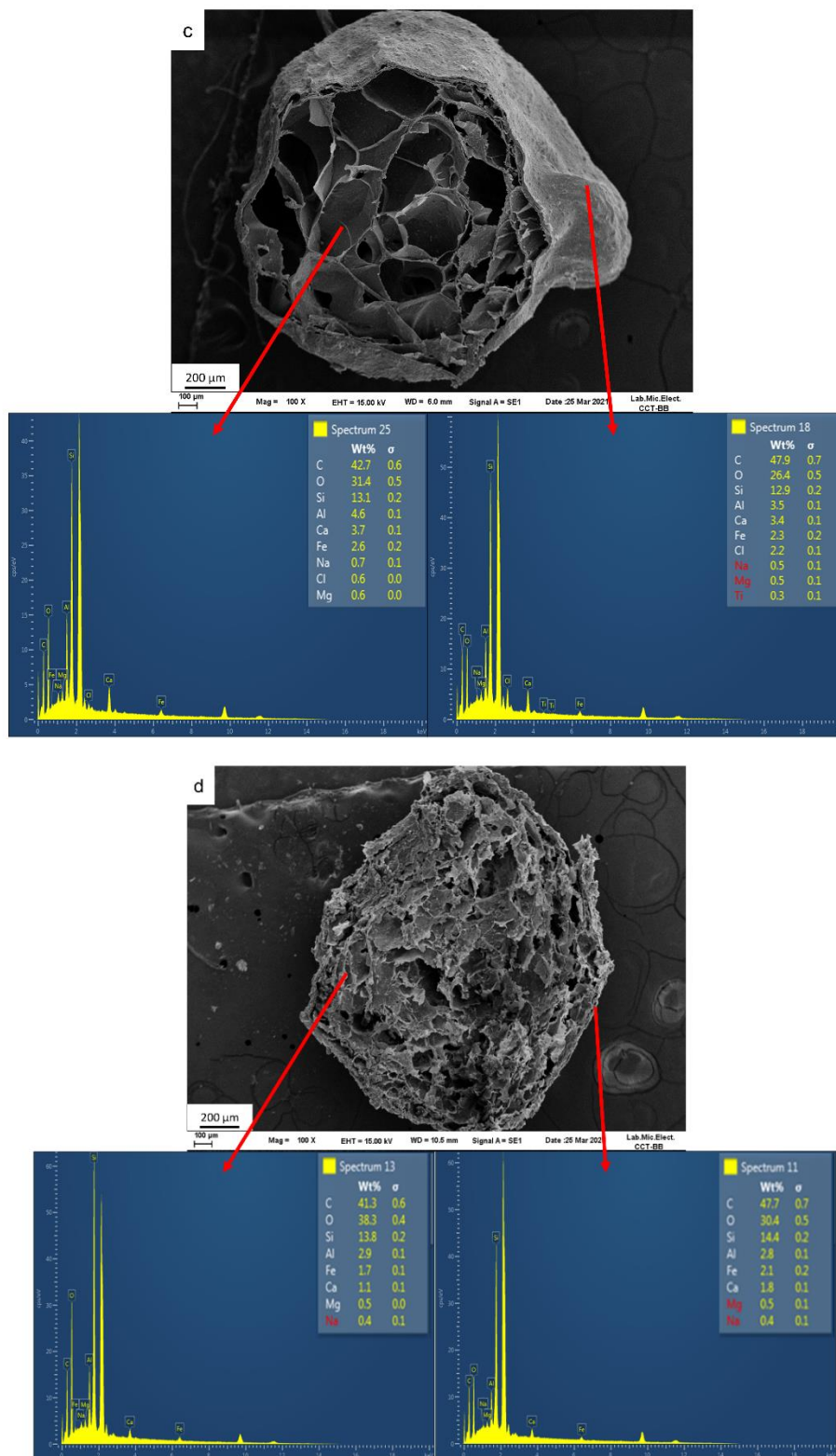


Figura 4.2. Micrografías SEM de la morfología interna de las perlas y su respectivo análisis elemental por espectros EDS de zonas aleatorias dentro (izquierda) y fuera (derecha) de las perlas. a) perla ALG. b) A-CA. c) A-MMT. d) ACM2.

Por otro lado, cuando se encapsulan sólidos como PSAC (Figura 4.2b) o una mezcla de ambos sólidos (PSAC y MMT) en estas perlas (Figura 4.2d), la estructura de las cavidades formada por el alginato se compacta, dando como resultado cavidades más pequeñas y desorganizadas dentro de las perlas. Esto sugiere que el PSAC ocupa estas cavidades formadas en la perla, dando como resultado una pérdida de estructura interna. Esta alteración de la estructura en A-CA contrasta con los canales bien definidos formados por A-MMT y concuerda con los resultados encontrados y analizados en las micrografías de las perlas con nanotubos de carbono (A-NTC) de la Figura 3.10.

Otra observación que se puede hacer de las micrografías de la Figura 4.2 es el aumento significativo en la rugosidad tanto en la superficie como en el interior de las perlas después de la incorporación del PSAC y la MMT, lo que confirma la correcta incorporación de los sólidos en la estructura de las perlas. La presencia y distribución de PSAC y MMT en la superficie e interior de las perlas también se confirmó a través de la espectroscopia de energía dispersiva (EDS). La Tabla 4.1 detalla el porcentaje de los elementos identificados de manera semicuantitativa. Según la tabla, se determinó la presencia de MMT en las perlas ACM1, ACM2, ACM3 y A-MMT al observar un aumento en el porcentaje de silicio y aluminio en comparación con las perlas de ALG y A-CA. Además, se evidenció la presencia de PSAC en las perlas A-CA mediante un incremento en el porcentaje de carbono en comparación con la perla ALG. Es importante tener en cuenta que, las perlas ACM1, ACM2 y ACM3 se sintetizaron utilizando una suspensión que contenía 1, 2 y 4 g de MMT, respectivamente, por cada 100 mL de suspensión. La tabla 2.1 brinda detalles del contenido de PSAC.

La cantidad de MMT utilizada en la síntesis de las perlas muestra una clara relación en los porcentajes de silicio (%Si) y aluminio (%Al) presentes en las perlas resultantes. Esta relación se evidencia al observar un incremento gradual en los porcentajes de Si y Al (Tabla 4.1) a medida que se incrementa la cantidad de MMT utilizada en la síntesis. Además, al comparar las perlas ACM2 y A-MMT, cuya síntesis se realizó con la misma cantidad de MMT, se observa una similitud notable en los valores de %Si y %Al, como se muestra en la Tabla 4.1. Estos valores son significativamente diferentes de los obtenidos para las perlas ACM1 y ACM3, cuya síntesis se realizó utilizando cantidades diferentes de MMT. Estos

resultados muestran que la cantidad de MMT empleada durante la síntesis de las perlas, influye directamente en la composición de las mismas, evidenciando que las proporciones utilizadas en la síntesis se mantienen consistentes en las perlas formadas. Además, esto podría indicar que las síntesis son reproducibles.

Tabla 4.1. Porcentaje de elementos identificados por espectros EDS de zonas aleatorias, tanto dentro como fuera de las perlas.

Perlas		% en peso			
		% C	% O	% Si	% Al
ALG	Externo	53,2	33,6	-	-
	Interno	48,7	36,8	-	-
A-CA	Externo	62,4	28	-	-
	Interno	64,9	30,4	-	-
ACM1	Externo	46,1	41,5	6,0	2,3
	Interno	52,0	33,6	6,2	2,1
ACM2	Externo	46,8	31,9	13,8	3,4
	Interno	54,9	30,4	8,4	2,3
ACM3	Externo	44,2	32,0	12,1	5,6
	Interno	44,3	32,6	11,5	5,4
A-MMT	Externo	46,2	28,3	12,6	3,8
	Interno	41,8	35,9	9,4	3,0

Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los diferentes grupos funcionales característicos del ALG, PSAC y MMT fueron identificados por FT-IR y se presentan en la Figura 4.3. La Figura 4.3a muestra las bandas características de PSAC, el cual es un carbón activado proveniente de subproductos de la actividad agrícola (Chen et al., 2021; Madhusha et al., 2023; Vieira et al., 2021). Estas bandas ya fueron descritas en el capítulo 3, donde se observaron señales características atribuidas a la presencia de cetonas, aldehídos, lactonas y grupos carboxilo en la superficie del PSAC. La Figura 4.3b muestra las bandas características de las perlas ALG. A 3243 cm^{-1} se observa una banda ancha correspondiente a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H) (de Araújo et al., 2022; Gao et al., 2020) y las bandas de estiramiento (C-H) son detectables a 2922 cm^{-1} . Dos bandas a 1600 y 1400 cm^{-1} se atribuyen a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos carboxilo (COOH) respectivamente (Noufel et al., 2020). Las señales observadas a 1312 cm^{-1} se asignan a la deformación C-O-H y las señales en el rango de $\sim$

1100 –1000 cm^{-1} corresponden a las bandas de vibración simétrica y asimétrica de las uniones C–O–C, típicas de los polisacáridos como el alginato (Etcheverry et al., 2017).

