

**Obtención de Nano-montmorillonitas a
partir de montmorillonitas nacionales,
para aplicaciones tecnológicas.**

Autor: Lic. Manuel Flores

Directora: Dra. Rosa M. Torres Sánchez

Co-director: Dr. Tomás Undabeytia López

**Trabajo de Tesis para optar al título de Doctor en Ingeniería,
mención Materiales**

AÑO 2018

Agradecimientos

A mi directora Dra. Rosa Torres Sánchez por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por brindarme sus conocimientos científicos, experiencias y estimularme día a día en esta profesión.

A mi co-director Dr. Tomás Undabeytia López por recibirme en mis estadias en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS) y brindarme sus conocimientos científicos.

A la Dra. Esmeralda Morillo por recibirme en su grupo de investigación en el IRNAS.

A la Dra. Jocelyne Brendlé del *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse* por recibirme en mi estadía en Mulhouse y su colaboración en la interpretación de los datos obtenidos mediante IGC-ID. Se agradece también a Eric Brendlé de la empresa *Adscientis* por las medidas de IGC-ID.

A Marti, Facu, César, Mari, Flor, Emi y Luci, integrantes del grupo de investigación por el aguante y ayuda a lo largo de mi tesis.

A mis compañeros y amigos del CETMIC, no hay nada más hermoso que trabajar entre amigos.

A César Fernández por su colaboración en el desarrollo de la metodología empleada para la determinación del ángulo de contacto. Sin su participación no hubiera sido posible el desarrollo de la misma. ¡¡¡Gracias Chésare!!!

A Mati Stábile por su colaboración en el empleo de la cámara del microscopio térmico. ¡¡¡Gracias Estabi!!!

A Fernando Booth por su gran colaboración en la parte experimental y discusión del “Estudio preliminar de una posible aplicación y/o disposición de los residuos sólidos generados”. ¡¡¡Gracias Chaco!!!

Al Dr. Carlos Giudice y a la Dra. Guadalupe Canosa, Director y Coordinadora, respectivamente, del Doctorado en Ingeniería, mención Materiales de la UTN.

A la Facultad Regional de La Plata, Universidad Tecnológica Nacional por aceptarme como estudiante de posgrado.

Al CONICET por la beca interna doctoral concedida.

Al programa Bec.Ar por la beca concedida que me permitió realizar una estadía de 4 meses en España.

A la Educación Pública y Gratuita de nuestro país, un derecho que debemos cuidar entre tod@s.

A los pibes de la banda del depto, por su amistad.

A mi familia en general, por estar siempre.

A Sofi, mi compañera de vida por brindarme su amor y acompañarme en todo este proceso. Por más momentos juntos!!!

Y especialmente a mis viejos que siempre están junto a mí, a pesar de la distancia.

Debido a su gran versatilidad y abundancia, las arcillas han sido utilizadas desde la antigüedad para diversas aplicaciones, a pesar de que se desconocían los fundamentos científicos de sus propiedades intrínsecas. Con el desarrollo del conocimiento científico-tecnológico del último siglo, se lograron determinar sus propiedades físico-químicas que les brindan dicha versatilidad.

Las principales propiedades de las arcillas, en particular de las montmorillonitas, son su gran superficie específica y su capacidad de intercambio catiónico que las postulan como buenos adsorbentes de especies catiónicas. Con el objetivo de mejorar su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas neutras o aniónicas, se propone la modificación química mediante reacciones de intercambio catiónico con sales de alquilamonio, para generar nuevos sitios de adsorción y cambios en su hidrofiliidad/hidrofobicidad.

La diversidad de suelos y climas que ofrece el territorio nacional, permite la existencia de una producción muy variada de frutas entre las cuales se encuentra la de frutas de pepita en la Patagonia. En esta industria, se generan grandes volúmenes de efluentes conteniendo mezclas de fungicidas y detergentes, debido a los tratamientos post-cosecha a los cuales son sometidas las frutas. Esto genera una fuente puntual de contaminación, donde es posible la remoción de los contaminantes, previa disposición de los efluentes.

Debido a la sencillez del proceso de adsorción y a la abundancia y bajo costo de las montmorillonitas en la Argentina, se plantea la hipótesis de utilización

de montmorillonitas y sus productos de modificación química con sales de alquilamonio, para obtener las denominadas nano-montmorillonitas u organo-montmorillonitas, para el tratamiento de efluentes agrícolas.

El objetivo de esta tesis es obtener diferentes organo-montmorillonitas y evaluar su capacidad de adsorción de tres fungicidas (fludioxonil, pirimetanil y metil-tiofanato) presentes en efluentes generados en el tratamiento post-cosecha de peras y manzanas, aportando conocimiento científico que permitan evaluar su aplicación tecnológica.

En la primera parte de esta tesis se estudiarán diversas variables (tiempo, temperatura, efecto del solvente, del lavado, del ultrasonido, etc.) en la síntesis de organo-montmorillonitas a partir de una montmorillonita nacional y diferentes sales de alquilamonio (capítulo 2). Luego, estas organo-montmorillonitas obtenidas se utilizarán como adsorbentes de tres fungicidas (fludioxonil, pirimetanil y metil-tiofanato) comparando sus capacidades de adsorción con la montmorillonita natural (Capítulos 3, 4 y 5). Se caracterizarán los materiales antes y después de la adsorción con diferentes técnicas de caracterización (DRX, potencial zeta, diámetro aparente de partículas, ATD-TG y espectroscopía IR). En el capítulo 6, se estudiará la adsorción de mezclas de dos fungicidas (pirimetanil y metil-tiofanato) y se evaluará el efecto de los coadyuvantes, presentes en los formulados comerciales, en la adsorción de los principios activos. Además, se realizarán ensayos de floculación de los productos de adsorción así como también se estudiará la filtración en columna comparando la adsorción de metil-tiofanato por las organo-montmorillonitas con un carbón activado. Finalmente, se realizará un estudio preliminar de la disposición de los residuos sólidos generados luego del proceso de filtración en columna antes mencionado.

Índice General

Agradecimientos	I
Resumen	III
Índice General	V
Índice de Figuras	IX
Índice de Tablas	XIII
Capítulo 1. Introducción, hipótesis, objetivos y metodología.	15
1.1. <i>Introducción general</i>	15
1.1.1. Arcillas. Generalidades y producción nacional.	15
1.1.2. Estructura y propiedades fisicoquímicas de las montmorillonitas	18
1.1.3. Empleo de fungicidas en el tratamiento post-cosecha de la industria frutícola	23
1.2. <i>Hipótesis de la tesis</i>	25
1.3. <i>Objetivos generales</i>	26
1.4. <i>Metodología de trabajo</i>	26
Capítulo 2. Síntesis y caracterización de organo-montmorillonitas	29
2.1. <i>Introducción y objetivos específicos</i>	29
2.2. <i>Materiales y Métodos</i>	32
2.2.1. Síntesis de organo-montmorillonitas	32
2.2.2. Técnicas de caracterización	34
2.3. <i>Resultados y Discusión</i>	42
2.3.1. Efecto del tiempo	42

