



CUARTO CONGRESO INTERNACIONAL
CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

REMOCIÓN DE PLAGUICIDAS MCPA E IMAZAPIC DE SOLUCIÓN ACUOSA CON MATERIALES CARBONOSOS

Centro de Estudios de Compuestos Orgánicos
(CEDECOR)

REMOCIÓN DE PLAGUICIDAS MCPA E IMAZAPIC DE SOLUCIÓN ACUOSA CON MATERIALES CARBONOSOS

A. Spaltro¹, M. Caputo², M. N. Pila³, D. D. Colasurdo⁴, S.L. Laurella^{5*}, D. L. Ruiz⁶, M. M. Schiavoni⁷, P. E. Allegretti*

Centro de Estudios de Compuestos Orgánicos (CEDECOR)
cedecor@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN

El objetivo general de este trabajo se orienta a la búsqueda de alternativas simples y accesibles para la remediación de aguas contaminadas, teniendo en cuenta que la presencia de contaminantes emergentes en nuestros recursos hídricos, tales como fármacos y pesticidas, es motivo de preocupación para la salud y seguridad ambiental.

Se realizaron estudios de adsorción de dos pesticidas: MCPA (ácido 4-cloro-2-metil fenoxiacético) e Imazapic (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-metil-3-piridin carboxílico), en dos diferentes tipos de material carbonoso.

Fueron utilizados dos tipos de carbón activado, cada uno con diferentes características físicas y químicas, CAT-Ox 4 sulfuro de hidrógeno, adquirido en pellets de 4mm y CARBOPAL MB 4S (Donau).

Se realizaron diferentes experimentos en batch de los herbicidas MCPA e Imazapic sobre dos tipos de carbón activado, CAT y CARBOPAL, bajo diferentes condiciones. Ambos materiales parecen ser muy efectivos removiendo estos contaminantes, pero CAT parece tener una mayor capacidad. Ambos pesticidas siguen cinéticas de adsorción de pseudo segundo orden en ambos materiales, lo que indicaría una mayor contribución de quimisorción con formación de monocapa. La capacidad de adsorción (q_e) de herbicidas es significativamente influenciada por el valor de pH. En el presente estudio, ambos pesticidas tienen una disminución en la capacidad de adsorción cuando se utilizan condiciones básicas debido a que la superficie de los carbones están cargadas negativamente y en estas condiciones los herbicidas se encuentran en forma aniónica.

*CEDECOR. CONICET: agus_6088@hotmail.com, maric233@hotmail.com, matias_pila@outlook.com, diego.colasurdo@quimica.unlp.edu.ar, druiz@quimica.unlp.edu.ar
Facultad de Ciencias Exactas. CEDECOR CICBA: sllaurella@hotmail.com, mms@quimica.unlp.edu.ar, pallegre@quimica.unlp.edu.ar

Además, diferentes modelos fueron analizados para predecir propiedades de cada proceso de adsorción. MCPA se adapta al modelo teórico de Langmuir en ambos materiales. Debido a esto, se predice un proceso de quimisorción con la formación de una monocapa. Por otro lado, Imzapic se adapta al modelo GAB sobre CAT y CARBOPAL, con la formación de multicapas. La capacidad de adsorción es muy alta, por lo que ambos materiales pueden ser usados como método efectivo y de bajo costo para remover MCPA e Imzapic de recursos acuosos.

INTRODUCCIÓN

El objetivo general de este trabajo se orienta a la búsqueda de alternativas simples y accesibles para la remediación de aguas contaminadas, teniendo en cuenta que la presencia de contaminantes emergentes en nuestros recursos hídricos, tales como fármacos y pesticidas, es motivo de preocupación para la salud y seguridad ambiental. Los contaminantes emergentes comprenden productos farmacéuticos, de cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes y una gran variedad de compuestos químicos que aunque se encuentran en bajas concentraciones son capaces de alterar variadas funciones vitales, con el potencial riesgo de bioacumulación, de allí que surja la necesidad de promover la aplicación de tecnologías para la mitigación de impactos provocados por estos.

Existen distintas metodologías y tratamientos convencionales para eliminarlos del agua, como la degradación aeróbica, precipitación-coagulación, intercambio iónico, foto de gradación catalítica, ozonificación, filtración con nanomembranas y adsorción (Hameed et al., 2009; Laiy Chen, 2013). La adsorción se reconoce como la técnica fundamental más eficiente, prometedor y ampliamente utilizada en los procesos de tratamiento de aguas residuales de varios contaminantes, especialmente aquellos que no son fácilmente biodegradables, e implica el enriquecimiento de uno o más componentes de un gas o un líquido sobre la superficie de un sólido.

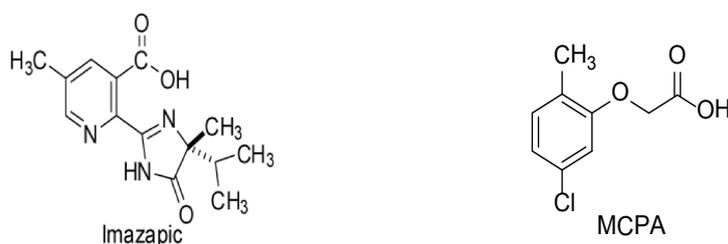
Es necesario aclarar que diferentes tipos de materiales pueden ser utilizados como adsorbentes, tales como sílica, carbón activado, zeolitas, arcillas, alúmina, etc. A pesar de esta gran diversidad, el uso del carbón activado es preferencial debido a las propiedades que presenta, por ejemplo: su gran porosidad y la elevada superficie específica (de 500 a 3000 m²/gr), su estabilidad térmica, mecánica y química, entre otras. La adsorción de pesticidas sobre carbón activado como método de eliminación de sustancias tóxicas presentes en efluentes líquidos se presenta como una alternativa muy atractiva frente a otras opciones menos económicas, tales como oxidaciones químicas o adsorción sobre otros materiales (Ho y McKay, 1998; Torrellas et al., 2015).