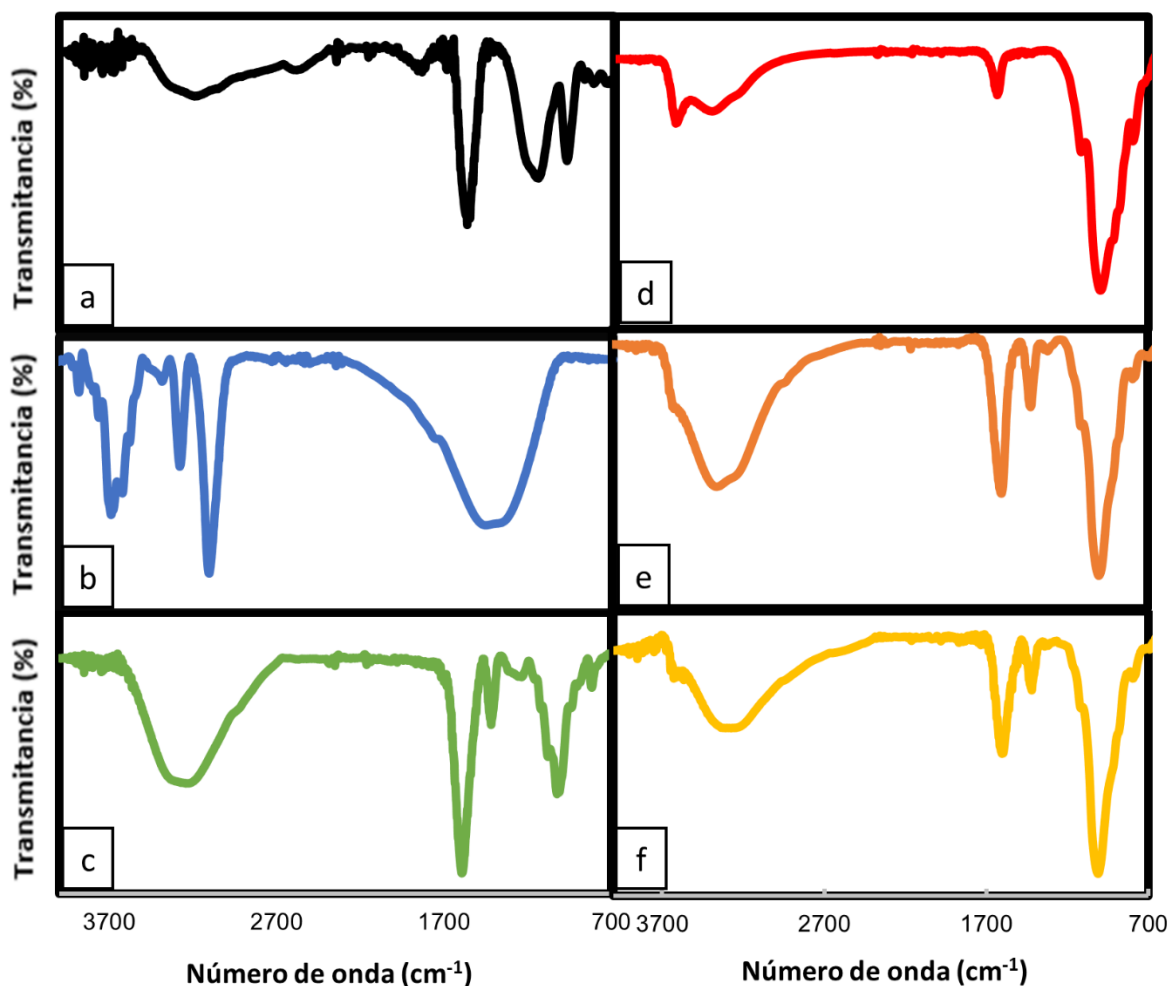


Figura 4.3. Espectros FT-IR de a) PSAC. b) perlas ALG. c) perlas A-CA. d) MMT e) perlas A-MMT. f) perlas ACM2.

La Figura 4.3c muestra las señales correspondientes a la perla A-CA. Al compararlas con las señales obtenidas en las perlas ALG, se observa un espectro similar, ya que comparten las mismas bandas vibratorias características a 3243 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} de las vibraciones O-H, C-O-H y C-O-C, respectivamente. Estas señales también son similares a las bandas de PSAC, pero con algunos desplazamientos debido a la predominancia de alginato en la estructura. La Figura 4.3d muestra las señales correspondientes a la MMT, donde la señal a 3630 cm^{-1} corresponde al estiramiento de hidroxilo de Si-OH y la banda intensa a 1040 cm^{-1} se le asigna a las vibraciones simétricas Si-O-Si

(Yan et al., 2020; Zhan et al., 2019). Además, la MMT posee una banda ancha centrada en 3440 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétrico de -OH para el agua adsorbida entre capas, como también la flexión del hidroxilo del agua a 1640 cm^{-1} (Bertagnolli and Silva, 2012). La Figura 4.3e muestra las bandas de las perlas A-MMT. Se observa las señales características de MMT descritas anteriormente y una señal a 3300 cm^{-1} que se superpone con la vibración característica de MMT a 3440 cm^{-1} . Se observan también dos bandas a 1600 y 1400 cm^{-1} los cuales corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de los grupos carboxilo de la estructura de alginato mencionada anteriormente. La Figura 4.3f muestra las señales correspondientes a las perlas ACM2. Este último espectro muestra claramente una mezcla de los espectros de las perlas A-CA y A-MMT, con predominio de las señales de A-MMT.

Difracción de rayos X (DRX)

La MMT es un tipo de arcilla que presenta una estructura cristalina laminar. La DRX es especialmente útil para conocer la distancia interlaminar de las arcillas y determinar el aumento de dicha distancia producida por la incorporación de moléculas durante el proceso de adsorción.

Se caracterizó a través de DRX a la MMT sin encapsular y encapsulada en las diferentes perlas (A-MMT, ACM1, ACM2 y ACM3), obteniendo un difractograma para cada uno de los materiales como se muestra en la Figura 4.4.

El difractograma de la MMT de la Figura 4.4 muestra un pico de difracción en 2θ a $7,3^\circ$ correspondiente a la reflexión del plano 001. Este resultado se corresponde con una distancia interlaminar d de $12,09\text{ Å}$. Este valor se encuentra dentro de los valores informados en la bibliografía para una montmorillonita sódica (Ciftci, 2021; Gao et al., 2023). Los resultados de los difractogramas obtenidos, muestran un desplazamiento desde un ángulo 2θ de $7,3^\circ$ correspondiente a la MMT sin encapsular hacia un ángulo 2θ de $5,9^\circ$ correspondiente a la MMT encapsulada en alginato. Este corrimiento del pico de reflexión 001 de la MMT a menores ángulos corresponde a un aumento en el espaciado d desde $12,09\text{ Å}$ a $14,96\text{ Å}$ tras el proceso de encapsulación en las perlas.

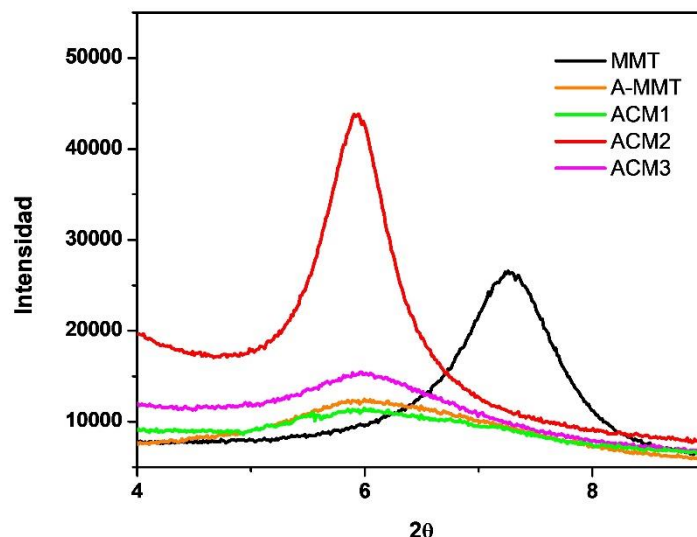


Figura 4.4. Difractogramas de MMT y perlas con MMT

Este aumento en el espaciado interlamilar puede deberse a que los iones Ca^{2+} necesarios para la formación de hidrogel que da lugar a la perla, se introduzcan entre las láminas de la arcilla a través de un mecanismo de intercambio catiónico con los iones Na^+ interlaminares de la MMT. Esto se propone, debido a que en la literatura, se reportan para montmorillonitas cálcicas valores de espaciado interlamilar d entre 14,92 Å y 15 Å como resultado de determinaciones de DRX (Lu et al., 2010; Žbik et al., 2012). Incluso, Ferrage et al. presenta un estudio sobre DRX y modelado de las arcillas sódicas y cálcicas del repositorio de Wyoming, los cuales arrojan valores de d entre 14,9 - 15,6 Å (Ferrage et al., 2007). Es importante destacar que este corrimiento se mantiene en presencia de PSAC.

Este intercambio catiónico de los iones Na^+ con los iones Ca^{2+} generando un corrimiento importante del ángulo 2θ , no ha sido reportado aun en literatura para la MMT encapsulada en alginato. En general los corrimientos observados hasta el momento fueron mínimos, de 12,09 Å a 12,48 Å (Domínguez et al., 2019; Silva do Nascimento et al., 2022). Esta diferencia con los valores informados en bibliografía puede deberse a que en esta tesis, se utilizó la mitad del porcentaje de arcilla en la síntesis de las perlas y se conservó la concentración de Ca^{2+} y el tiempo de gelificación. Al aumentar la relación de iones calcio/cantidad de arcilla se vio favorecido el intercambio catiónico de los iones Na^+ por los iones Ca^{2+} .