2.3.2.	Efecto de la temperatura	43
2.3.3.	Efecto del solvente, del tratamiento con ultrasonido y lavado de las Organo-Mt.....	45
2.3.4.	Concentración de ODTMA.....	48
2.3.5.	Diferentes sales de alquilamonio y % CIC	50
2.4.	<i>Conclusiones parciales</i>	71
Capítulo 3. Adsorción de fludioxonil en montmorillonita y organo-montmorillonitas.		74
3.1.	<i>Introducción y objetivos específicos</i>	74
3.2.	<i>Materiales y Métodos</i>	78
3.2.1.	Cromatografía líquida de alta resolución.....	78
3.2.2.	Adsorción de fludioxonil (FDX)	79
3.2.3.	Isotermas de adsorción	80
3.2.4.	Cromatografía gaseosa inversa en condiciones de dilución infinita (IGC-ID).....	82
3.2.5.	Estudio de solubilidad del FDX.....	87
3.3.	<i>Resultados y Discusión</i>	88
3.3.1.	Adsorción de fludioxonil.....	88
3.3.2.	Cromatografía gaseosa inversa	93
3.3.3.	Estudio de solubilidad de fludioxonil	98
3.3.4.	Adsorción de FDX soluble en DDAB	101
3.4.	<i>Conclusiones parciales</i>	103
Capítulo 4. Adsorción de pirimetanil en montmorillonita y organo-montmorillonitas.		106
4.1.	<i>Introducción y objetivos específicos</i>	106
4.2.	<i>Materiales y Métodos</i>	108
4.2.1.	Cinética de adsorción de pirimetanil (PRM).....	108
4.2.2.	Adsorción-desorción de PRM	113
4.2.3.	Modelos de las isotermas de adsorción	115
4.2.4.	Caracterización de los productos de adsorción.....	115
4.3.	<i>Resultados y Discusión</i>	116
4.3.1.	Cinética de adsorción de PRM.....	116
4.3.2.	Adsorción-Desorción de PRM	119
4.3.3.	Caracterización de los productos de adsorción.....	131
4.4.	<i>Conclusiones parciales</i>	138
Capítulo 5. Adsorción de metil-tiofanato en montmorillonita y organo-montmorillonitas.		140

5.1.	<i>Introducción y objetivos específicos</i>	140
5.2.	<i>Materiales y Métodos</i>	142
5.2.1.	Cinética de adsorción de metil-tiofanato (TM).....	142
5.2.2.	Adsorción-desorción de TM.....	142
5.2.3.	Caracterización de los productos de adsorción.....	143
5.3.	<i>Resultados y Discusión</i>	143
5.3.1.	Cinética de Adsorción de TM	143
5.3.2.	Adsorción-Desorción de TM.....	146
5.3.3.	Caracterización de los productos de adsorción.....	153
5.4.	<i>Conclusiones parciales</i>	160
 Capítulo 6. Adsorción de mezclas de fungicidas, efecto de los coadyuvantes, estudios de floculación y filtración en columna.		163
6.1.	<i>Introducción y objetivos específicos</i>	163
6.2.	<i>Materiales y Métodos</i>	167
6.2.1.	Adsorción de PRM-TM.....	167
6.2.2.	Caracterización de los productos de adsorción.....	167
6.2.3.	Efecto de los coadyuvantes presentes en el formulado comercial en la adsorción de PRM y TM sobre las Organo-Mt.	167
6.2.4.	Estudios de floculación	168
6.2.5.	Estudios de filtración en columna	169
6.2.6.	Estudio preliminar de una posible aplicación y/o disposición de los residuos sólidos generados	171
6.3.	<i>Resultados y discusión</i>	172
6.3.1.	Adsorción de PRM-TM.....	172
6.3.2.	Caracterización de los productos de adsorción.....	174
6.3.3.	Efecto de los coadyuvantes presentes en el formulado comercial en la adsorción de PRM y TM sobre las Organo-Mt.	177
6.3.4.	Estudios de floculación	179
6.3.5.	Estudios de filtración en columna	186
6.3.6.	Estudio preliminar de una posible aplicación y/o disposición de los residuos sólidos generados	190
6.4.	<i>Conclusiones parciales</i>	192
 Capítulo 7. Conclusiones finales		195

Referencias bibliográficas	203
Anexo A.....	218
Anexo B	222

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructura de la demanda de esmectitas en nuestro país.....	17
Figura 1.2. Tetraedro de Si y octaedro de Al que conforman las capas de la montmorillonita.....	19
Figura 1.3. Estructura cristalina de la montmorillonita.....	20
Figura 1.4. Características ácido-base de los bordes de la montmorillonita.....	22
Figura 2.1. Estructura de las vesículas (o liposomas) y micelas.....	30
Figura 2.2. Estructura molecular de las sales de alquilamonio (surfactantes) estudiadas.....	33
Figura 2.3. Esquema general de síntesis de Organo-Mt.....	33
Figura 2.4. Esquema del modelo de la doble capa eléctrica de Stern.....	36
Figura 2.5. Esquema de una gota de un líquido con área de contacto circular en una superficie sólida plana.....	38
Figura 2.6. DRX de OMt200 a dos tiempos de contacto. Valor de d001 expresado en nm.....	42
Figura 2.7. Potencial zeta en función de pH de OMt200 a dos tiempos de contacto.....	43
Figura 2.8. DRX de Mt y de OMt200 a las tres diferentes temperaturas. Valores de d001 expresado en nm.....	44
Figura 2.9. Potencial zeta en función del pH de OMt200 tres diferentes temperaturas.....	44
Figura 2.10. DRX de las muestras indicadas (A: lavadas con H ₂ O y B: lavadas con H ₂ O/EtOH 50/50). Valores de d001, d002 y d003 expresados en nm.....	46
Figura 2.11. Potencial zeta en función del pH de las muestras indicadas (A: lavadas con H ₂ O y B: lavadas con H ₂ O/EtOH 50/50).....	48
Figura 2.12. DRX de las OMt con diferentes concentraciones de ODTMA y en ausencia de micelas. Valores de d001 expresados en nm.....	49
Figura 2.13. Potencial zeta en función del pH de las muestras indicadas.....	50
Figura 2.14. DRX de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con ODTMA. Valores de d001 expresados en nm.....	53
Figura 2.15. DRX de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con DDAB. Valores de d001, d002 y d003 expresados en nm.....	53
Figura 2.16. DRX de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con BTMA. Valores de d001 expresados en nm.....	55