METODOLOGÍA

En primera instancia se comenzó por los estudios de adsorción de dos pesticidas: MCPA (ácido 4-cloro-2-metil fenoxiacético) e Imazapic (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-metil-3-piridin carboxílico) en dos diferentes tipos de material carbonoso. En Argentina, el Imazapic es utilizado preferentemente en plantaciones de cañas de azúcar en el NOA, en donde es un cultivo de fuerte identidad cultural y una producción clave de la economía regional de Tucumán, Salta y Jujuy. Pertenece al grupo de las imidazolinonas. Se ha utilizado con éxito para controlar las tierras de cultivo y las malezas de pastizales. Su acción se basa en matar plantas al inhibir la actividad de la enzima acetohidroxidasintasa o acetolactatosintasa (AHAS o ALS). Esta enzima cataliza la producción de tres aminoácidos alifáticos de cadena ramificada, valina, leucina e isoleucina, necesarios para la síntesis de proteínas y el crecimiento celular. El MCPA se utiliza como herbicida de posemergencia (es decir, se agrega a los suelos luego de que el cultivo ha germinado), para el control selectivo de las malezas de hoja ancha. Trabaja concentrándose en las regiones de crecimiento activo de una planta (tejido meristemático) donde interfiere con la síntesis de proteínas, la división celular y el crecimiento de la planta. Actúa sobre malezas anuales y perennes en cereales, maíz y pastizales. Si bien la sustancia es un ácido, generalmente se formula y se aplica como una sal de amina o un éster. Aunque es insoluble en agua, presenta una movilidad elevada en suelos. Es compatible con otros agroquímicos para ser utilizados en conjunto, como bentazona y bromoxinil. En este trabajo se utilizarán dos materiales carbonosos comerciales de bajo costo, que no han sido estudiados anteriormente. Por lo que son sustancias que tienen el potencial para la remediación de aguas contaminadas.

El MCPA fue adquirido en su formulación comercial bajo el nombre Glacoxan®. Fue precipitado mediante la adición de HCl concentrado y purificado por recristalización desde H₂O. El punto de fusión fue 137-138 °C. El Imazapic fue adquirido en grado técnico (99,9 %) a Sigma-Aldrich y usado tal cual fue recibido. La figura 1 muestra la estructura química de ambos pesticidas.

Figura1. Estructura química de los pesticidas MCPA e Imazapic

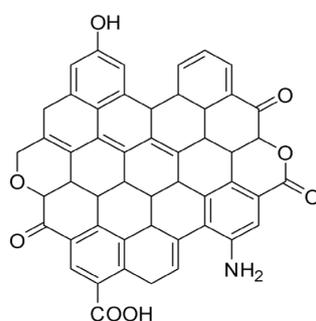


Fueron utilizados dos tipos de carbón activado, cada uno con diferentes características físicas y químicas, CAT-Ox 4 sulfuro de hidrógeno, adquirido en pellets de 4mm y CARBOPAL MB 4S (Donau), los cuales de aquí en adelante serán llamados CAT y CARBOPAL, respectivamente. Los adsorbentes fueron molidos y luego calcinados a 423K en

mufla por 24 h para eliminar el agua adsorbida. Estos materiales fueron analizados considerando sus propiedades físicas y químicas. Las áreas superficiales y las propiedades texturales de los carbones fueron determinadas usando isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K y analizadas por la ecuación de BET. La porosidad y la distribución de tamaño de poro pudieron también ser determinadas utilizando el método de Barrett-Joyner-Helenda (BJH) (Villarroel-Rocha et al., 2014). La caracterización química de la superficie de ambos adsorbentes fue realizada por el método de Boehm, el cual es ampliamente utilizado para la determinación de grupos ácidos y básicos en la superficie de carbones activados (Boehm, 1994). Para la realización fueron utilizadas soluciones acuosas de NaOH y NaHCO₃. Se asume que el NaHCO₃ solamente neutraliza grupos ácido carboxílico mientras que el NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, fenoles lactonas y carbonilos. Para neutralizar grupos básicos se utilizó HCl. Se colocó 0,1000 g de carbón en erlenmeyers de 100mL, sobre los cuales se agregaron 100 mL de solución 0,0563 M de HCl. El sistema se mantuvo bajo agitación constante por 24 h. Pasado este tiempo, las muestras fueron filtradas y luego se tomaron alícuotas de 20 mL, las cuales fueron valoradas con solución 0,0539 M de NaOH usando fenolftaleína como indicador de punto final. Para la valoración de grupos ácidos fueron realizadas dos experiencias bajo el mismo procedimiento, usando soluciones 0,0539 M y 0,0500 M de NaOH y NaHCO₃ respectivamente y naranja de metilo como indicador. También fue realizado un blanco para verificar el pH de la dispersión de carbón en agua destilada.

Además, el pH del punto de carga cero pH_{pcc} fue determinado por el método de deriva (Fariaet al., 2004). El pH_{pcc} es el pH al cual la carga sobre la superficie del carbón es cero. Fueron pesadas masas constantes de sólido (0,1000 g) en erlenmeyers de 25 mL. Se agregaron 10,0 mL de solución 0,1000 M de NaCl. El pH se ajustó entre 2 y 12 usando soluciones 0,1000 M de HCl y NaOH. El pH inicial fue medido con pHímetro Altronix Mod EZDO-PC y anotado como pH_{inicial}. El sistema fue agitado magnéticamente por 24h. Pasado ese tiempo, la dispersión fue centrifugada y el pH_{final} fue medido y graficado en función del pH_{inicial}. El pH_{pcc} es el punto en el cual pH_{inicial}=pH_{final}. La figura 2 es una representación hipotética de la superficie del carbón activado.

Figura 2. Representación química del carbón activado



A fin de estudiar el equilibrio de adsorción, se realizó una experiencia clásica de contacto en batch. Los experimentos de adsorción de pesticidas sobre CAT y CARBOPAL fueron determinados en un set de erlenmeyers de 50 mL, utilizando para cada experimento 50

mL de soluciones acuosas 0,01M en NaCl (utilizado como electrolito soporte) con $2,00 \pm 0,2$ mg de adsorbentes variando la concentración inicial de pesticida (10-100 mg/L para MCPA y 10-50 mg/L para Imazapic) para cada experimento. En todos los casos se utilizó agua destilada en lugar de soluciones buffer para evitar la posible formación de precipitados o competencia con el soluto en el proceso de adsorción. Cada recipiente fue mantenido en un baño termostático con agitación magnética de 100 rpm. Los contactos fueron realizados por 24 h para asegurar que los sistemas alcancen el equilibrio. Pasado ese tiempo, cada muestra fue filtrada utilizando filtros de nylon de 22 μ m. Las concentraciones de MCPA e Imazapic en las soluciones, antes y después de la adsorción, fueron determinadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz a 285 y 265 nm, respectivamente. Para pasar los datos a concentración, fue realizada una curva de calibración estándar. La capacidad máxima de adsorción q_e (mg/g) fue calculada usando la ecuación 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Donde C_0 y C_e (mg/g) son las concentraciones de pesticida en fase líquida inicial y en el equilibrio, respectivamente; V (L) es el volumen de solución utilizado y m (g) es la masa de adsorbente seco utilizado. Cada ensayo fue realizado por duplicado.