4.2.2 Estudios de adsorción en sistemas simples en batch

4.2.2.1 Cinéticas de adsorción

Determinar la cinética de adsorción de los herbicidas estudiados implica conocer la cantidad de PQ o 2,4-D adsorbido por gramo de perla en función del tiempo. La Figura 4.5 muestra la cinética de adsorción de PQ y 2,4-D en A-CA, A-MMT así como las perlas que contienen una mezcla de PSAC y MMT (ACM1, ACM2 y ACM3) en las relaciones descritas en la Tabla 2.1.

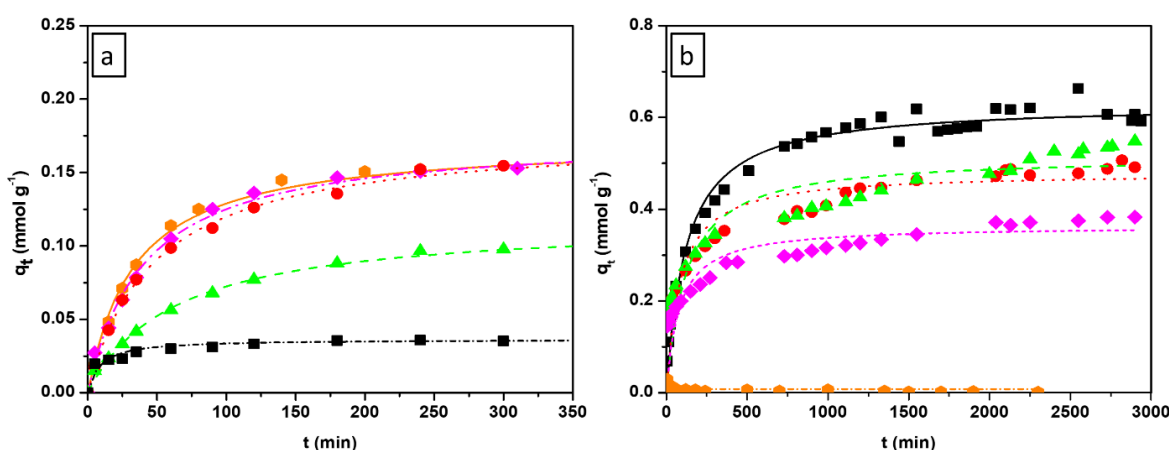


Figura 4.5. Cinéticas de adsorción de a) PQ y b) 2,4-D en perlas ■ A-CA; ▲ ACM1; ● ACM2; ◆ ACM3; ● A-MMT.

La **Figura 4.5a** muestra las cinéticas de adsorción de PQ en cada uno de los materiales estudiados. Se observa que q_t permanece constante para todos los materiales a partir de aproximadamente los 300 minutos, indicando que este es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. Este tiempo en el cual se alcanza el equilibrio de adsorción para el PQ es comparable al informado en perlas de MMT sintetizadas en condiciones similares (Etcheverry et al., 2017), pero significativamente más largo que lo observado para la adsorción en suspensión de MMT (Ilari et al., 2021). La **Figura 4.5b** muestra las cinéticas de adsorción de 2,4-D en cada uno de los materiales estudiados. Se observa que se requieren alrededor de 2000 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción, ya que a este tiempo en todos los materiales estudiados el valor de q_t permanece constante, excepto en A-MMT, donde el 2,4-D no presenta adsorción. Este tiempo en el cual se alcanza el equilibrio para la adsorción de 2,4-D en las perlas

resultó ser mayor a los 25 minutos obtenidos para el PSAC en suspensión informado en la sección 3.2.2.1.

La diferencia en los tiempos de adsorción necesarios para alcanzar el equilibrio en las perlas y los adsorbentes en suspensión puede atribuirse a la diferencia de accesibilidad del herbicida a la superficie del sólido, tal como se mencionó en el capítulo 3 para las perlas A-CA y A-NTC. Cuando el sólido está en suspensión, toda su superficie, con sus respectivos sitios de adsorción, está disponible y uniformemente distribuida en la solución para interaccionar con el contaminante. En cambio, cuando el sólido está incorporado en las perlas, el herbicida debe difundir hacia el interior de la perla para entrar en contacto con toda la superficie del sólido presente. Esta difusión hace que se necesite más tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción. Así, se podría decir que la adsorción de los herbicidas en las perlas da lugar a cinéticas más lentas que cuando el sólido se encuentra en suspensión. Estos resultados concuerdan con estudios anteriores que indican que los contaminantes exhiben difusión hacia el interior de la perla luego de alcanzar su superficie (de Araújo et al., 2022; Dominguez et al., 2019).

Los estudios de las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo fundamentalmente para establecer el tiempo en los que se alcanza el equilibrio de adsorción para cada sistema adsorbato-adsorbente estudiado. La aplicación de una ecuación pseudo-primer orden (ecuación (7)) para ajustar los datos experimentales es con el propósito de mejorar la visualización de las tendencias observadas y no con el fin de deducir mecanismos de reacción. Los resultados de estos ajustes son presentados en la

Tabla 4.2.

Tabla 4.2. *Parámetros de ajuste de cinéticas de adsorción de PQ y 2,4-D en las diferentes perlas*

Perlas	Parámetros de PQ			Parámetros de 2,4-D		
	$q_{eq} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$q_{eq} \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
A-CA	0,0346	0,0658	0,9277	0,5859	0,0052	0,9759
ACM1	0,0971	0,0148	0,9949	0,4828	0,0075	0,9274
ACM2	0,1504	0,0183	0,9927	0,4458	0,0086	0,9407
ACM3	0,1508	0,0209	0,9969	0,3228	0,0167	0,8938

A-MMT	0,1543	0,0230	0,9986	---	---	---
-------	--------	--------	--------	-----	-----	-----

4.2.2.2 Isotermas de adsorción

Como ya se mencionó, las isotermas de adsorción son una herramienta para comprender el comportamiento macroscópico del proceso de adsorción de cualquier adsorbato sobre la superficie de un adsorbente en condiciones de equilibrio.

En primer lugar, se analizaron las isotermas de adsorción teniendo en cuenta la cantidad adsorbida de herbicida por gramo de perla. La Figura 4.6 muestra las isotermas de adsorción de PQ y 2,4-D en las perlas simples y multicomponentes. La Figura 4.6a muestra que a medida que aumenta el contenido de MMT en la perla, la cantidad de PQ adsorbido aumenta. También es evidente que, a bajas concentraciones de PQ, la concentración de equilibrio (C_{eq}) tiende hacia cero, indicando una afinidad muy alta del PQ por las perlas que contienen MMT. La Figura 4.6b muestra que a medida que disminuye el contenido de MMT en la perla lo cual aumenta la relación PSAC/MMT, la cantidad de 2,4-D adsorbido aumenta. Así, también se observa la ausencia de adsorción de 2,4-D en las perlas que contienen solo MMT. Los resultados se pueden explicar considerando las propiedades químicas de los herbicidas y las características superficiales de los adsorbentes. En el caso de PQ, un herbicida conocido por sus cargas positivas, interactúa principalmente con arcillas del tipo MMT a través de un mecanismo de intercambio catiónico (Ilari et al., 2021). En el caso de 2,4-D, los estudios de adsorción en suspensión acuosa de PSAC presentados la sección 3.2.2.2, muestran que a pH 3,0 los grupos funcionales presentes en la superficie (principalmente -OH; -COOH) y en el herbicida (-COOH) están mayormente protonados, esto facilita la interacción entre la superficie de PSAC y el 2,4-D y con ello su adsorción (Lazarotto et al., 2021; Rivas-Sanchez et al., 2022; Vinayagam et al., 2023).

Los datos experimentales de las isotermas, representados en la Figura 4.6, se ajustaron utilizando la ecuación de Langmuir (ecuación 13) con el propósito de identificar las tendencias de los parámetros de ajuste (K_L y q_{max}), cuyos resultados se encuentran detallados en la El ajuste de la figura 4.6b muestra

que los valores de $q_{\max}$ y K_L para 2,4-D disminuyen desde de A-CA a ACM3 indicando la poca afinidad del herbicida por los sitios superficiales de la arcilla.

Tabla 4.3.

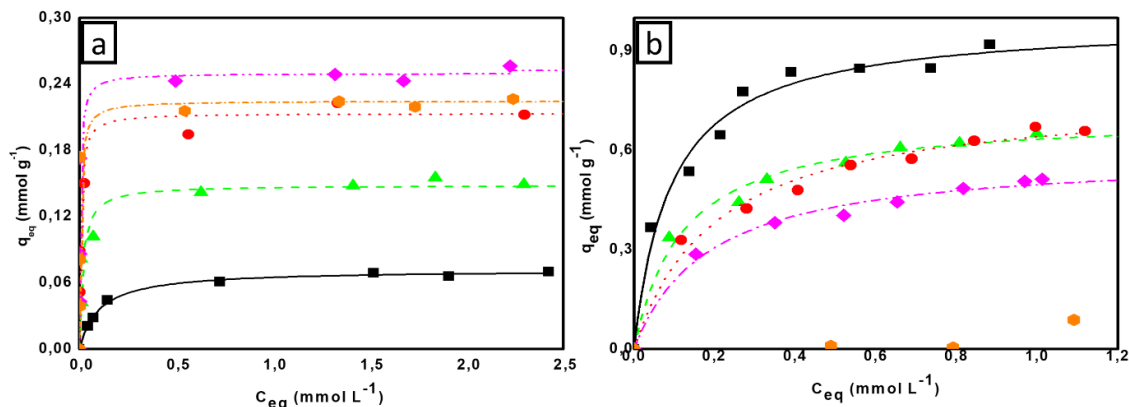


Figura 4.6. Isotermas de adsorción de a) PQ y b) 2,4-D en perlas ■ A-CA; ▲ ACM1; ● ACM2; ◆ ACM3; ⬡ A-MMT.