Figura 2.17. Potencial zeta de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con ODTMA en el rango de pH 2-12.....	56
Figura 2.18. Potencial zeta de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con DDAB en el rango de pH 2-12.....	56
Figura 2.19. Potencial zeta de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con BTMA en el rango de pH 2-12.....	57
Figura 2.20. Fotos de las gotas de agua apoyadas sobre la superficie de: a) Mt; b) OMt10; c) OMt25; d) OMt50; e) OMt100; f) OMt150; g) DMt75 y h) DMt150.	58
Figura 2.21. Esquema ilustrativo de los diferentes arreglos del ODTMA en las OMt.....	59
Figura 2.22. Curvas de ATD (curva azul), TG (curva negra) y DTG (curva roja) de las muestras Mt, OMts y ODTMA puro en el rango de 20-1000 °C.....	62
Figura 2.23. Curvas de ATD (curva azul), TG (curva negra) y DTG (curva roja) de las muestras DMts y DDAB puro en el rango de 20-1000 °C.	65
Figura 2.24. Curvas de ATD (curva azul), TG (curva negra) y DTG (curva roja) de las muestras BMts y BTMA puro en el rango de 20-1000 °C.	67
Figura 2.25. Espectro de IR de la Mt natural (4000-400 cm ⁻¹)	68
Figura 2.26. Espectros de IR en el rango de 4000-2500 cm ⁻¹ de A: ODTMA, Mt y OMts; y B: DDAB, Mt y DMts.	69
Figura 2.27. Espectros de IR en el rango de 1750-1350 cm ⁻¹ de A: ODTMA, Mt y OMts; B: DDAB, Mt y DMts; y C: BTMA, Mt y BMts.....	70
Figura 3.1. Estructura molecular del fludioxonil.	75
Figura 3.2. Estructura molecular de la α -ciclodextrina (CD-HP).	77
Figura 3.3. Equipo de CLAR-UV empleado.	78
Figura 3.4. Esquema de funcionamiento de IGC-ID.....	83
Figura 3.5. Gráfico ilustrativo para obtención práctica del parámetro ISP.	86
Figura 3.6. Columna cromatográfica empleada para IGC-ID. El sólido a analizar se encuentra dentro de la misma.....	87
Figura 3.7. Isotermas de adsorción de FDX sobre Mt, OMt 50, 100 y 150; y sus respectivos ajustes de Langmuir, Freundlich y Sips.	89
Figura 3.8. Variación de la distancia interlamina de Mt, OMt50, OMt100 y OMt150 con la adsorción de FDX.	91
Figura 3.9. Curvas de potencial zeta vs pH de las muestras Mt, OMt50, OMt100 y OMt150 antes y después de la adsorción de FDX.	92
Figura 3.10. Curva de potencial zeta vs pH de OMt100B.	93
Figura 3.11. Líneas rectas de n-alcenos obtenidas a 25 °C para las muestras MtB, Mt-FDX, OMt100B y OMt100-FDX.....	94
Figura 3.12. Comportamiento de las sondas de ciclooctano e isoctano frente a los n-alcenos para las muestras Mt-FDX y OMt100-FDX.	95
Figura 3.13. Líneas rectas de las sondas de n-alcenos y moléculas polares usadas para la determinación de valores de ISP para las muestras Mt-FDX y OMt100-FDX.....	97
Figura 3.14. Diagrama de solubilidad de FDX expresado en mg/L y mM en presencia de CD-HP, DDAB y ODTMA.....	100

Figura 3.15. Porcentaje de adsorción de FDX sobre Mt y OMt50 frente a la concentración de DDAB.	101
Figura 3.16. Isotermas de adsorción de FDX soluble en DDAB 1,5 mM sobre Mt, OMt50 y DMt150.	102
Figura 3.17. Curvas de Potencial zeta frente al pH de las muestras Mt, OMt50 y DMt150 antes y después de la adsorción de FDX.	103
Figura 4.1. Equilibrio ácido-base de PRM.	107
Figura 4.2. Cinéticas de adsorción de PRM para Mt, OMt150, BMt500 y DMt150.	116
Figura 4.3. Isotermas de adsorción de PRM sobre Mt, OMt150 y DMt150 a diferentes $R_{s/l}$. Izquierda 0,1 g/L y derecha 1g/L.	119
Figura 4.4. Eficiencia en la remoción de PRM sobre Mt, OMt150 y DMt150 a distintas $R_{s/l}$ en función de la concentración inicial del fungicida.	122
Figura 4.5. Isotermas de adsorción de PRM sobre Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.	124
Figura 4.6. Isotermas de adsorción-desorción de PRM sobre la Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.	130
Figura 4.7. Difractogramas de las muestras Mt y diferentes Organo-Mt indicadas. Línea sólida muestras sin PRM adsorbido y línea de punto muestras con PRM adsorbido.	131
Figura 4.8. Espectros de IR en la región de 1750 a 1300 cm^{-1} del PRM puro, de la muestra Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas, antes y después de la adsorción del PRM.	134
Figura 4.9. Espectros de IR en la región de 1650 a 1525 cm^{-1} de las OMt indicadas, después de la adsorción de PRM.	136
Figura 5.1. Equilibrio ácido-base de TM.	141
Figura 5.2. Cinéticas de adsorción de TM para las muestras DMt150, OMt150 y BMt500.	144
Figura 5.3. Isotermas de adsorción de TM sobre la muestra Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.	147
Figura 5.4. Eficiencia en la remoción de TM de las diferentes Organo-Mt en función de la concentración inicial del fungicida. A: adsorbentes con surfactantes lineales y B: adsorbentes con surfactante aromático.	150
Figura 5.5. Isotermas de adsorción-desorción de TM sobre la muestra Mt y las Organo-Mt indicadas.	152
Figura 5.6. Variación del PZ y el Dap de DDAB 6 mM con la concentración del fungicida ($\text{pH} = 6,9 \pm 0,1$).	155
Figura 5.7. Espectro de IR en la región de 1900 a 1500 cm^{-1} de TM, DMt150 y DMt150-TM.	157
Figura 6.1. Clasificación de los coadyuvantes [Cid, (2014b)].	164
Figura 6.2. Diseño de la columna de filtración utilizada.	170
Figura 6.3. Isotermas de adsorción de PRM como adsorbato individual y como mezcla con TM, para las muestras Mt y Organo-Mt indicadas.	172
Figura 6.4. Isotermas de adsorción de TM como simple adsorbato y en mezcla con PRM, para las muestras Mt y Organo-Mt indicadas.	173
Figura 6.5. Curva espectral en el rango de $\lambda = 190\text{-}500$ nm de los fungicidas individuales y de la mezcla equimolar (0,0015 mM) de ellos.	174