Para los estudios cinéticos se pusieron en contacto 2,0 mg de adsorbente con 50 mL de soluciones 100 ppm de MCPA e Imazapic usando un baño termostático a 293 K, con agitación magnética constante a 100 rpm. Se tomaron 2mL de sobrenadante a diferentes tiempos (previa suspensión de la agitación) que fueron eluidos por filtros de 22 μ m y a los cuales se les midió la absorbancia usando un espectrómetro UV METROLAB 1700 a 285 y 265 nm, respectivamente. Los volúmenes extraídos fueron regresados a la solución inicial para evitar diferencias en la relación soluto-adsorbente. A fin de verificar que no ocurra adsorción sobre la superficie del material de vidrio, se realizó un blanco de cada sistema.

El pH de una solución es usualmente reconocido como uno de los parámetros que gobierna el proceso de adsorción y que afecta la carga superficial del adsorbente. Una masa de 0,002 g de carbón activado seco fue agregada en erlenmeyers que contenían 50 mL de solución 25 ppm de cada pesticida, el pH de las soluciones de pesticidas fue ajustado en el rango de 3 a 11 usando soluciones 0,1000 M de NaOH (antes de agregar el adsorbente).

La tabla 1 resume el diámetro de poro y el área superficial de los carbones activados CAT y CARBOPAL. El área específica y el tamaño de poro fueron medidos por el método de BET de isoterma de adsorción de N_2 . Se ve claramente que los dos carbones son muy diferentes entre sí. El método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) es un procedimiento para calcular la distribución de tamaño de poro de isotermas experimentales utilizando el método de Kelvin de llenado de poro. Este modelo asume que los poros son del tipo ranura. Solo aplica a rango de tamaños de poro entre mesoporo y pequeño macroporo. Las figuras 3 y 4 muestran estos resultados.

Figura 3. Distribución de tamaño de poro CARBOPAL

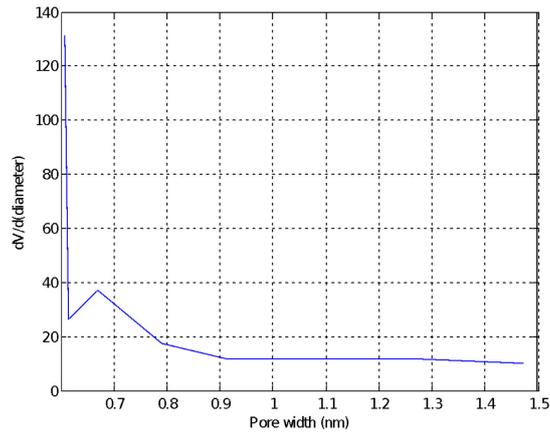


Figura 4. Distribución de tamaño de poro CAT

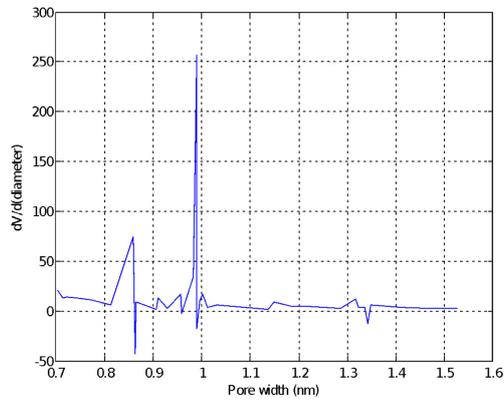


Tabla 1. Propiedades físicas de CAT y CARBOPAL

Propiedades	CAT	CARBOPAL
BET área superficial (m ² /g)	983	1588
Promedio diámetro de poro (nm)	1	>0,8
Volumen monocapa (mmol/g)	9,89	14,72

La figura 5 ilustra el gráfico obtenido del método de deriva de pH. El valor del pH_{pcc} obtenido para CAT fue 7,46 y por CARBOPAL fue 4,78, lo que indica que la superficie de los adsorbentes tiene diferentes propiedades químicas, que causan diferencias en los procesos de adsorción. Las medidas de pH del punto de carga cero y las propiedades químicas se encuentran resumidas en la tabla 2.

Figura 5. Determinación de pH_{pcc} usando el método de deriva

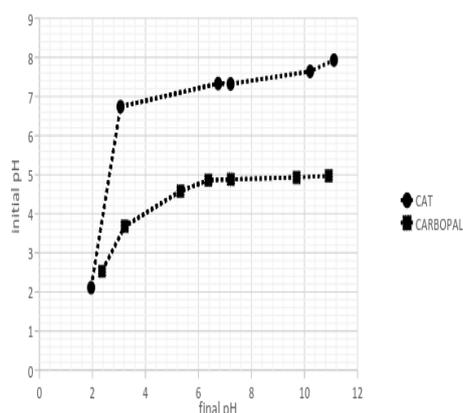


Tabla 2. Propiedades químicas de los adsorbentes

Adsorbentes	pH _{pcc}	[grupos carboxílicos]	[grupos fenólicos]	[grupos básicos]
CAT	7,46	2,721 mmol/g	7,781 mmol/g	2,441 mmol/g
CARBOPAL	4,78	1,312 mmol/g	7,922 mmol/g	7,832 mmol/g

El carbón CAT presenta propiedades básicas, mientras que el CARBOPAL presenta superficie de características ácidas.

La cinética de adsorción de los agroquímicos en ambos adsorbentes fue investigada por dos modelos: el de Lagergren de pseudoprimer orden y uno de pseudosegundo orden. Lagergren propone un método de análisis de adsorción (Tsengaet al., 2010), el cual es conocido como la ecuación cinética de pseudoprimer orden expresada en la ecuación 2:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Donde q_e y q_t son las cantidades adsorbidas en equilibrio y al tiempo t (mg/g), y k_1 es la constante de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}) el gráfico lineal de $\log (q_e - q_t)$ vs t da a k_1 como pendiente y el $\log q_e$ como intersección.

El modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho et al., 1999) puede ser representado por la ecuación 3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Donde k_2 [g/(mg min)] es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (Azizian, 2004; Ho, 2006). El gráfico lineal de t/q_1 vs t da $1/q_e$ como pendiente y $1/(k_2 q_e^2)$ en la intersección. Las tablas 3 y 4 resumen los valores obtenidos de los estudios cinéticos para ambos adsorbentes.

Figura 6. Cinética de adsorción para MCPA sobre CAT y CARBOPAL

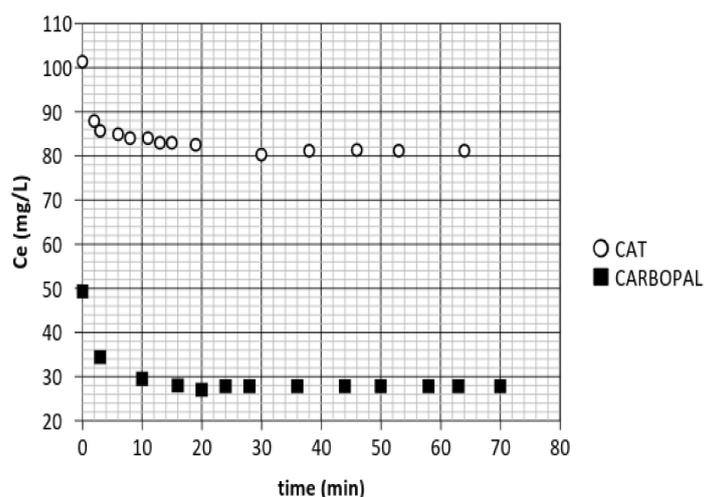


Figura 7. Cinética de adsorción para Imazapic sobre CAT y CARBOPAL

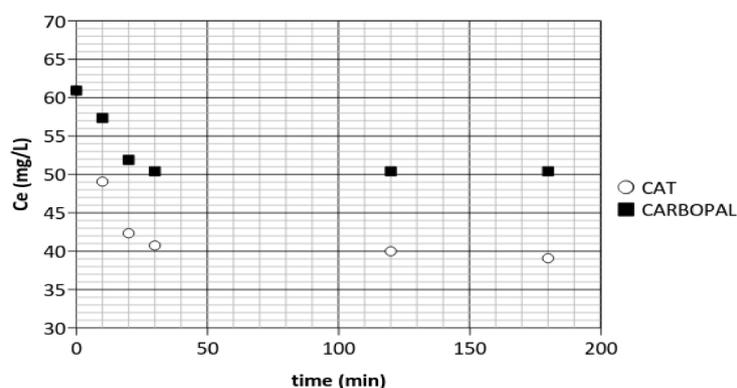


Tabla 3. Parámetros de modelos cinéticos para la adsorción de MCPA sobre CAT y CARBOPAL

Modelo cinético	CAT		CARBOPAL	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Pseudo primer orden	k_1 (min^{-1})	0,0872	k_1 (min^{-1})	0,3634
	R^2	0,9395	R^2	0,5902
Pseudo segundo orden	k_2 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$)	0,00124	k_2 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$)	0,0036
	R^2	0,9997	R^2	0,9996

Tabla 4. Parámetros de modelos cinéticos para la adsorción de Imazapic sobre CAT y CARBOPAL

Modelo cinético	CAT		CARBOPAL	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Pseudo primer orden	k_1 (min^{-1})	0,0124	k_1 (min^{-1})	0,0976
	R^2	0,8403	R^2	0,9010
Pseudo segundo orden	k_2 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$)	$3,086 \times 10^{-4}$	k_2 ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$)	$3,789 \times 10^{-4}$
	R^2	0,9988	R^2	0,9899

Estos valores confirman que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor describe el proceso de adsorción para ambos pesticidas sobre ambos adsorbentes. Este resultado es similar al de otros estudios previos (El Bakouriet al., 2009; Netpraditet al., 2004; Sadasivamet al., 2010; Senthilkumaaret al., 2010).

Para entender el proceso de adsorción para ambos adsorbentes, se utilizaron dos modelos cinéticos diferentes (Dogany Alkan, 2003; Hameedet al., 2009). Para comparar el ajuste de los modelos, el modelo cinético fue verificado por la desviación estándar normalizada Δq (%) (Yang y Al-Duri, 2005; Kumar y Sivanesan, 2006), la cual se encuentra definido por la ecuación 4:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\left[\left(\frac{q_{exp}-q_{cal}}{q_{exp}}\right)\right]^2}{N}} \quad (4)$$

Donde q_{cal} y q_{exp} (mg/g) son las capacidades de adsorción, calculadas y experimentales respectivamente, y N es el número de puntos. Mientras más chico sea el valor de Δq , mejor ajusta el modelo. La tabla 5 resume esos valores.

Tabla 5. Desviación estándar normalizada para ambos modelos cinéticos

Modelo Cinético	MCPA		Imazapic	
	CARBOPAL	CAT	CAT	CARBOPAL
Pseudo primer orden	0,3151	0,2257	0,3217	0,3456
Pseudo segundo orden	0,0100	0,0124	0,0079	0,0251

Esos valores confirman que el mejor modelo para describir la cinética de adsorción de ambos pesticidas en ambos adsorbentes es el de pseudosegundo orden.

El efecto de la funcionalización de la superficie en la adsorción de un pesticida puede ser complicado por las características en la carga de la superficie del carbón. Un cambio en el pH de la solución puede también cambiar las propiedades de carga de moléculas ionizables de pesticida y, en consecuencia, su adsorción. Con un pK_a de 3,85, MCPA está presente en solución como molécula a pH menor a 3,85 y como especie aniónica a pH mayor a 3,85, debido a la desprotonación del grupo carboxílico. El Imazapic muestra distintos estados iónicos de acuerdo con el pH de la solución. Las figuras 8 y 9 muestran los estados iónicos de los pesticidas y la figura 10 muestra el efecto del pH en la adsorción de ambos pesticidas en ambos materiales.