El ajuste de la figura 4.6a muestra que a medida que la proporción de MMT aumenta y la proporción de PSAC disminuye de A-CA a ACM3, los valores de $q_{\max}$ y K_L para el PQ incrementan, indicando claramente la afinidad del herbicida por los sitios superficiales de la arcilla. También se observa una similitud en los parámetros de ajuste entre A-MMT y ACM2 la cual se atribuye a su contenido comparable de MMT, ya que ambas se sintetizaron partiendo de la misma cantidad de arcilla y eso queda evidenciado en los porcentajes de Si y Al presentados en la Tabla 4.1. El ajuste de la figura 4.6b muestra que los valores de $q_{\max}$ y K_L para 2,4-D disminuyen desde de A-CA a ACM3 indicando la poca afinidad del herbicida por los sitios superficiales de la arcilla.

Tabla 4.3. Parámetros de ajuste de isoterma de Langmuir de los diferentes materiales estudiados.

Perlas	Parámetros de adsorción de PQ			Parámetros de adsorción de 2,4-D		
	$q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	R^2	$q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	R^2
A-CA	0.0711	10.709	0.988	0.9529	13.360	0.983
ACM1	0.1485	61.951	0.957	0.7096	8.3234	0.994
ACM2	0.2135	162.33	0.955	0.6534	7.4126	0.975
ACM3	0.2497	223.27	0.958	0.5881	5.4308	0.995

A-MMT	0.2248	178.08	0.941	---	---	---
-------	--------	--------	-------	-----	-----	-----

Para evaluar la capacidad de adsorción de los sólidos incluidos en el material, se construyeron las isothermas con los mismos resultados experimentales considerando la cantidad adsorbida de herbicida por gramo de sólido encapsulado, en lugar de la cantidad adsorbida por gramo de perla. La cantidad aproximada de MMT presente en las perlas se determinó como se describe en el capítulo 2, donde 0,213 g de A-MMT tienen encapsulado 0,100 g de MMT. La Figura 4.7 muestra las isothermas de adsorción del herbicida PQ por gramo de MMT en A-MMT y por gramo de MMT en suspensión.

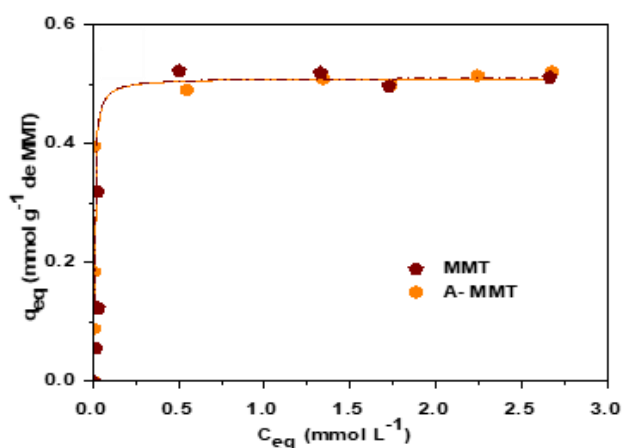


Figura 4.7. *Isoterma de adsorción en PQ por gramo de MMT en A-MMT y por gramo de MMT en suspensión.*

Se observó que, la cantidad de PQ adsorbido es igual por gramo de arcilla tanto en MMT en suspensión como en MMT encapsulado en perlas A-MMT. Este resultado destaca la alta afinidad de PQ por MMT, incluso cuando la arcilla se encuentra encapsulada en la perla. Los datos experimentales de las isothermas se ajustaron con la ecuación 11. Los valores de $q_{\max}$ y K_L para la adsorción de PQ en la MMT encapsulada son de 0,5109 mmol g⁻¹ y 178,08 L g⁻¹, respectivamente y los valores de $q_{\max}$ y K_L para la adsorción de PQ en MMT en suspensión son de 0,5113 mmol g⁻¹ y 190,35 L g⁻¹, respectivamente. Este comportamiento observado para la MMT sugiere que el alginato no modifica los

sitios superficiales de la arcilla encapsulada y no muestra afinidad por el herbicida.

Este mismo comportamiento se observó al comparar la adsorción de 2,4-D en las perlas A-CA y A-NTC por gramo de PSAC y NTC con las isothermas de adsorción de 2,4-D sobre los sólidos en suspensión. Donde la cantidad de 2,4-D adsorbido es igual por gramo de PSAC o NTC tanto en los sólidos carbonosos en suspensión como encapsulado en perlas.

Con estos resultados se puede concluir que la función principal del biopolímero es conferir una forma específica, simplificar la manipulación de los adsorbentes y eliminar los tiempos de centrifugación, manteniendo inalterada la interacción entre los herbicidas y los adsorbentes.

4.2.3 Estudios de adsorción en sistemas binarios en batch

En la sección 4.2.2 se presentó el estudio del comportamiento individual de adsorción de 2,4-D y PQ en los diferentes materiales sintetizados. En esta sección se presentan los resultados y análisis de la adsorción de ambos herbicidas disueltos en la misma solución acuosa como un sistema binario sobre ACM2, A-CA, A-MMT y A-CA+A-MMT. Este estudio cobra importancia si se tiene en cuenta la frecuente coexistencia de múltiples herbicidas en entornos contaminados (Castellán, 2007; Franco et al., 2022; Mesquita et al., 2023; Peluso et al., 2023a). Para determinar el material óptimo para adsorber ambos herbicidas en un sistema binario, se empleó por un lado las perlas ACM2 que fueron sintetizadas utilizando 2,0 % m/v de MMT y un 2,0 %m/v de PSAC y por el otro una mezcla proporcional de perlas conteniendo sólo PSAC y sólo MMT (A-CA+A-MMT) tal como se muestra en el esquema de la **Figura 4.8**. La evaluación de la adsorción de cada herbicida en el sistema binario PQ+2,4-D se realizó utilizando soluciones acuosas conteniendo ambos herbicidas en una proporción molar de 1:1.

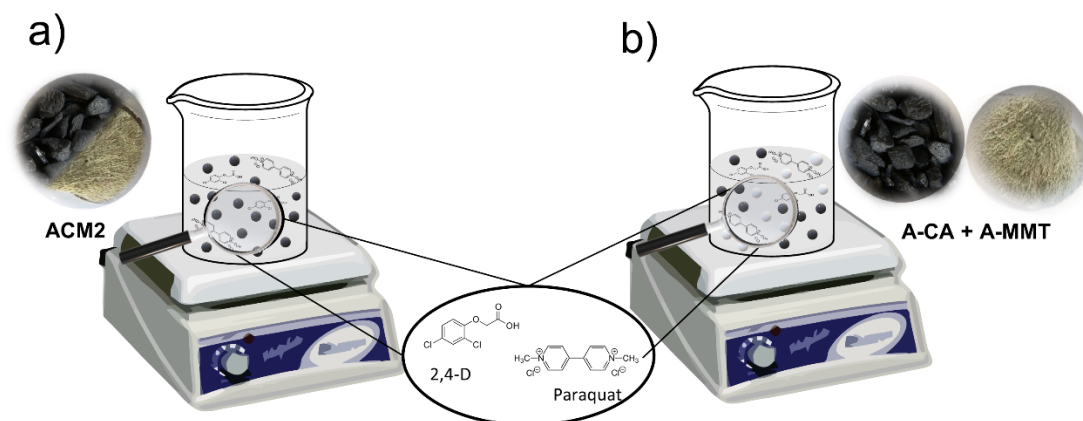


Figura 4.8. Esquema de estudios de adsorción en sistema binario (2,4-D + PQ) en a) ACM2 y b) A-CA+A-MMT.

La Figura 4.9 muestra las isotermas de adsorción de PQ y 2,4-D en sistemas binarios en comparación con sistemas simples en perlas ACM2, A-CA+A-MMT, A-CA y A-MMT. Los datos de las isotermas se ajustaron al modelo de Langmuir y se presentaron en la Tabla 4.4. La Figura 4.9a y 4.9b muestran la adsorción de 2,4-D, PQ y sistemas binarios 2,4-D+PQ en perlas que contienen solo PSAC y solo MMT, respectivamente. Las tendencias de adsorción observadas para ambos herbicidas en estos materiales son similares al comparar sistemas simples y binarios. Esto indica que los contaminantes no compiten por los mismos sitios de adsorción; en su lugar, cada uno interactúa con la superficie con la que posee mayor afinidad. Esta observación es consistente con los parámetros de ajuste de la ecuación de Langmuir presentados en la Tabla 4.4. Como se muestra en la tabla, para la adsorción de PQ en el sistema binario (PQ+2,4-D) en A-CA y A-MMT, los valores de $q_{\max}$ fueron $0,0758 \text{ mmol g}^{-1}$ y $0,2215 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente, con valores de K_L correspondientes de $33,72 \text{ L g}^{-1}$ y $178,5 \text{ L g}^{-1}$. Así también, para la adsorción de 2,4-D en el sistema binario (PQ+2,4-D) en A-CA, $q_{\max}$ fue $0,9583 \text{ mmol g}^{-1}$, y K_L fue $13,36 \text{ L g}^{-1}$. Estos valores son cercanos a los obtenidos para la adsorción de cada herbicida en los sistemas individuales, resaltando la ausencia de adsorción de 2,4-D en perlas que contienen solo MMT.