Figura 6.6. Potencial zeta en función del pH para las muestras Mt, OMt150 y DMt150 sin fungicidas adsorbidos, con PRM y TM adsorbidos de manera individual y como mezclas de ellos. A: Mt, B:OMt150 y C: DMt150.	176
Figura 6.7. Isotermas de adsorción de PRM a partir del estándar (PRM) y del formulado comercial (PRMc) para las muestras DMt150 y OMt150.....	178
Figura 6.8. Isotermas de adsorción de TM a partir del estándar (TM) y del formulado comercial (TMc) para las muestras DMt150 y OMt150.	179
Figura 6.9. Turbidez de la suspensión frente a la concentración de PRMc de las muestras de Mt y DMt150.	180
Figura 6.10. Cantidad adsorbida de PRMc frente a la concentración adsorbida de las muestras Mt, OMt150 y DMt150.	181
Figura 6.11. Turbidez relativa (símbolos vacíos y línea continua) y potencial zeta (símbolos completos y línea de cortada) frente a la dosis de Mt, OMt150 y DMt150 luego de la floculación con PRMc.	182
Figura 6.12. Turbidez relativa (símbolos vacíos y línea continua) y potencial zeta (símbolos completos y línea cortada) frente a la dosis de Mt, OMt150 y DMt150 luego de la floculación con TMc.....	183
Figura 6.13. Cantidad adsorbida de TMc en función de la dosis de OMt150 y DMt150.	184
Figura 6.14. Distribución del tamaño de partículas (en negro) y el total acumulado (en rojo) de Mt. Las ★ indican el d(0,1), d(0,5) y d(0,9).	184
Figura 6.15. Distribución del tamaño de partículas a diferentes R_{s-L} . (A: OMt150 y B: DMt150).....	185
Figura 6.16. Variación del d(0,5) en función de la dosis de OMt150 y DMt150 empleadas. Los puntos correspondientes a 0 en el eje de las abscisas pertenecen a los adsorbentes iniciales.....	186
Figura 6.18. Cantidad adsorbida de TM acumulada frente al volumen filtrado por los filtros de columna indicados. Sucesivos volúmenes de TM 5mg/L fueron filtrados.	189
Figura 6.19. Remoción de TM por filtros de columna basados en CA 0,25 y DMt150 2%. Sucesivos volúmenes de TM 5mg/L fueron filtrados.	190
Figura 6.20. Probetas de cemento/arena/agua realizadas con los rellenos de las columnas post-filtración del TM. OMt150 (1-3), DMt150 (4-6), CA (7-9) y blanco (10-12).....	191
Figura 6.21. Porcentajes de TM lixiviado por parte de los rellenos de las columnas de filtración y de las probetas realizadas con ellos.	192
Figura A1. Fotos de la suspensión de Mt y diferentes Organo-Mt en agua a $t = 0$ (Izquierda) y $t = 24$ h (Derecha). El primer tubo corresponde a la Mt natural mientras que el quinto (C-18) corresponde a la muestra OMt150.	218
Figura A2. Isotermas de adsorción de FDX sobre Mt, OMt 50, 100 y 150 en Metanol/H ₂ O (25/75).....	219
Figura A3. Ajustes de la cinética de adsorción de PRM a los diferentes modelos cinéticos de las muestras indicadas.	220
Figura A4. Ajustes de la cinética de adsorción de TM a los diferentes modelos cinéticos de las muestras indicadas.....	221

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Parámetros de síntesis estudiados y valores de d001, d002 y d003 de las Organo-Mt obtenidas con diferentes tratamientos.	45
Tabla 2.2. Organo-Mt sintetizadas, Dap y contenido de amina cuaternaria, determinado por medidas de carbono total y por TG. Entre paréntesis se indican los porcentajes intercambiados (%) respecto al contenido inicial incorporado.	51
Tabla 2.3. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de Mt, OMts y ODTMA puro.	60
Tabla 2.4. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de DMts y DDAB puro.	64
Tabla 2.5. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de BMts y BTMA.	66
Tabla 3.1. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de FDX sobre Mt y Organo-Mt.	90
Tabla 3.2. Parámetros de Sips y D-R para la adsorción de FDX sobre Mt y Organo-Mt. ...	90
Tabla 3.3. Resultados de la pendiente de las líneas rectas de n-alcenos ($\Delta G_a(\text{CH}_2)$) y las correspondientes γ_s^d determinado a 25 °C para las muestras indicadas.	95
Tabla 3.4. Resultados del índice IM de nanorugosidad determinado a 25 °C para las muestras MtB y OMt100B antes y después de la adsorción de FDX.	96
Tabla 3.5. Resultados de la determinación de los parámetros de interacción específica (ISP [kJ/mol]) a 25 °C.	98
Tabla 4.1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos en la adsorción de PRM.	117
Tabla 4.2. Parámetros de Langmuir, Freundlich y Sips para las isotermas de adsorción de PRM a diferentes $R_{s/1}$ de Mt, OMt150 y DMt150.	121
Tabla 4.3. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de PRM sobre Organo-Mt.	125
Tabla 4.4. Parámetros de Sips y D-R para la adsorción de PRM sobre Organo-Mt.	126
Tabla 4.5. Valores de Δq (%) calculados del modelo de D-R para las muestras indicadas.	128

Tabla 4.6. Porcentaje de PRM desorbido (% D) y coeficiente de histéresis (H) de las muestras indicadas a diferentes concentraciones iniciales de PRM (3, 40 y 80 mg/L).	129
Tabla 4.7. Valores de pH de la suspensión, potencial zeta y diámetro aparente de partícula (Dap) de las muestras Mt y diferentes Organo-Mt indicadas.	132
Tabla 4.8. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de Mt, y Organo-Mts con PRM adsorbido y PRM puro.	137
Tabla 5.1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos.	145
Tabla 5.2. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de TM sobre la muestra Mt y las Organo-Mt indicadas.	148
Tabla 5.3. Parámetros de Sips y D-R para la adsorción de TM sobre las muestras de Organo-Mt indicadas.	149
Tabla 5.4. Valores de pH de los adsorbentes sin fungicida, y de los sistemas adsorbente/adsorbato inicial y final de la adsorción de TM sobre Mt y Organo-Mt.	150
Tabla 5.5. Porcentaje de TM desorbido (% D) y coeficiente de histéresis (H) de las muestras indicadas a diferentes concentraciones iniciales de TM (3, 10 y 20 mg/L).	151
Tabla 5.6. Variación del espacio interlaminar con la adsorción del TM para la muestra Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.	153
Tabla 5.7. Variación del potencial zeta (PZ) y diámetro aparente de partículas (Dap) con la adsorción del TM para las diferentes Organo-Mt. Los valores de pH mostrados son los obtenidos naturalmente al suspender las muestras en una solución de KCl 1.10 ⁻³ M.	154
Tabla 5.8. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de Mt, y Organo-Mts con TM adsorbido y TM puro.	159
Tabla 6.1. Efecto en el espacio interlaminar en las muestras Mt, OMt150 y DMt150 sin adsorción y con la adsorción de PRM y TM de manera individual y con mezcla de ambos.	174
Tabla 6.2. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de Mt, OMt150 y DMt150 con la mezcla de PRM+TM adsorbida.	177
Tabla 6.3. Valores de d(0,1), d(0,5) y d(0,9) de las muestras Mt, OMt150 y DMt150.	185
Tabla 6.4. Porcentajes de remoción por cada filtro para el total del volumen filtrado	188
Tabla A.1. Retención de FDX, PRM y TM sobre filtros de nylon y fibra de vidrio a 2 concentraciones diferentes. Los números en el lado derecho de los filtros indican la cantidad de lavados con 1 mL de cada solución de pesticida.	221

Capítulo 1.

Introducción, hipótesis, objetivos y metodología.