Figura 8. Estados de ionización del Imazapic: $pK_{a1} = 2$, $pK_{a2} = 3,6$ y $pK_{a3} = 11,1$

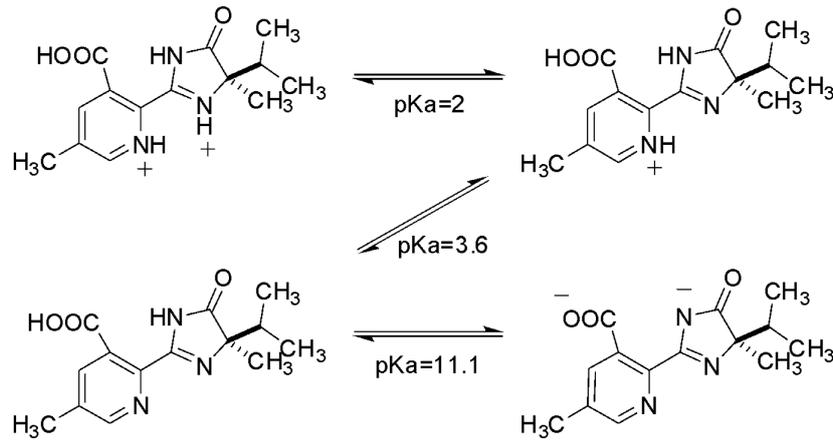


Figura 9. Estados de ionización del MCPA: $pK_a = 3,85$

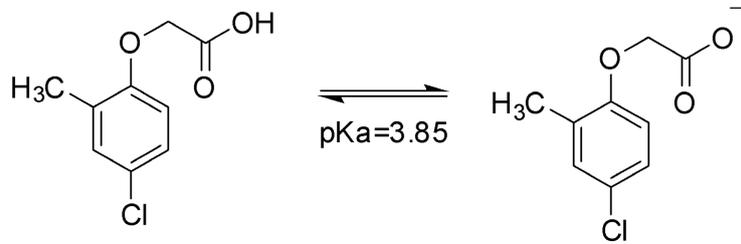
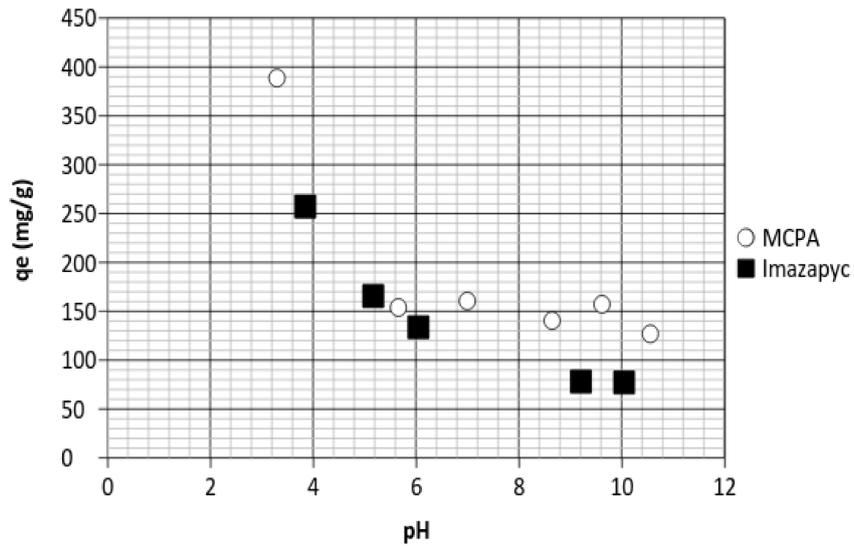
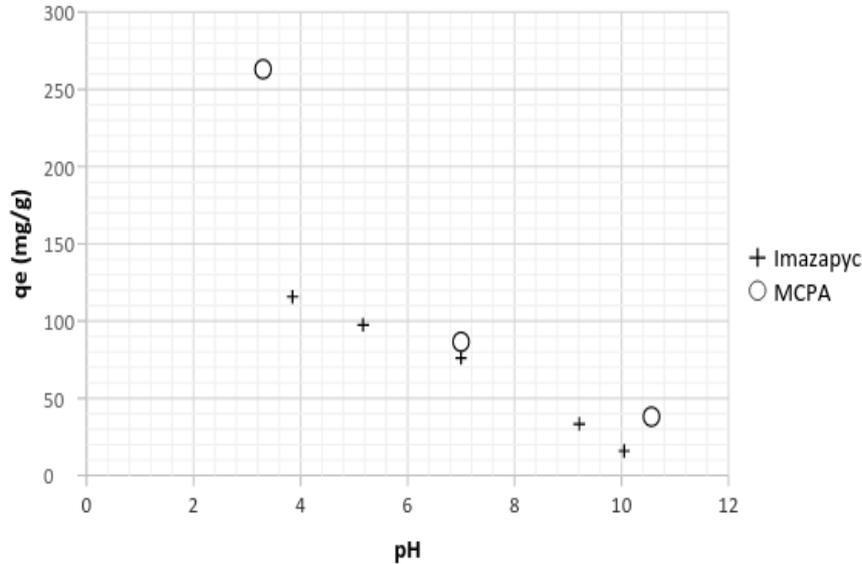


Figura 10. Efecto del pH en la adsorción de MCPA e Imazapic sobre CAT (a) y CARBOPAL (b)





A $pH < pH_{pcc}$ la superficie del carbón tiene una carga neta positiva, mientras que a mayor pH la superficie tiene carga neta negativa. Para explicar este fenómeno se debe tener en cuenta la interacción electrostática. (Newcombey Drikas, 1997). La adsorción del MCPA decrece significativamente con el incremento del pH, lo que puede ser explicado debido a las diferentes especies presentes a cada valor de pH y el efecto producido por este en la superficie del carbón.

A $pH = 3,85$ el MCPA está en su estado de ionización neutro, mientras que el CAT y el CARBOPAL se encuentran cargados positivamente. En este caso, la adsorción es favorable. Pero, a medida que se incrementa el pH, ambos pesticidas y ambos adsorbentes generan cargas negativas, por lo que pasan a predominar las repulsiones electrostáticas, causando una caída en la capacidad de adsorción. Considerando al Imazapic, las conclusiones son similares debido a que al generarse cargas negativas por el aumento del pH, la adsorción decrece. La caída en la capacidad de adsorción está en concordancia con el comportamiento general observado para otros pesticidas y contaminantes (Kumary Cameotra, 2013; Yang et al., 2004; Al-Degset al., 2008).

Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados con modelos comunes: Langmuir, Freundlich, Guggenheim-Anderson-de Boer, Temkin y Sips (FooyHameed, 2010; Salman y Hameed., 2010). La monocapa propuesta por Langmuir considera una superficie que contiene sitios activos finitos. Una vez que uno de esos sitios es ocupado por una molécula de adsorbato, no es posible para él interactuar con otras moléculas de adsorbato. La isoterma de Langmuir tiene una dependencia hiperbólica dada por la ecuación 5:

$$q_e = \frac{Q_m K_{eq} C_e}{1 + K_{eq} C_e} \quad (5)$$

Donde Q_m es el máximo de adsorción de la capa por unidad de masa de adsorbente, K_{eq} es la constante que representa la constante de la reacción de adsorción. El modelo de Langmuir deriva de una serie de asunciones:

Todos los sitios activos tienen igual afinidad por el adsorbato.

La adsorción está limitada a una monocapa.

El número de especies adsorbidas no puede exceder el número de sitios activos, es decir, que la reacción tendría estequiometría 1:1.

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas en términos de una constante adimensional llamada constante de separación (R_L) dado por la ecuación 6:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_m} \quad (6)$$

Donde Q_m es la concentración inicial más alta de adsorbato (mg/L), y K_L (L/mg) es la constante de Langmuir. El valor de R_L indica si la isoterma es desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$). El valor de R_L entre 0 y 1 indica una adsorción favorable.

El modelo de Freundlich asume una adsorción heterogénea, con adsorbentes que exhiben distribución de afinidad por el adsorbato. Los sitios de mayor afinidad son los primeros en ser ocupados. El modelo puede ser expresado por la ecuación 7:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

Donde K_F denota la cantidad de adsorbato adsorbido sobre el adsorbente por unidad de concentración en equilibrio y n_F indica la heterogeneidad del sistema. En general, los valores de n_F en el rango de 1-10 indica que el adsorbato fue favorablemente adsorbido en el adsorbente; $n < 1$ indica que el adsorbato fue inadecuadamente adsorbido sobre el adsorbente.

El modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (1966) es frecuentemente usado en el ajuste de isotermas experimentales de multicapas y se expresa matemáticamente como indica la ecuación 8:

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)[1 - (K_1 - K_2)C_e]} \quad (8)$$

Donde q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción en la primera monocapa, K_1 y K_2 (L/mg) son las constantes de equilibrio para la primera y la segunda monocapa, respectivamente. Para simplificar el cálculo del equilibrio, fue supuesta la formación de solo dos monocapas.

La derivación de la ecuación de Temkin para isotermas asume que la caída en el calor de adsorción es lineal en lugar de logarítmica, como implica la ecuación de Freundlich. La isoterma de Temkin ha sido generalmente aplicada empleando la ecuación 9:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (9)$$

Donde b_T es una constante y A_T es la constante de unión de la isoterma de Temkin en equilibrio (L/g).

La isoterma de Sips es similar a la de Langmuir, pero tiene un parámetro adicional n ; si este parámetro es igual a 1, se recupera la isoterma de Langmuir, que es aplicable a superficies ideales y homogéneas. Entonces, el parámetro n puede ser identificado como el

grado de heterogeneidad del sistema. Esta heterogeneidad puede venir del adsorbato, del adsorbente o de ambos. El modelo puede ser caracterizado por la ecuación 10:

$$q_e = \frac{Q_m(K_{eq}C_e)^{1/n}}{1 + (K_{eq}C_e)^{1/n}} \quad (10)$$

La figuras 11 y 12 muestran las isotermas de adsorción para MCPA e Imazapic para ambos adsorbentes, respectivamente, y las tablas 6 y 7 resumen los valores de las constantes para cada modelo para MCPA e Imazapic.