Por otro lado, la Figura 4.9. **Isotermas de adsorción de PQ; 2,4-D y binario (2,4-D+PQ) sobre a) A-CA. b) A-MMT. c) ACM2. d) A-CA+A-MMT** y 4.9d muestran la adsorción de 2,4-D, PQ y los sistemas binarios (PQ+2,4-D) en perlas

de ACM2 y en la mezcla proporcional de perlas de A-CA y A-MMT (A-CA+A-MMT), respectivamente. Las tendencias de adsorción en ACM2 y (A-CA+A-MMT) tanto en sistemas simples como en el binario muestran un comportamiento similar, consistente con los parámetros de ajuste de la ecuación de Langmuir presentados en la Tabla 4.4. Para PQ, en los sistemas binarios los valores de $q_{\max}$ en ACM2 y (A-CA+A-MMT) fueron $0,2118 \text{ mmol g}^{-1}$ y $0,1813 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente, y para 2,4-D, en los sistemas binarios los valores de $q_{\max}$ en ACM2 y (A-CA+A-MMT) fueron $0,6529 \text{ mmol g}^{-1}$ y $0,6791 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Estos valores se condicen con los valores obtenidos para los parámetros de ajuste de los materiales en los sistemas simples.

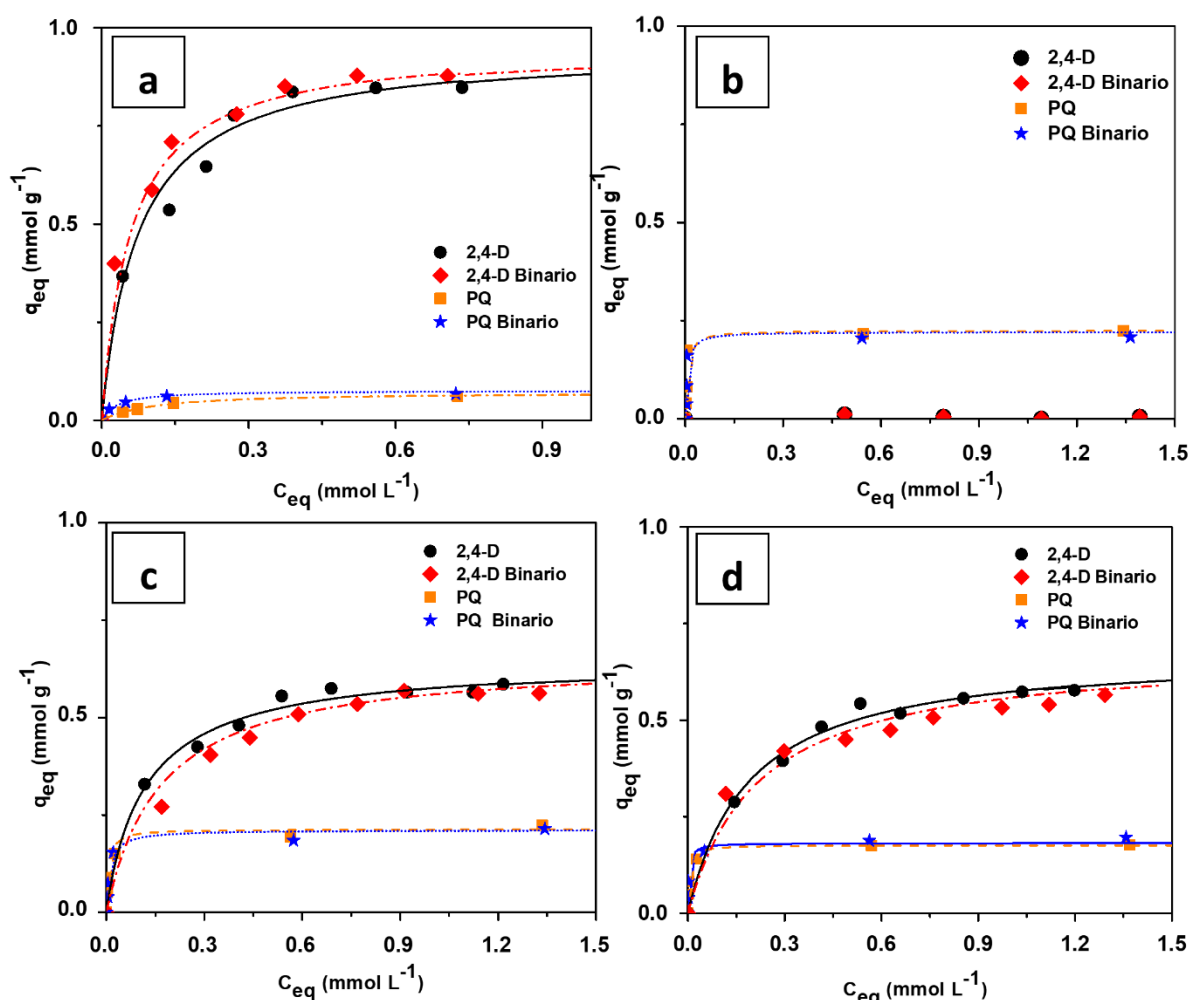


Figura 4.9. Isothermas de adsorción de PQ; 2,4-D y binario (2,4-D+PQ) sobre a) A-CA. b) A-MMT. c) ACM2. d) A-CA+A-MMT

Se observa que al sintetizar perlas encapsulando sólidos con propiedades diferentes como carbón activado y arcilla, se generan adsorbentes capaces de retener con éxito múltiples contaminantes con características químicas diferentes. Además, es importante puntualizar que estos resultados experimentales demuestran que las perlas compuestas únicamente de PSAC o MMT pueden combinarse eficazmente para adsorber varios contaminantes con características químicas distintas, aprovechando la mayor afinidad de cada soluto por cada sólido sin comprometer la eficiencia de adsorción y sin la necesidad de un trabajo de síntesis de perlas multicomponentes.

Estos aspectos siguen siendo relativamente poco explorados en la literatura actual (Gu et al., 2024). Es destacable que los estudios de adsorción que involucran mezclas de herbicidas en solución son menos frecuentes que aquellos que se centran en la adsorción de sistemas individuales, a pesar de su importancia significativa en la contaminación real (Shi et al., 2022; Thamer et al., 2023). También son poco frecuentes los estudios de adsorción donde se utilizan mezclas de adsorbentes para retener diferente tipo de contaminantes (Pecini and Avena, 2021), y menos aún la utilización de hidrogeles con diferente tipo de sólidos encapsulados.

Tabla 4.4. *Parámetros de Langmuir para la adsorción de PQ y 2,4-D sobre perlas en sistemas simples y binarios*

Perlas		Parámetros de adsorción para PQ			Parámetros de adsorción para 2,4-D		
		$q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	R^2	$q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	R^2
Sistema Simple	A-CA	0,0711	10,709	0,988	0,9529	13,360	0,983
	ACM2	0,2135	162,33	0,955	0,6534	7,4126	0,975
	A-MMT	0,2248	178,08	0,941	---	---	---
	(A-CA + A-MMT)	0,1760	234,22	0,981	0,6816	5,2858	0,9901
Sistema Binario	A-CA	0,0758	33,726	0,969	0,9583	16,781	0,987
	ACM2	0,2118	133,61	0,963	0,6529	6,4319	0,963
	A-MMT	0,2215	178,59	0,918	---	---	---
	(A-CA + A-MMT)	0,1813	213,67	0,974	0,6791	4,5895	0,9812

4.2.4 Estudios de retención en columna

En la literatura, diferentes estudios se han valido de polímeros para encapsular sólidos adsorbentes. Estos materiales así sintetizados fueron utilizados mayoritariamente para realizar adsorciones en configuraciones tipo “batch” más que en sistemas de flujo continuo utilizando columnas (Quesada et al., 2020).

Tras el estudio realizado y analizado de adsorción en sistemas tipo “batch” de 2,4-D, PQ y sus sistemas binarios presentado en las secciones 4.2.2 y 4.2.3, la investigación se centró en explorar el potencial de una mezcla de perlas A-CA y A-MMT para retener contaminantes dentro de una columna con un sistema de flujo continuo. Para la evaluación del proceso de retención se empleó la columna de lecho compacto (CLC) mostrada en la Figura 2.12 en el capítulo 2. El estudio consistió en evaluar el caudal necesario para la retención óptima de ambos compuestos a la vez y determinar el volumen de ruptura que podía cargarse en la CLC. El volumen de ruptura hace referencia al volumen de una solución mezcla de los contaminantes que es posible pasar a través de la CLC sin pérdida de la retención de los compuestos de interés. Esto se calculó monitoreando la señal de absorbancia de los contaminantes a la salida de la columna. La concentración de contaminantes que ingresaban a la CLC se mantuvo constante a lo largo de los experimentos.

La optimización de los parámetros de la columna se muestra en la Figura 4.10. Así, en la figura 4.10a puede verse la variación del porcentaje de retención del 2,4-D y PQ en el sistema binario en función del aumento del caudal. Se observa claramente una disminución del 2,4-D retenido, determinado por un aumento en señal de absorbancia a la salida de la CLC, mientras que no se presenta ninguna señal de PQ en la salida de la columna. Estos resultados sugieren que el 2,4-D limita el caudal factible de retención. Así, a caudales de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ y $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, el porcentaje de retención de 2,4-D fue de 98% y 75%, respectivamente. El caudal seleccionado fue de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ debido a que a ese caudal se obtiene un alto porcentaje de retención del contaminante en un tiempo aceptable. A caudales menores, si bien se logra un buen contacto del herbicida con el adsorbente indicado por su alto porcentaje de adsorción, se obtienen tiempos

experimentales prolongados de retención que resultarían menos prácticos para ser utilizados con fines de remediación. A caudales mayores de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ se compromete la interacción entre el contaminante y las perlas, lo cual queda en evidencia en la disminución del porcentaje de adsorción, y con ello se reduce la capacidad de retención de la columna. Esta correlación entre la interacción adsorbato-adsorbente y el caudal de carga concuerda con el comportamiento esperado y observado en la literatura (de Araújo et al., 2022; Wu and Ke, 2022).