1.1. Introducción general

1.1.1. Arcillas. Generalidades y producción nacional.

Cuando se utiliza el término arcilla, muchas son las definiciones encontradas dependiendo del área desde donde se la evalúa. Desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano. Desde un punto de vista petrológico la arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas. Para un sedimentólogo, arcilla es un término granulométrico, que abarca los sedimentos con un tamaño de grano inferior a 2 mm. Para un ceramista, las arcillas constituyen su materia prima, que mezclada con agua en cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica, que le permite realizar sus obras y expresar su arte. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones. Han sido componentes principales de la cerámica de construcción (tejas, ladrillos, tubos, baldosas, etc.), de la alfarería tradicional que abarca desde la elaboración de vasijas para el almacenamiento de alimentos hasta estatuas de terracota (guerreros de terracota de la dinastía Qin, 210-209 a. C.), y la porcelana de pasta dura que se

produjo en China (Siglo II durante la dinastía Han del Este), etc. hasta el día de hoy [Dominguez y Schifter, (2003)]. En los últimos 50 años las arcillas han tomado un rol importante desde el punto de vista científico-tecnológico debido a su gran disponibilidad, bajos costos, y a sus propiedades fisicoquímicas (más adelante detalladas), que permiten nuevas y variadas aplicaciones en las industrias: petrolera, de la fundición, farmacéutica, de pintura, de plásticos, cauchos, etc.

Las arcillas están clasificadas en varios grupos o familias, de los cuales los más importantes desde el punto de vista de su aplicabilidad y también interés científico, son las caolinitas y las esmectitas (beidelita y montmorillonita¹) [Hevia, (2007)]. En particular, la montmorillonita es el objeto de estudio de esta tesis.

En nuestro país, la bentonita (mineral rico en esmectitas o montmorillonitas) es abundante y extraída de canteras presentes en las provincias de Río Negro, La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza. La provincia de Río Negro genera cerca de la mitad de la producción nacional, seguida por un 20 % de producción por la provincia de La Pampa. La gran mayoría de las bentonitas argentinas son sódicas pero también se encuentran bentonitas cálcicas.

La producción de bentonitas en Argentina, de 200.000 ton/año², le permite ocupar a nivel mundial el puesto 13 y el segundo en Latinoamérica. Los últimos datos del INDEC [INDEC, (2010)] mediante la encuesta nacional minera (ENAM) indicaron valores de producción de 270.000 y 176.000 ton (en bruto) por año, en los años 2008 y 2009, respectivamente, estando pendiente una nueva encuesta en el sector minero nacional en el transcurso del año 2017. La Republica Argentina exporta bentonita a más de una docena de países, tanto vecinos (Brasil, Chile, Bolivia, Uruguay, Paraguay) como otros de América (Perú, Venezuela, Colombia, Jamaica, Guatemala), Europa (Italia, Suiza) e incluso Asia (Taiwán, Tailandia) [SEGEMAR, (2004)]. Sin embargo, Brasil es el principal destino consumiendo entre 40.000 y 50.000 ton/año de bentonitas Argentinas.

¹ Llamadas así porque los primeros yacimientos fueron descubiertos en Montmorillon, Francia.

² Datos obtenidos del Programa de Recursos Minerales y Estudios Geológicos de Estados Unidos (USGS). Año 2013.

La mayor parte de la producción nacional de bentonitas está destinada a la industria petrolera (como densificante de lodos de perforación). También se las emplea en la industria de la fundición (como aglomerante en la formación de pellets, arena de moldeo, etc.), en la industria cerámica, en la fabricación de pinturas (como cargas, agente gelificante, antiprecipitantes y espesantes) y decolorantes (para clarificación de bebidas y aceites), etc. La distribución de los usos de bentonitas en nuestro país se muestra en la figura 1.1. Cabe destacar que su comercialización puede ser en bruto o con diferentes granulometrías según el destino final en el mercado.

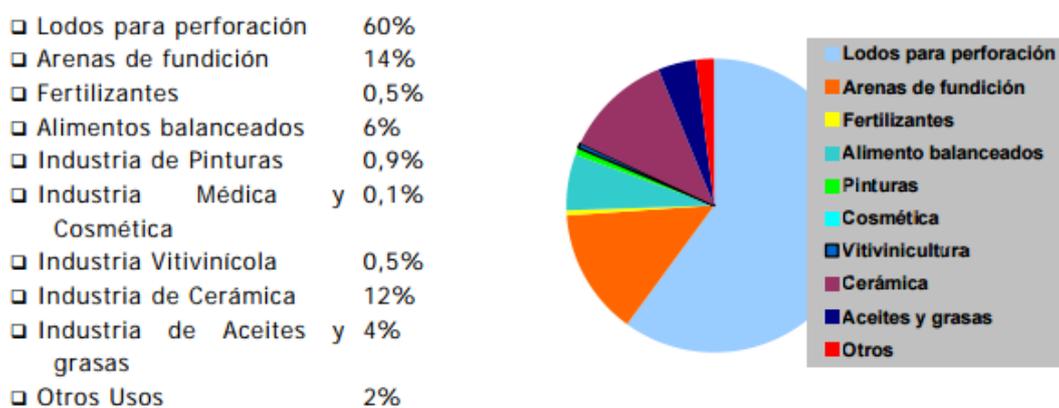


Figura 1.1. Estructura de la demanda de esmectitas en nuestro país.³

Excepto por la clasificación de diferentes granulometrías, son pocas las empresas en nuestro país que se dedican a generar valor agregado a las bentonitas como podría ser la modificación química, con moléculas orgánicas o física, por tratamiento térmico, mecánico o con ultrasonidos. Los productos así obtenidos, con valor agregado, permiten su aplicación en la industria de los plásticos como refuerzo y/o con aporte de capacidad bactericida [Botana et al., (2010); Savas y Hancer, (2015)], en descontaminación de agua con el agregado de cationes Ag^+ o Cu^{2+} [Lamarra et al., (2014); Magaña et al., (2008)], como detoxificante de alimentos avícolas [Abbès et al., (2008); Deng et al., (2010); Magnoli et al., (2008); Shi et al., (2006); Tenorio Arvide et al., (2008)], para aumentar las propiedades de barrera a algunos gases y propiedades ignífugas en polímeros, como adsorbente

³ Datos obtenidos de la Dirección de Minería de San Juan.

de contaminantes domésticos e industriales, etc. En la actualidad, las empresas que emplean estos productos de las arcillas, deben importarlas por lo que resultaría importante para el crecimiento industrial del país generarlas in situ. Esta tesis intenta contribuir con sus resultados en este sentido.

1.1.2. Estructura y propiedades fisicoquímicas de las montmorillonitas

Las principales características de las montmorillonitas que les otorgan la gran versatilidad en sus aplicaciones son las siguientes: i) tamaño coloidal (inferior a 2 μm confiriéndole una alta superficie específica y por ende gran capacidad de adsorción), ii) estructura laminar (filosilicatos), iii) capacidad de intercambiar iones, iv) buena estabilidad térmica, mecánica y química, v) capacidad de hinchamiento en agua (reversible), y vi) la capacidad de adicionar fácilmente grupos funcionales por combinación con especies orgánicas a través de diferentes mecanismos.

Las montmorillonitas son filosilicatos compuestos por dos capas tetraédricas (T), cuyo átomo central es el Si, y por una capa octaédrica (O) con Al como átomo central (Fig. 1.2) en conformación del tipo 2:1 (TOT). En la capa tetraédrica cada átomo de Si se encuentra coordinado a 4 átomos de oxígeno, de los cuales 3, denominados oxígenos basales (O_b), los comparte con otros tetraedros adyacentes, formando una malla bidimensional infinita [Brigatti et al., (2006)]. Es decir, cada O_b está coordinando dos átomos de Si. Los tetraedros en esta capa se unen formando hexágonos donde el átomo de oxígeno restante, denominado oxígeno apical (O_a), junto con los grupos OH^- de la capa octaédrica son los encargados de mantener unidas la capa tetraédrica (o siloxánica) con la octaédrica (Fig. 1.3). Mientras que en los octaedros, el Al se encuentra coordinado con 4 O_a y dos iones OH^- (Fig. 1.2).