Figura 11. Adsorción de MCPA sobre CAT y CARBOPAL

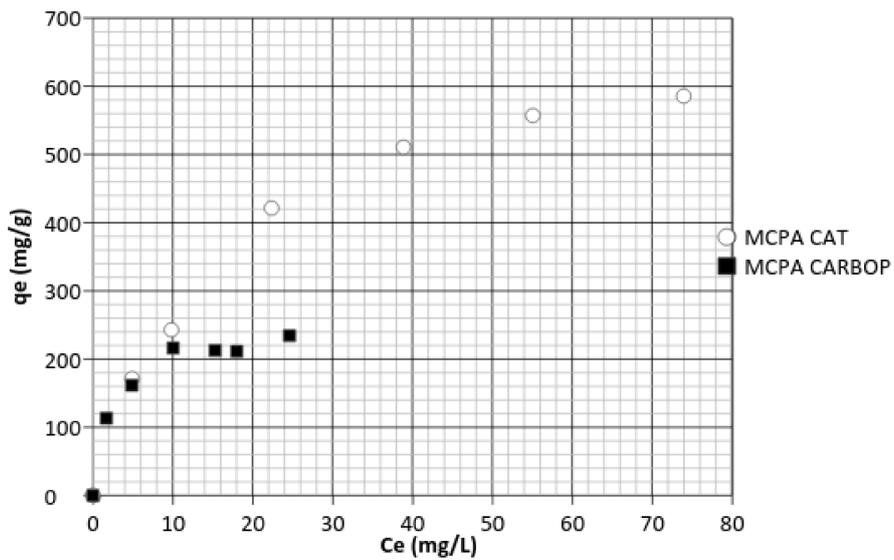


Figura 12. Adsorción de Imazapic sobre CAT y CARBOPAL

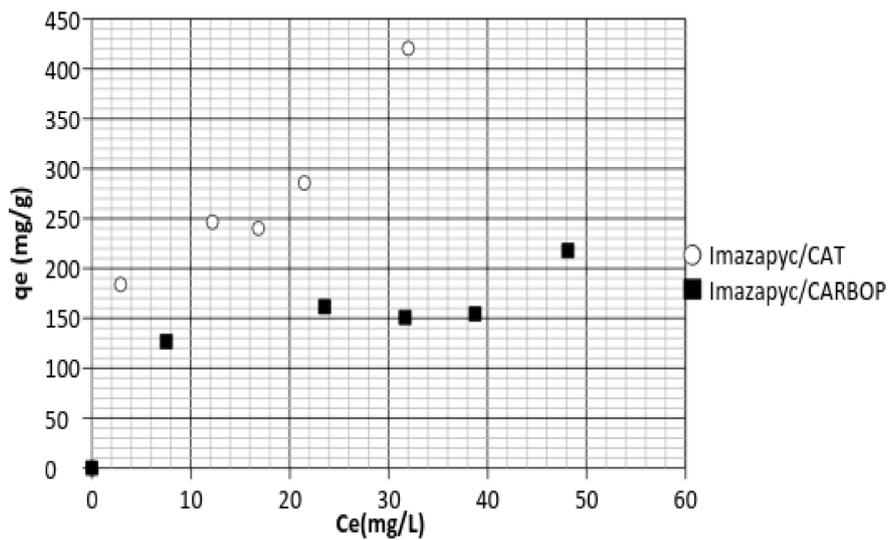


Tabla 6. Modelado de la adsorción de MCPA

Modelo de isoterma	CAT		CARBOPAL	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Langmuir	Q _m (mg/g)	732,884	Q _m (mg/g)	247,398
	K _L (L/mg)	0,057	K _L (L/mg)	0,461
	R _L	0,0233	R _L	0,0087
	R ²	0,9970	R ²	0,9876
Freundlich	K _F (mg/g)	104,025	K _F (mg/g)	108,98
	n _F	2,405	n _F	4,0772
	R ²	0,9756	R ²	0,9756
Guggenheim–Anderson–de Boer	Q _m (mg/g)	250,00	Q _m (mg/g)	149,9567
	K ₁ (L/mg)	1,0862	K ₁ (L/mg)	3,419
	K ₂ (L/mg)	1,0948	K ₂ (L/mg)	0,0159
	R ²	0,6569	R ²	0,8755
Temkin	b _T	15,215	b _T	55,645
	A _T	0,542	A _T	8,114
	R ²	0,9906	R ²	0,9841
Sips	Q _m (mg/g)	714,081	Q _m (mg/g)	260,618
	K _L (L/mg)	0,0606	K _L (L/mg)	0,4177
	n	0,9584	n	1,1681
	R ²	0,9960	R ²	0,9852

Tabla 7. Modelado de la adsorción de Imazapic

Modelo de isoterma	CAT		CARBOPAL	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Langmuir	Q _m (mg/g)	409,315	Q _m (mg/g)	198,243
	K _L (L/mg)	0,1595	K _L (L/mg)	0,2027
	R _L	0,0151	R _L	0,0243
	R ²	0,8162	R ²	0,8875
Freundlich	K _F (mg/g)	93,746	K _F (mg/g)	72,436
	n _F	2,525	n _F	4,071
	R ²	0,9032	R ²	0,9131
Guggenheim–Anderson–de Boer	Q _m (mg/g)	175,478	Q _m (mg/g)	114,25
	K ₁ (L/mg)	7,914	K ₁ (L/mg)	4,0298
	K ₂ (L/mg)	0,01819	K ₂ (L/mg)	0,00915
	R ²	0,9893	R ²	0,9328
Temkin	b _T	31,375	b _T	72,000
	A _T	2,4594	A _T	4,4086
	R ²	0,8589	R ²	0,9042
Sips	Q _m (mg/g)	2,997x10 ⁵	Q _m (mg/g)	2,140x10 ⁵
	K _L (L/mg)	1,4442x10 ⁻⁹	K _L (L/mg)	1,042 x10 ⁻¹⁰
	n	2,522	n	4,041
	R ²	0,871	R ²	0,8817

CONCLUSIONES

Los resultados indican que el carbón con menor superficie específica por BET tiene una mayor capacidad de adsorción para ambos pesticidas. De acuerdo con los valores obtenidos de los ajustes no lineales de las isotermas para cada pesticida en materiales carbonosos, se concluye que el MCPA ajusta mejor al modelo de Langmuir para ambos adsorbentes. El modelo de Sips confirma esta conclusión observando los valores de R2 y n. Por lo tanto, se espera que la formación de una monocapa en la superficie de ambos carbones activados sea a través de un proceso de quimisorción. Por otro lado, el Imazapic se adapta mejor a un modelo multicapa de Guggenheim-Anderson-de Boer en ambos materiales y, de acuerdo con los valores de K1 y K2, las interacciones en el carbón activado son más fuertes que las interacciones entre moléculas adsorbidas en capas continuas.

La fracción de la superficie de carbón que es ocupada por cada pesticida (θ) puede ser calculado desde la cantidad de pesticida adsorbido y la superficie del área ocupada por una molécula de pesticida (σ) usando la ecuación 11.

$$\theta = \frac{Q_{\max} N \sigma \times 10^{-20}}{S_{\text{BET}}} \quad (11)$$

Q_{\max} (mol/g) es la cantidad de pesticida adsorbida en saturación, obtenida desde el modelo mejor correlacionado; σ ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$) es la superficie de área ocupada por una molécula; N es el número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$); S_{BET} (m^2/g) es la superficie de área específica de los adsorbentes. McClellan y Harnsberg (1967) propuso una relación empírica (ecuación 12) que puede ser usada para la estimación de σ para moléculas orgánicas adsorbidas sobre carbón activado.

$$\sigma = 1.091 \times 10^{16} \left(\frac{MW}{\rho N} \right)^{2/3} \quad (12)$$

Donde MW es la masa molar de la molécula adsorbida; ρ es la densidad del adsorbato. Considerando la formación de multicapas de adsorción de Imazapic y realizando el análisis con los valores de la primera capa de pesticida, los valores correspondientes de σ y θ para cada pesticida se dan en la tabla 8.

Tabla 8. Valores de ρ , σ , y θ para pesticidas

Adsorbato	ρ (gr/cm^3)	σ ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$)	Adsorbente	θ
MCPA	1,56	38,933	CAT	0,9055
			CARBOPAL	0,5394
Imazapic	1,31	54,072	CAT	0,1956
			CARBOPAL	0,1157

Los valores de θ indican que ningún sistema alcanzó la formación de una capa molecular completa ($\theta=1$). Para moléculas de MCPA, una larga fracción de la superficie del carbón CAT es ocupada por procesos de quimisorción de acuerdo con el modelo de Langmuir.

Considerando la formación de multicapas para la adsorción sobre CARBOPAL, el análisis se realizó utilizando los valores de la primera capa de pesticida. El valor de la constante K1 es más alto que K2 (tabla 9), la cual explica que las interacciones entre el agroquímico y el material sean más intensas que entre las moléculas de plaguicida.