Es importante destacar que, incluso al menor caudal estudiado, se detectó una señal de absorbancia muy baja de 2,4-D ($A = 0,014$) y no se registró ninguna señal de PQ en el intervalo de caudales estudiado hasta un tiempo de 1830 minutos. Este comportamiento puede explicarse considerando las isotermas de la Figura 4.6, donde el PQ muestra una afinidad muy alta por las perlas A-MMT. Como se ha discutido en la sección 4.2.2.2, el mecanismo de intercambio catiónico que da lugar a la adsorción produce una fuerte interacción electrostática ente el herbicida cargado positivamente y la arcilla con cargas estructurales negativas. Esta interacción retiene el herbicida lo suficientemente fuerte como para evitar una desorción apreciable a través del contacto continuo con una solución acuosa (Baigorria and Fraceto, 2022; Etcheverry et al., 2017).

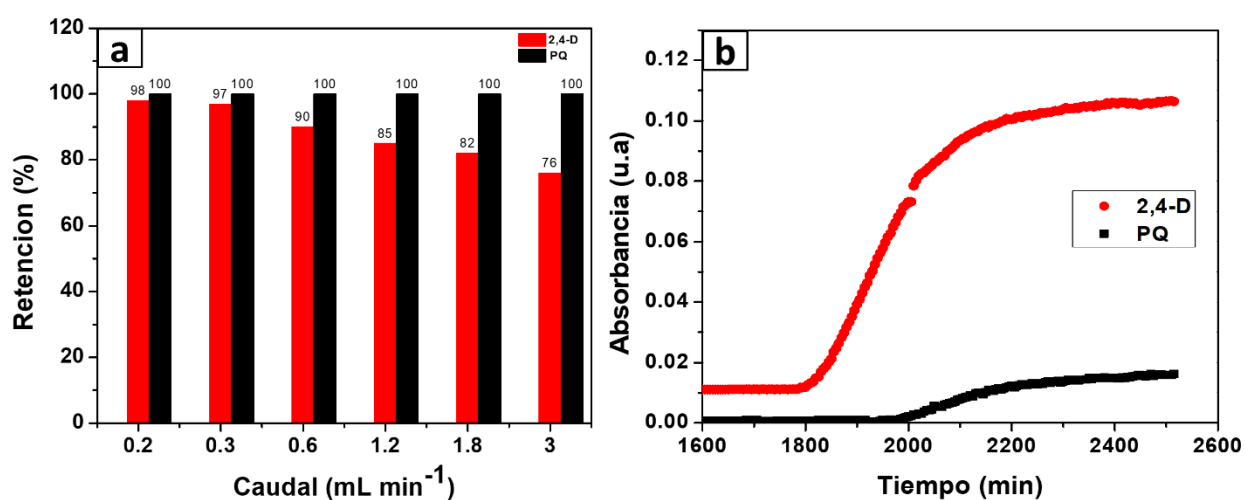


Figura 4.10. a) Optimización de caudal para CLC b) Determinación de Volumen de carga máxima de solución binaria (2,4-D+PQ)

La Figura 4.10b muestra la variación de la señal de absorbancia de 2,4-D y PQ en la solución binaria a la salida de la columna en función del tiempo cuando se utiliza un caudal de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$. Se observa que sólo después de 1830 minutos de carga de la solución binaria (2,4-D+PQ) se ven valores de absorbancia superiores a 0,014 para el 2,4-D y valores de absorbancia medibles para el PQ. Durante este período de tiempo, un volumen total de 550 mL de la solución binaria pasó a través de la CLC. A volúmenes mayores, la señal de absorbancia experimentó un rápido aumento, sugiriendo que 550 mL es el volumen de ruptura para la columna bajo los parámetros optimizados y medidos.

Al considerar las dimensiones de la columna estudiada en esta tesis (figura 2.12) y la cantidad de perlas empleadas para la retención de 2,4-D (1,3224 g), el valor de 550 mL obtenido para el volumen de ruptura es significativamente mayor en comparación con estudios que emplean sistemas similares de retención (da Costa et al., 2022; Homem et al., 2018; Nor et al., 2024). Por ejemplo, de Araújo et al. usaron perlas con carbón para la retención de acetaminofén, la columna utilizadas tenía una altura de 6 cm (6,3 g de material) y obtuvieron un volumen de ruptura 456 mL (de Araújo et al., 2022). Juela et al., por otro lado, usaron bagazo de caña de azúcar para adsorber sulfametoxazol, y a pesar de usar una columna de 15,0 cm (4 g de sólido), el volumen de ruptura medido fue de 275 mL (Juela et al., 2022). Estos resultados evidencian la capacidad de la columna con perlas de A-CA y A-MMT para retener simultáneamente 2,4-D y PQ de manera efectiva en comparación con estudios realizados de manera similar.

Es importante destacar la utilidad y facilidad de manipulación de las perlas empaquetadas en la columna, así como su potencial como sistema de retención. La simple combinación de perlas de A-CA y A-MMT resulta altamente eficaz como adsorbente cuando se dispone en columnas, demostrando su capacidad para retener eficazmente mezclas binarias de herbicidas con diferentes características químicas. Estos resultados remarcan la prometedora aplicación de estos materiales en forma de perlas en la remediación de aguas contaminadas por herbicidas, ofreciendo una solución efectiva y adaptable a diversas condiciones.

4.3 Conclusiones

Este estudio demostró que dos herbicidas químicamente diferentes, PQ y 2,4-D, fueron adsorbidos por materiales sintetizados con PSAC y MMT encapsulados en hidrogeles de alginato en forma de perlas, incluso cuando los herbicidas estaban disueltos en la misma solución acuosa. El análisis de las isothermas de adsorción reveló que el alginato no influye en la reactividad de los sitios superficiales de los adsorbentes, y la presencia simultánea de ambos adsorbentes en el mismo material (perlas multicomponentes) no modifica su reactividad individual. En cuanto a los materiales, cabe destacar que los resultados de EDS y los valores $q_{\max}$ absorbidos permitieron determinar que la proporción de adsorbentes utilizada durante la síntesis (ACM2 y A-MMT) se mantiene dentro de la estructura interior de las perlas.

La adsorción de herbicidas en perlas multicomponentes se comparó con la adsorción de una mezcla proporcional de perlas individuales formadas sólo por PSAC y MMT. Los valores $q_{\max}$ para la adsorción de PQ y 2,4-D en ambas situaciones fueron similares. Estos resultados indican que las perlas individuales sintetizadas con diferentes tipos de adsorbentes pueden combinarse eficazmente para adsorber diversos contaminantes, aprovechando la mayor afinidad de cada material por determinado compuesto. Esta conclusión es más importante ya que introduce la posibilidad de mezclar perlas sintetizadas con diferentes adsorbentes para retener contaminantes con características químicas diversas. Este planteo permite proyectar el fácil almacenamiento de múltiples adsorbentes, posibilitando así la generación de adsorbentes bajo demanda, permitiendo la generación de adsorbentes específicos según las necesidades del momento. Dependiendo de los grupos funcionales de los contaminantes a adsorber, es posible mezclar fácilmente las perlas con el sólido adecuado encapsulado y lograr una adsorción eficiente. Así, estas perlas resultan muy prometedoras como adsorbentes para el tratamiento de múltiples contaminantes en soluciones acuosas. Este estudio contempla la necesidad de seguir explorando diversos adsorbentes encapsulados y su posible aplicación tanto en sistemas en "Batch" como de flujo continuo.

Por último, los experimentos en columna concluyeron que las combinaciones de perlas A-CA y A-MMT pueden ser empaquetadas fácilmente en una columna, permitiendo la retención simultánea de 2,4-D y PQ en un sistema de flujo continuo. Esta capacidad de retener simultáneamente diferentes contaminantes en un solo sistema de flujo continuo es especialmente valiosa en aplicaciones industriales donde la eficiencia y la simplicidad son cruciales. Esto podría incluir aplicaciones en la industria agrícola, donde la presencia de herbicidas como el 2,4-D y PQ en aguas de riego puede ser un problema recurrente.