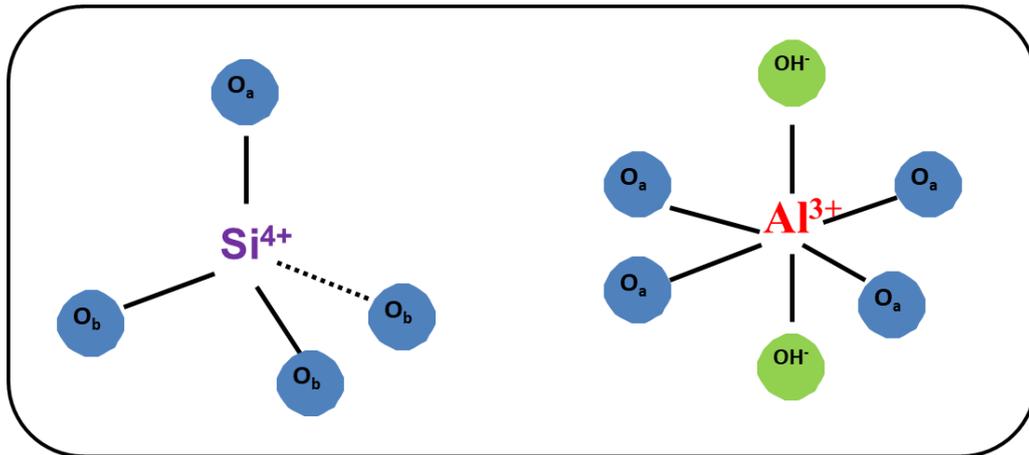


Figura 1.2. Tetraedro de Si y octaedro de Al que conforman las capas de la montmorillonita.

En las montmorillonitas naturales, existen sustituciones de tipo isomórficas en donde el Si^{4+} de la capa tetraédrica puede estar sustituido por Fe^{3+} y Al^{3+} , generando un exceso de carga negativa en los oxígenos basales y en el apical de la capa tetraédrica, que afecta la carga total de la montmorillonita la cual tiene en cuenta también la carga basal como la de los bordes. A su vez, en la capa octaédrica pueden haber sustituciones del Al^{3+} por Fe^{3+} (sin generar modificación de la carga) y también por cationes divalentes como el Fe^{2+} , Mg^{2+} o Mn^{2+} , generando en la capa octaédrica un exceso de carga negativa. Las cargas negativas generadas por las sustituciones isomórficas son del tipo permanente y no están afectadas por cambios de pH.

Las cargas negativas originadas por las sustituciones isomórficas de la capa tetraédrica y octaédrica, son compensadas por la presencia de cationes inorgánicos como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} en el espacio interlaminar. Estos cationes se encuentran hidratados (variando la misma con cada catión debido a que forman diferentes esferas de hidratación) brindándole carácter hidrofílico a las montmorillonitas. La fórmula estructural de la montmorillonita, donde está definida la estructura tetraédrica, octaédrica y los cationes de intercambio (M^+), es la siguiente:



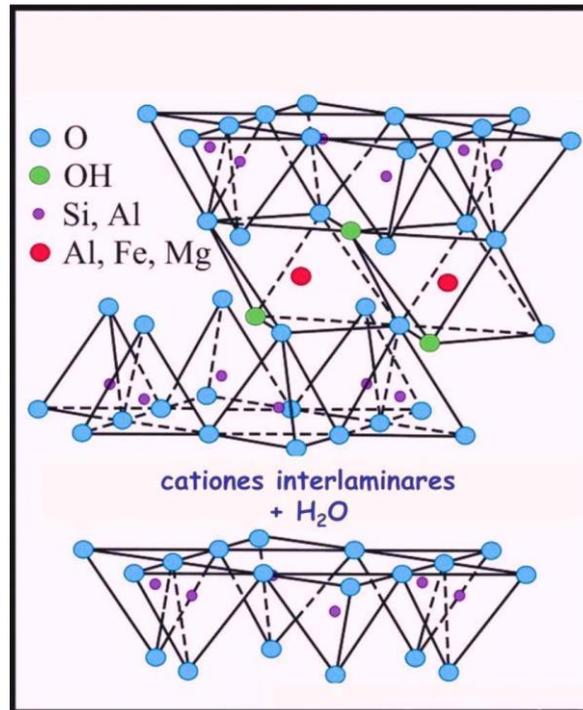


Figura 1.3. Estructura cristalina de la montmorillonita.

El espaciado interlaminar de la montmorillonita puede ser determinado por difracción de rayos X (DRX), como se verá más adelante. En la montmorillonita este espaciado basal corresponde al plano d_{001} y la mínima distancia es de 0,96 nm, cuando se encuentra deshidratada [Emmerich et al., (2001)]. En condiciones de humedad y temperatura ambiente puede llegar hasta los 1,2 nm dependiendo del grado de hidratación y del catión interlaminar.

La presencia de estos cationes inorgánicos interlaminares e intercambiables es lo que amplió el uso de las montmorillonitas a sus actuales y diferentes aplicaciones tecnológicas. Este comportamiento, permite definir un parámetro muy importante como es la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la cual es la magnitud que cuantifica la tendencia de las montmorillonitas de sorber especies catiónicas de una solución, a través del intercambio con sus cationes interlaminares [Brigatti et al., (2006)]. Los valores de CIC son expresados como miliequivalentes de carga positiva por unidad de masa de arcilla, por ejemplo para especies monocatónicas en mmol/g. El intercambio entre los cationes que equilibran la carga de la lámina negativa y los cationes en solución muestra las siguientes características generales:

- ✓ es reversible;
- ✓ la difusión es el paso limitante de la velocidad;
- ✓ es estequiométrico; y
- ✓ en muchos casos hay selectividad de un catión respecto de otro.

El último punto es lo que permite determinar la CIC de la montmorillonita, ya que, es necesario remplazar completamente todos los cationes inorgánicos de intercambio por cationes de referencia que no están presentes en la muestra de mineral. Los cationes que suelen usarse tienen mayor selectividad que los inorgánicos existentes en las muestras naturales. En general, para las montmorillonitas los cationes divalentes reemplazan fácilmente a los monovalentes, y los cationes orgánicos a los inorgánicos, a igualdad de concentraciones [Narine y Guy, (1981)].