Se realizaron diferentes experimentos en batch de los herbicidas MCPA e Imazapic sobre dos tipos de carbón activado, CAT y CARBOPAL, bajo diferentes condiciones. Ambos materiales parecen ser muy efectivos removiendo estos contaminantes, pero CAT parece tener una mayor capacidad. Ambos pesticidas siguen cinéticas de adsorción de pseudosegundo orden en ambos materiales, lo que indicaría una mayor contribución de quimisorción con formación de monocapa. La capacidad de adsorción (q_e) de herbicidas es significativamente influenciada por el valor de pH. En el presente estudio, ambos pesticidas tienen una disminución en la capacidad de adsorción cuando se utilizan condiciones básicas debido a que la superficie de los carbones están cargadas negativamente y en estas condiciones los herbicidas se encuentran en forma aniónica.

Además, diferentes modelos fueron analizados para predecir propiedades de cada proceso de adsorción. MCPA se adapta al modelo teórico de Langmuir en ambos materiales. Debido a esto, se predice un proceso de quimisorción con la formación de una monocapa. Por otro lado, Imazapic se adapta al modelo GAB sobre CAT y CARBOPAL, con la formación de multicapas. La capacidad de adsorción es muy alta, por lo que ambos materiales pueden ser usados como método efectivo y de bajo costo para remover MCPA e Imazapic de recursos acuosos.

BIBLIOGRAFÍA

- AL-DEGS, S. Y.; EL-BARGHOUTH, M. I.; EL-SHEIKH, A.H. y WALKER, G. M. (2008). "Effect of Solution pH, Ionic Strength, and Temperature on Adsorption Behavior of Reactive Dyes on Activated Carbon". *Dyes and Pigments*, vol. 77, n.º 1, pp. 16-23.
- AZIZIAN, S. (2004). "Kinetic Models of Sorption: a Theoretical Analysis". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 276, n.º 1, pp. 47-52.
- BOEHM, H. P. (1994) "Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons". *Carbon*, vol. 32, n.º5, pp. 759-769.
- DOGAN, M. y ALKAN, M. (2003). "Adsorption Kinetics of Methyl Violet onto Perlite". *Chemosphere*, vol. 50, n.º 4, pp. 517-528.
- EL BAKOURI, H.; USERO, J.; MORILLO, J. y OUASSINI, A. (2009). "Adsorptive Features of Acid-Treated Olive Stones for Drin Pesticides: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies". *Bioresource Technology*, vol. 100, n.º 18, pp. 4147-4155.
- FARIA, P.; ORFÃO, J. y PEREIRA, M. (2004). "Adsorption of Anionic and Cationic Dyes on Activated Carbons with Different Surface Chemistries". *Water Research*, vol. 38, n.º 8, pp. 2043-2052.

- FOO, K.Y. y HAMEED, B.H. (2010). "Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems". *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, n.º 1, pp. 2-10.
- HAMEED, B.H., SALMAN, J.M., AHMAD, A.L. (2009). "Adsorption Isotherm and Kinetic modeling of 2,4-D Pesticide on Activated Carbón Derived from Date Stones". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, n.º 1, pp. 121-126.
- HO, Y.S y MCKAY, G. (1998). "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat". *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, n.º 2, pp.115-124.
- Ho, Y.S. (2006). "Review of Second-Order Models for Adsorption Systems". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, n.º 3, pp. 681-689
- KUMAR, K.V. y SIVANESAN, S. (2006). "Pseudo Second Order Kinetics and Pseudo Isotherms for Malachite Green onto Activated Carbon: Comparison of Linear and Non-linear Regression Methods". *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, n.º 3, pp. 721-726.
- KUMARSINGH, A. y CAMEOTRA, S. (2013). "Adsorption and Desorption Behavior of Chlorotriazine Herbicides in the Agricultural Soils". *Petroleum & Environmental Biotechnology*, vol. 4, n.º 5, pp. 154-160.
- LAI, Y.S. y CHEN, S. (2013). "Adsorption of Organophosphate Pesticides with Humic Fraction-Immobilized Silica Gel in Hexane". *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 58, n.º 8, pp. 2290-2301.
- MCCLELLAN, A. y HARNBERG, H. (1967). Cross-Sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 23, n.º 4, pp. 577-599.
- NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P. y TOWPRAYOON, S. (2004). "Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, pH, and Electrolytes". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 270, n.º 2, pp. 255-261.
- NEWCOMBE, G. y DRIKAS, M. (1997). "Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Electrostatic and Non-Electrostatic Effects". *Carbon*, vol. 35, n.º 9, pp. 1239-1250.
- SADASIVAM, S.; KRISHNA, S. K.; PONNUSAMY, K.; SUBRAMANIAM NAGARAJAN, G.; KANGT. W. y CHANDRAVENKATESALU, S., (2010). "Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Adsorption of an Organophosphorous Pesticide onto 'Waste' Jute Fiber Carbon". *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 55, pp. 5658-5662.
- SALMAN, J. M. y HAMEED, B.H. (2010). "Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Carbofuran Pesticides onto Granular Activated Carbon". *Desalination*, vol. 256, pp. 129-135.
- SENTHILKUMAAR, S.; KRISHNA, S.K.; KALAAMANI, P.; SUBBURAMAAN, C. V., GANAPATHI SUBRAMANIAM, N. (2010). "Adsorption of Organophosphorous Pesticide from Aqueous Solution Using 'Waste' Jute Fiber Carbon". *Modern Applied Science*, vol. 4, n.º 6, pp. 67-83.

- TORRELLAS, S. A.; RODRÍGUEZ, A. R.; ESCUDERO, G. O.; MARTÍN, J. M. G. y RODRÍGUEZ J. G. (2015). "Comparative Evaluation of Adsorption Kinetics of Diclofenac and Isoproturon by Activated Carbon". *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 50, n.º12, pp. 1241-1248.
- TSENGA, R.L.; WUB, F.C.; JUANG, S.R. (2010). "Characteristics and Applications of the Lagergren's First-Order Equation for Adsorption Kinetics". *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 41, n.º 6, pp. 661-669.
- VILLARROEL-ROCHA, J.; BARRERA, D. y SAPAG, K. (2014). "Introducing a Self-Consistent Test and the Corresponding Modification in the Barrett, Joyner and Halenda Method for Pore-Size Determination". *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 200, pp. 68-78.
- YANG, Y.; CHUN, Y.; SHENG, G. y HUANG, M. (2004). "pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon". *Langmuir*, vol. 20, pp. 6736-6741.
- YANG, X. y AL-DURI, B. (2005). "Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon". *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 287, n.º 1, pp. 25-34.