4.4 Referencias

- Baigorria, E., Fraceto, L.F., 2022. Low-cost biosorbent hybrid hydrogels for paraquat remediation of water. *J. Water Process Eng.* 49, 103088. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103088>
- Baigorria, E., Souza dos Santos, S., de Moura, M.R., Fraceto, L.F., 2023. Nanocomposite hydrogels 3D printed for application in water remediation. *Mater. Today Chem.* 30, 101559. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101559>
- Castellán, L.J.M., 2007. Contaminación por deriva con glifosato y 2,4 D en Loma Senés (Dpto. Pirané, Provincia de Formosa, Argentina) 119, 0–52.
- Chen, J., Ouyang, J., Cai, X., Xing, X., Zhou, L., Liu, Z., Cai, D., 2021. Removal of ciprofloxacin from water by millimeter-sized sodium alginate/H₃PO₄ activated corn-cob-based biochar composite beads. *Sep. Purif. Technol.* 276, 119371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119371>
- Ciftci, H., 2021. An Introduction to Montmorillonite Purification, in: *Montmorillonite Clay*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.98188>
- da Costa, T.B., da Silva, M.G.C., Vieira, M.G.A., 2022. Effective recovery of ytterbium through biosorption using crosslinked sericin-alginate beads: A complete continuous packed-bed column study. *J. Hazard. Mater.* 421, 126742. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126742>
- de Araújo, T.P., Quesada, H.B., dos Santos, D.F., da Silva Fonseca, B.C., Barbieri, J.Z., Bergamasco, R., de Barros, M.A.S.D., 2022. Acetaminophen removal by calcium alginate/activated hydrochar composite beads: Batch and fixed-bed studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 203, 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.177>
- Dominguez, M.A., Etcheverry, M., Zanini, G.P., 2019. Evaluation of the adsorption kinetics of brilliant green dye onto a montmorillonite/alginate composite beads by the shrinking core model. *Adsorption* 25, 1387–1396. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00101-w>
- Etcheverry, M., Cappa, V., Trelles, J., Zanini, G., 2017. Montmorillonite-alginate beads: Natural mineral and biopolymers based sorbent of paraquat herbicides. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 5868–5875. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.018>
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Geoffroy, N., Jacquot, E., Drits, V.A., 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. *Am. Mineral.* 92, 1731–1743. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2273>
- Franco, D.S.P., da Boit Martinello, K., Georgin, J., Netto, M.S., Foletto, E.L., Silva, L.F.O., dos Reis, G.S., Dotto, G.L., 2022. Pore volume and surface diffusion model (PVSDM) applied for single and binary dye adsorption systems. *Chem. Eng. Res. Des.* 182, 645–658. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.04.037>
- Gao, H., Dou, S., Zhu, M., Yang, Y., Ding, L., 2023. Molecular insights into histidine adsorption on Na-montmorillonite, anatase, and goethite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 675, 131958. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131958>
- Gao, X., Liu, J., Li, M., Guo, C., Long, H., Zhang, Y., Xin, L., 2020. Mechanistic study of selective adsorption and reduction of Au (III) to gold nanoparticles by ion-imprinted porous alginate microspheres. *Chem. Eng. J.* 385, 123897.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123897>

- Gu, Y., Yang, Z., Zhou, J., Fang, Q., Tan, X., Long, Q., 2024. Graphene/LDHs hybrid composites synthesis and application in environmental protection. *Sep. Purif. Technol.* 328, 125042. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125042>
- Homem, N.C., Vieira, A.M.S., Bergamasco, R., Vieira, M.F., 2018. Low-cost biosorbent based on *Moringa oleifera* residues for herbicide atrazine removal in a fixed-bed column. *Can. J. Chem. Eng.* 96, 1468–1478. <https://doi.org/10.1002/cjce.23133>
- Ilari, R., Etcheverry, M., Waiman, C. V., Zanini, G.P., 2021. A simple cation exchange model to assess the competitive adsorption between the herbicide paraquat and the biocide benzalkonium chloride on montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 611, 125797. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125797>
- Juela, D., Vera, M., Cruzat, C., Astudillo, A., Vanegas, E., 2022. A new approach for scaling up fixed-bed adsorption columns for aqueous systems: A case of antibiotic removal on natural adsorbent. *Process Saf. Environ. Prot.* 159, 953–963. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.046>
- Lazarotto, J.S., da Boit Martinello, K., Georgin, J., Franco, D.S.P., Netto, M.S., Picilli, D.G.A., Silva, L.F.O., Lima, E.C., Dotto, G.L., 2021. Preparation of activated carbon from the residues of the mushroom (*Agaricus bisporus*) production chain for the adsorption of the 2,4-dichlorophenoxyacetic herbicide. *J. Environ. Chem. Eng.* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106843>
- Lu, L., Cai, J., Frost, R.L., 2010. Desorption of stearic acid upon surfactant adsorbed montmorillonite : AAA thermogravimetric study. *J. Therm. Anal. Calorim.* 100, 141–144. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0169-2>
- Madhusa, C., Jayasundara, T., Munaweera, I., Perera, C., Wijesinghe, G., Weerasekera, M., Sandaruwan, C., Meiyazhagan, A., Robles Hernandez, F.C., Ajayan, P.M., Kottegoda, N., 2023. Synthesis and structural characterization of copper nanoparticles doped activated carbon derived from coconut coir for drinking water purification. *Mater. Today Chem.* 27, 101312. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101312>
- Mesquita, A.F., Jesus, F., Gonçalves, F.J.M., Gonçalves, A.M.M., 2023. Ecotoxicological and biochemical effects of a binary mixture of pesticides on the marine diatom *Thalassiosira weissflogii* in a scenario of global warming. *Sci. Total Environ.* 876. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162737>
- Nor, S., Mohd, H., Jinnah, A., Ali, U.F., Gopinath, S.C.B., Ibrahim, N., Ahmad, R., Zuki, F.M., 2024. Oil palm waste-derived reduced graphene oxide (rGO) for dynamic adsorption of dye in a fixed-bed system. *Desalin. Water Treat.* 317, 100019. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100019>
- Noufel, K., Djebri, N., Boukhalfa, N., Boutahala, M., Dakhouch, A., 2020. Removal of bisphenol A and trichlorophenol from aqueous solutions by adsorption with organically modified bentonite, activated carbon composites: A comparative study in single and binary systems. *Groundw. Sustain. Dev.* 11, 100477. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100477>
- Pecini, E., Avena, M., 2021. Clay–Magnetite Co-Aggregates for Efficient Magnetic Removal of Organic and Inorganic Pollutants. *Minerals* 11, 927. <https://doi.org/10.3390/min11090927>

- Peluso, J., Chehda, A.M., Olivelli, M.S., Ivanic, F.M., Pérez Coll, C.S., Gonzalez, F., Valenzuela, L., Rojas, D., Cristos, D., Butler, M., Candal, R.J., Aronzon, C.M., 2023. Metals, pesticides, and emerging contaminants on water bodies from agricultural areas and the effects on a native amphibian. *Environ. Res.* 226. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115692>
- Quesada, H.B., de Araújo, T.P., Vareschini, D.T., de Barros, M.A.S.D., Gomes, R.G., Bergamasco, R., 2020. Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants. *Int. J. Biol. Macromol.* 164, 2535–2549. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118>
- Rasaie, A., Sabzehmeidani, M.M., Ghaedi, M., Ghane-Jahromi, M., Sedaratian-Jahromi, A., 2021. Removal of herbicide paraquat from aqueous solutions by bentonite modified with mesoporous silica. *Mater. Chem. Phys.* 262, 124296. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124296>
- Rivas-Sanchez, A., Cruz-Cruz, A., Gallareta-Olivares, G., González-González, R.B., Parra-Saldívar, R., Iqbal, H.M.N., 2022. Carbon-based nanocomposite materials with multifunctional attributes for environmental remediation of emerging pollutants. *Chemosphere* 303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135054>
- Shi, Y., Song, G., Li, A., Wang, J., Wang, H., Sun, Y., Ding, G., 2022. Graphene oxide-chitosan composite aerogel for adsorption of methyl orange and methylene blue: Effect of pH in single and binary systems. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 641, 128595. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128595>
- Silva do Nascimento, D., Etcheverry, M., Orduz, A.E., Waiman, C. V., Zanini, G.P., 2022. Adsorption of cationic surfactant as a probe of the montmorillonite surface reactivity in the alginate hydrogel composites. *RSC Adv.* 12, 35469–35476. <https://doi.org/10.1039/d2ra07405b>
- Thamer, B.M., Shaker, A.A., Abdul Hameed, M.M., Al-Enizi, A.M., 2023. Highly selective and reusable nano-adsorbent based on expansive clay-incorporated polymeric nanofibers for cationic dye adsorption in single and binary systems. *J. Water Process Eng.* 54, 103918. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103918>
- Vieira, W.T., Bispo, M.D., De Melo Farias, S., De Almeida, A.D.S.V., Da Silva, T.L., Vieira, M.G.A., Soletti, J.I., Balliano, T.L., 2021. Activated carbon from macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for removal of atrazine: Experimental and theoretical investigation using descriptors based on DFT. *J. Environ. Chem. Eng.* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105155>
- Vinayagam, R., Ganga, S., Murugesan, G., Rangasamy, G., Bhole, R., Goveas, L.C., Varadavenkatesan, T., Dave, N., Samanth, A., Radhika Devi, V., Selvaraj, R., 2023. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) adsorptive removal by algal magnetic activated carbon nanocomposite. *Chemosphere* 310, 136883. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136883>
- Wu, Y., Ke, Z., 2022. Novel Cu-doped zeolitic imidazolate framework-8 membranes supported on copper foam for highly efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *Mater. Today Chem.* 24, 100787. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100787>
- Yan, S., An, Q., Xia, L., Liu, S., Song, S., Rangel-Méndez, J.R., 2020. As(V) removal from water using the La(III)-Montmorillonite hydrogel beads. *React. Funct. Polym.* 147, 104456. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104456>

- Žbik, M.S., Song, Y.F., Frost, R.L., Wang, C.C., 2012. Transmission X-ray —A new tool in clay mineral floccules characterization. *Minerals* 2, 283–299. <https://doi.org/10.3390/min2040283>
- Zhan, W., Zhao, Y., Yuan, Y., Yi, H., Song, S., 2019. Development of 2D-Mt/SA/AgNPs microencapsulation phase change materials for solar energy storage with enhancement of thermal conductivity and latent heat capacity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 201, 110090. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110090>

Capítulo 5

Conclusiones finales

5.1 Conclusiones Finales

Los procesos de adsorción-desorción poseen aplicaciones desde el punto de vista tecnológico, ambiental, analítico, etc. La eficiencia de estos procesos está fundada no sólo en las interacciones adsorbente-adsorbato, sino también en la facilidad de manipular el sólido utilizado, ya sea para ser fácilmente retirado del medio de reacción o fácilmente empacado en columnas.