Como ya se mencionó anteriormente, la montmorillonita presenta cargas permanentes independientes del pH debido a las sustituciones isomórficas que resultaron durante su génesis. Además de estas cargas, existen cargas variables presentes en los bordes, originadas por la característica anfótera del Si y Al que permite su protonación y desprotonación, haciéndolos dependientes del pH (Fig. 1.4) [Tschapek et al., (1976)]. Este comportamiento anfótero de los bordes de la montmorillonita, junto a las cargas permanentes en los sitios basales, les brinda a estas arcillas una heterogeneidad de cargas que afectan la unión de las láminas y su comportamiento coloidal. De esta manera surgen algunos parámetros interesantes, desde el punto de vista de la caracterización, que permiten comprender el comportamiento de las montmorillonitas en suspensión. Uno de estos parámetros es el punto de cero carga (PZC) el cual es el pH donde la carga eléctrica neta de la superficie es cero. Otro de los parámetros interesantes es el pH al cual la carga neta de los bordes es neutra (PZC_{bordes}) lo que permite entender la reactividad de los bordes. A pHs por debajo de PZC_{borde} la carga neta de los bordes es positiva debido a que los grupos cargados positivamente exceden a aquellos cargados negativamente, mientras que a pH superiores sucede lo contrario.

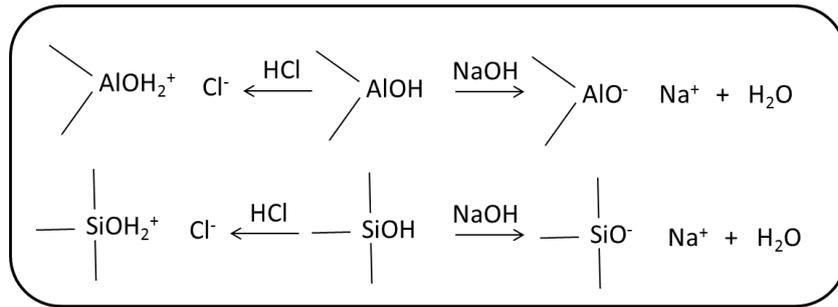


Figura 1.4. Características ácido-base de los bordes de la montmorillonita.

En la actualidad, no es posible determinar la carga superficial de una partícula de montmorillonita, por lo que resulta necesario recurrir a diferentes estrategias para poder estimarla. Una de ellas es la determinación del potencial zeta de una suspensión mediante microelectroforesis (ver sección 2.2.2.2). El pH al cual el potencial zeta es cero se denomina punto isoeléctrico (IEP) el cual en ausencia de adsorciones específicas coincide con el PZC. Sin embargo, en presencia de adsorciones específicas, los valores de IEP y PZC difieren y es necesario emplear otras técnicas para determinarlos, potencial de difusión para el IEP y titulaciones potenciométricas para el PZC [Torres Sánchez et al., (2001)].

Los minerales de arcilla que tienen una carga estructural permanente que excede en magnitud la carga dependiente del pH tienen propiedades electrocinéticas dominadas por la carga estructural. En la montmorillonita, la superficie de borde representa un 3% del total de la superficie [Nelson y Hendricks, (1943)], y consecuentemente las cargas dependientes del pH, por lo que las partículas de montmorillonita tienen un potencial zeta negativo en todo el rango de pH (2-12) [Pecini y Avena, (2013); Zadaka et al., (2010)] y no puede obtenerse un IEP a partir del potencial zeta. Sin embargo, el IEP de la montmorillonita puede determinarse por potencial de difusión y tiene un valor de pH comprendido entre 3,0 y 4,8 [Lombardi et al., (2003a)].

Entre las propiedades de las montmorillonitas mencionadas, la capacidad de intercambiar iones permite obtener las denominadas nano-montmorillonitas u organo-montmorillonitas mediante el intercambio catiónico de los cationes inorgánicos por cationes orgánicos como las sales de alquilamonio. Estas organo-montmorillonitas, como se ampliará en el capítulo 2, presentan diferentes

propiedades que las hacen interesantes para su aplicación como adsorbentes de moléculas orgánicas.

1.1.3. Empleo de fungicidas en el tratamiento post-cosecha de la industria frutícola

La diversidad de suelos y climas que ofrece el territorio nacional, permite la existencia de una producción muy variada de frutas entre las cuales se pueden mencionar la de frutas tropicales y cítricos en el noroeste y en la región mesopotámica o nordeste, de duraznos en el litoral, vid en la región de cuyo, melones y sandías en la región central y frutas de pepita en la región patagónica, entre otros.

Para mantener cultivos sanos y con rendimientos confiables para las empresas que los comercializan, la aplicación de fungicidas ha brindado buenos resultados en términos económicos a dichas empresas. El mercado de fungicidas consiste en un tipo específico de pesticida que controla las enfermedades fúngicas inhibiendo o matando específicamente el hongo que causa la enfermedad en los cultivos. Previenen y curan enfermedades, que pueden tener efectos adversos graves sobre el rendimiento y la calidad de los cultivos. Los principales mercados son frutas y verduras, cereales y arroz. La competencia de la industria de los fungicidas en las regiones claves de crecimiento frutihortícola será cada vez más feroz en los próximos años en función del aumento del negocio de fungicidas.

Sin embargo, el uso regular de moléculas bioactivas, como componentes de los fungicidas, plantea importantes problemas medioambientales que incluyen principalmente su lixiviación y migración en suelos y aguas subterráneas y también el vertido de los desechos a cursos de aguas naturales, con impactos adversos en la salud de los ecosistemas terrestres y acuáticos.

Particularmente, en la producción de peras y manzanas en las provincias de Río Negro y Neuquén, las frutas no comercializadas de inmediato, son sometidas a tratamientos post-cosecha para su conservación y posterior comercialización tanto en el mercado interno como el externo. Este tratamiento post-cosecha

comienza con el vaciado de la fruta (en cajones o bins de 350-450 kg), luego se procede a la preclasificación para descartar frutos con defectos groseros y posteriormente ingresan al módulo de lavado. Aquí, se realiza primero un lavado con detergentes y después el tratamiento con productos fitosanitarios, entre los cuales se pueden mencionar el empleo de fungicidas (tiabendazol, pirimetanil, fludioxonil, metil-tiofanato, carbendazim, captan, iprodión, imazalil) y de antioxidantes (etoxiquina, difenilamina). El tratamiento post-cosecha finaliza con el secado, encerado, clasificación y almacenamiento de las frutas en frigorífico [Colodner, (2011)].

La producción argentina de peras, manzanas y limones utilizó más de 100.000 ha donde se emplean, en particular, los fungicidas post-cosecha para mantener en buenas condiciones los frutos y alcanzar los mercados internacionales. Las pérdidas de fruta no tratada por la descomposición de hongos se han estimado en un 90% durante el manejo y comercialización post-cosecha.

La problemática abordada en esta tesis surge debido a que actualmente, en la etapa de lavado de la fruta durante su tratamiento con fungicidas, el sistema más utilizado es la aplicación del caldo de tratamiento mediante pulverización [Colodner, (2011)], donde al no existir la recuperación de los efluentes, implica la generación de una fuente puntual de contaminación. Estos efluentes son almacenados en piletones por un día y luego descartados a los cursos de aguas naturales sin tratamiento previo. Según la IUPAC, los fungicidas empleados son moderadamente tóxicos para la vida acuática [PPDB, (2011)] generando un problema la acumulación de estos compuestos por los sucesivos descartes de los efluentes. Además, debido a que muchos pobladores utilizan aguas subterráneas como agua potable, la lixiviación de fungicidas después de las actividades agrícolas ha generado un problema ambiental y de salud pública en todo el mundo.