El objetivo de este trabajo de tesis fue desarrollar adsorbentes compuestos por biopolímeros, sólidos inorgánicos y sólidos carbonosos capaces de retener contaminantes en medios acuosos para aplicaciones analíticas y ambientales. Para comprender el comportamiento de los materiales sintetizados frente al proceso de adsorción-desorción de los contaminantes de interés, se estudió el comportamiento individual en suspensión acuosa de los sólidos constituyentes de los materiales, como también su comportamiento ya encapsulados en los hidrogeles de alginato en forma de esferas a los cuales se les denominó perlas, tal como se describe en el capítulo 2. Estos sólidos individuales y las perlas se caracterizaron y utilizaron en estudios de adsorción-desorción de 2,4-D y PQ. La retención de estos herbicidas es de interés actual ya que debido a su amplio uso se lo encuentran de manera reiterada y constante en diferentes cuerpos de agua.

Los experimentos de adsorción utilizando tanto los sólidos individuales como las perlas, se implementaron en sistemas tipo “batch” como también en sistemas de flujo continuo para el desarrollo de nuevas estrategias analíticas en métodos de extracción y en remoción de contaminantes. Los resultados obtenidos en estos estudios se analizaron y dieron lugar a conclusiones parciales que ya fueron mencionadas durante el desarrollo de esta tesis. Por lo tanto, este capítulo de conclusiones finales pretende ofrecer un resumen de las conclusiones parciales ya desarrolladas.

En relación con el carbón activado derivado de cáscaras de maní (PSAC), se realizó un estudio de las cinéticas de adsorción-desorción e isothermas de adsorción del herbicida 2,4-D. Los resultados obtenidos permitieron observar no sólo las mejores condiciones para su adsorción sino también cómo varía la velocidad de desorción del herbicida bajo diferentes condiciones, como variaciones en el pH y el tipo de solvente utilizado. Los resultados indicaron que

la mayor adsorción de 2,4-D se produjo a pH 3,0 y que la desorción fue más rápida y eficiente en soluciones acuosas con un pH alcalino de 10,0 y en solventes orgánicos como el metanol (MeOH). Esta observación resalta la importancia de considerar cuidadosamente las condiciones experimentales de adsorción-desorción para optimizar la recuperación del adsorbente, con fines de reutilización, almacenamiento o eliminación. Considerando que la desorción fue eficiente a pH alcalinos y en solventes orgánicos, la opción más adecuada para la aplicación analítica que se llevó a cabo es el metanol (MeOH), debido a que facilita su posterior cuantificación por HPLC. Además, su versatilidad en la desorción de una amplia gama de compuestos en matrices sólidas, junto con su capacidad para disolver diversos compuestos orgánicos, lo convierte en una herramienta invaluable. No obstante, la consideración de una solución acuosa a pH 10,0 como alternativa está en concordancia con los principios de la química verde, asegurando una gestión responsable de los residuos. La adsorción del 2,4-D en PSAC a pH 3,0 seguida de la desorción con MeOH, mostró que este carbón activado tiene un potencial significativo como adsorbente para la extracción y preconcentración del 2,4-D aplicado en SPE. Estos estudios de adsorción-desorción obtenidos en los experimentos en “batch” permitieron reducir el número de experimentos a realizar en el sistema de SPE, asegurando las mejores condiciones para la adsorción-desorción y reduciendo la generación de residuos. Además, permitieron determinar que el 2,4-D interacciona con los grupos funcionales superficiales de PSAC (-COOH, -OH, etc) y que esa interacción depende fuertemente del pH.

Por otro lado, estudios comparativos utilizando como adsorbentes PSAC y NTC mostraron que, en condiciones de equilibrio el PSAC tiene una mayor adsorción del herbicida que los NTC. Esto se corresponde con un mayor valor de área superficial del carbón activado, lo que muestra la importancia de las características superficiales de los materiales en la eficiencia de adsorción.

La encapsulación en perlas de alginato del PSAC (A-CA) y NTC (A-NTC) demostró ser una estrategia efectiva para la adsorción de contaminantes tanto en estudios en “batch” como en sistemas de extracción. Comparando la capacidad de adsorción de 2,4-D de las perlas A-CA y A-NTC respecto de los

sólidos individuales PSAC y NTC, se observó que, si bien las perlas mostraron en el intervalo de concentraciones estudiadas una cantidad máxima adsorbida menor por gramo de material, mostraron la misma cantidad máxima adsorbida por gramo de PSAC y NTC incluido en la perla. Por otro lado, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción fue más largo en las perlas que en los sólidos suspendidos en solución acuosa.

Con relación al uso de los materiales en sistemas en flujo, se encontró que fue práctico y efectivo el empaquetado de columnas tanto con los sólidos como con perlas de A-CA y A-NTC. Sin embargo, las perlas presentan ventajas significativas sobre los sólidos en este contexto. Al optar por perlas, se simplifica considerablemente el proceso de empaquetado de columnas, ya que no se requieren pasos adicionales de inmovilización química ni la introducción de sólidos inertes para abordar posibles problemas de compactación, aglomeración y sobrepresión. Además, el uso de perlas permite un caudal más uniforme a través de la columna, sin formación de canales de solución, lo que mejora la eficiencia de extracción en comparación con otros métodos de empaquetado disponibles. Estas ventajas hacen que las perlas de A-CA y A-NTC sean una opción altamente favorable para el uso de columnas de SPE en sistemas en flujo.

En todos los experimentos realizados con estos materiales, se logró mantener un caudal constante sin pérdida de la eficiencia de extracción durante más de 48 ciclos de adsorción-elución. Este hecho resalta la estabilidad y la capacidad de reutilización tanto de los sólidos como de las perlas en los procesos de adsorción y desorción del 2,4-D. Este hallazgo proporciona información valiosa para el diseño y la optimización de materiales adsorbentes con aplicaciones potenciales en el tratamiento de muestras en métodos de extracción.

Por otro lado, se exploró la factibilidad de adsorber contaminantes químicamente diferentes, como lo son el 2,4-D y PQ, cuando se encuentran presentes en la misma solución acuosa. Conociendo la fuerte afinidad de PQ por la arcilla MMT y del 2,4-D por PSAC, se utilizaron perlas de alginato encapsulando MMT (A-MMT), perlas encapsulando PSAC (A-CA) y perlas multicomponentes encapsulando tanto PSAC como MMT en una misma perla. Los estudios de adsorción mostraron resultados similares y comparables al utilizar una mezcla

proporcional de A-MMT y A-CA, que al emplear las perlas multicomponentes. De esta manera si bien la estrategia de sintetizar perlas multicomponentes fue efectiva en la adsorción de herbicidas de diferente naturaleza química, también lo es el mezclado proporcional de perlas que individualmente poseen diferentes sólidos encapsulados. Esto último ofrece la posibilidad de mezclar adsorbentes diferentes sin que afecten sus propiedades superficiales y sin generar esfuerzos extras de síntesis de nuevos materiales, generando así adsorbentes bajo demanda según las necesidades específicas del contaminante a retener. Esta versatilidad de las perlas ofrece nuevas perspectivas para el diseño de sistemas de tratamiento de agua en “batch” y en columnas de lecho compacto, y sistemas más flexibles y eficientes, capaces de abordar una amplia gama de contaminantes presentes en el agua.

Los estudios cinéticos e isothermas de adsorción, así como las respectivas caracterizaciones de los sólidos sin encapsular y encapsulados permitieron concluir aspectos importantes en cuanto al comportamiento de adsorción de los herbicidas en las perlas. Siendo importante destacar que:

- La afinidad de los sólidos por los herbicidas se mantiene aun cuando el sólido se encuentra encapsulado en la perla.
- El proceso de adsorción enfrenta un desafío de difusión al encapsular los sólidos en perlas, dado que la configuración de la superficie disponible dentro de la perla cambia en comparación con la del sólido en suspensión.
- El alginato solo cumple la función de conferir la forma al material, sin interferir en la superficie del sólido encapsulado ni en presentar algún tipo de afinidad con el 2,4-D o PQ.

En conclusión, esta tesis doctoral ha proporcionado información valiosa sobre el comportamiento de adsorción-desorción y la aplicación de materiales adsorbentes en SPE para la retención, extracción y cuantificación de contaminantes en medios acuosos. Los resultados obtenidos destacan la importancia de considerar factores como el tipo de adsorbente, las condiciones de adsorción y desorción, y las características del contaminante, para lograr procesos eficientes y sostenibles de tratamiento de agua. También, subraya la eficiencia y versatilidad de las perlas de alginato con diferentes sólidos

encapsulados en la adsorción de herbicidas, y su potencial para aplicaciones en sistemas de tratamiento de agua contaminada y otros entornos ambientales.

Los resultados sugieren que los materiales estudiados tienen un gran potencial al ofrecer no solo eficiencia y estabilidad sino también las posibilidades de adaptación para la retención de diversos contaminantes disueltos en un mismo sistema acuoso. Además, resaltan la importancia de continuar explorando y optimizando estos materiales para su aplicación en sistemas en flujo y la combinación de diferentes adsorbentes para el tratamiento de múltiples contaminantes en soluciones acuosas. Estos hallazgos ofrecen perspectivas importantes para el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.