Entre los fungicidas post-cosecha más ampliamente utilizados en la Argentina se encuentra el tiabendazol (TBZ), el cual ha sido empleado de manera intensiva y casi exclusiva durante muchos años, causando la aparición de patógenos resistentes al TBZ y sus derivados [Chand-Goyal y Spotts, (1997);

Sholberg y Haag, (1996)]. Por este motivo, han sido aplicados en combinación o de manera secuencial con el TBZ, nuevos fungicidas como el fludioxonil (FDX) y pirimetanil (PRM), prolongando el tiempo de acción contra diversos hongos en peras y manzanas [Errampalli, (2004), Sholberg et al., (2005); Sugar y Basile, (2008)]. Otro de los fungicidas ampliamente utilizados en la Argentina es el metiltiofanato (TM).

En esta tesis se abordará, principalmente, el empleo de montmorillonita y Organo-montmorillonitas como adsorbentes de estos 3 fungicidas (FDX, PRM y TM), los cuales se hallan presentes en efluentes generados en la industria de peras y manzanas en la Patagonia Argentina.

1.2. Hipótesis de la tesis

Esta tesis se apoyó en las siguientes hipótesis:

- 1) Las montmorillonitas presentan características y propiedades que las postulan como buenos adsorbentes de contaminantes en fase acuosa:
 - a) Tienen gran área superficial que le permite retener una alta cantidad de iones y moléculas en su superficie;
 - b) Presentan cargas eléctricas superficiales negativas que las hace útiles para retener compuestos catiónicos;
 - c) Son muy versátiles debido a que poseen la capacidad de ser fácilmente funcionalizadas a través de diferentes mecanismos (por ejemplo mediante reacciones de intercambio catiónico con cationes orgánicos, entre otras) para aplicaciones determinadas;
 - d) Las montmorillonitas en nuestro país son abundantes y relativamente económicas.
- 2) Las montmorillonitas son materiales hidrofílicos y de tamaño coloidal por lo que su separación de una suspensión acuosa es difícil (se requieren altas velocidades de centrifugación). La incorporación de sales de alquilamonio les brinda, a las organo-montmorillonitas generadas, un aumento en la hidrofobicidad y por ende una fácil decantación. Además, la fracción orgánica

presente en estas organo-montmorillonitas proporcionarían una fase de partición que puede aumentar la adsorción de moléculas orgánicas poco polares y/o neutras como fludioxonil (FDX), pirimetanil (PRM) y metiltiofanato (TM).

- 3) La incorporación de moléculas orgánicas con grupos aromáticos en la síntesis de organo-montmorillonitas, mejoraría la adsorción de compuestos que presenten grupos aromáticos en su estructura.
- 4) Debido a que las propiedades macroscópicas de los materiales están relacionadas con su reactividad microscópica, un conocimiento detallado de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, así como de los mecanismos que gobiernan la adsorción, permitirían optimizar el proceso y el diseño del material a utilizar en el tratamiento de efluentes.

1.3. Objetivos generales

- ✓ Generar conocimiento para proporcionar valor agregado a bentonitas nacionales.
- ✓ Obtener organo-montmorillonitas (Organo-Mt) a partir de estas bentonitas mediante reacciones de intercambio catiónico con diferentes cationes orgánicos.
- ✓ Evaluar la capacidad de adsorción de las Organo-Mt de tres fungicidas empleados en la industria frutícola.
- ✓ Generar conocimiento que posibilite la utilización de estos materiales como adsorbentes en el tratamiento de efluentes frutícolas.

1.4. Metodología de trabajo

La metodología de esta tesis consistió, en una primera etapa, en la obtención de organo-montmorillonitas (Organo-Mt) a través de reacciones de intercambio catiónico con diferentes sales de alquilamonio (surfactantes). En esta etapa, se evaluó el efecto de diferentes variables como el tiempo de contacto, la

temperatura de síntesis, el solvente, el tratamiento con ultrasonido, la concentración del surfactante, el tipo de surfactante y el % de surfactante retenido respecto a la CIC de la montmorillonita (Mt). Se caracterizaron las Organo-Mt mediante diferentes técnicas como: difracción de rayos X (DRX) para determinar cambios en la superficie interna, potencial zeta para evidenciar variaciones en la carga eléctrica superficial y de borde, diámetro aparente de partícula para identificar el tamaño de las mismas, análisis térmico diferencial (ATD-TG) para evaluar el comportamiento térmico y la pérdida de masa por efecto de la temperatura. Además se utilizaron técnicas complementarias para casos puntuales como: la determinación del ángulo de contacto para evaluar modificación de la hidrofiliidad, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para determinar asociaciones entre la superficie y distintos grupos funcionales y cromatografía gaseosa inversa en condiciones de dilución infinita (IGC-ID) para la determinación de propiedades superficiales.

Luego de caracterizadas las Organo-Mt, se evaluaron en su aplicación como adsorbentes de los fungicidas seleccionados realizando experimentos en *batch*. Dependiendo del fungicida, se evaluaron los efectos del solvente, concentración inicial del fungicida en solución, relación sólido/líquido y el surfactante utilizado. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron a distintos modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, Sips y Dubinin-Radushkevitch, sección 3.2.3) para determinar homogeneidad/heterogeneidad de los sitios de adsorción, constantes de afinidad y adsorción máxima.

Los productos de adsorción fueron caracterizados empleando las mismas técnicas mencionadas anteriormente.

En el caso particular del fludioxonil (FDX), debido a su baja solubilidad en medio acuoso, se realizó un estudio de solubilidad empleando una ciclodextrina y/o diferentes surfactantes, para aumentar la concentración de fungicida en solución.

Para los fungicidas pirimetanil (PRM) y metil-tiofanato (TM), además del estudio de adsorción de los mismos en los adsorbentes, se estudió la cinética de adsorción y la desorción en medio acuoso. Los resultados de adsorción fueron

ajustados con los mismos modelos matemáticos antes mencionados, comparando los parámetros obtenidos entre los diferentes adsorbentes empleados.

Se realizaron estudios del efecto de mezclas de fungicidas (PRM y TM) para evaluar comportamientos sinérgicos o antagónicos en su adsorción. Además, se realizaron estudios de floculación por medidas de turbidez en el sobrenadante sobre los adsorbentes que presentaron mayor capacidad de adsorción de PRM y TM, empleando los formulados comerciales.

En particular, para el TM se estudió la filtración en una columna rellena con arena y bajos porcentajes de Organo-Mt, empleando el formulado comercial de este fungicida. El resultado, se comparó con el empleo de columnas rellenas con arena y carbón activado.

Por último, se evaluó la disposición de los residuos sólidos obtenidos en los ensayos de filtración en columna realizando probetas con estos residuos mezclados con cemento comercial del tipo "Portland" y se realizaron ensayos de lixiviación del TM en condiciones que simulan las ambientales.

En cada capítulo se discutirán las conclusiones parciales del mismo, que luego aportarán a las conclusiones finales de la tesis.

Capítulo 2.

Síntesis y caracterización de organo- montmorillonitas.

2.1. Introducción y objetivos específicos

La interacción entre minerales de arcilla y moléculas orgánicas han sido empleadas desde la antigüedad por el hombre desconociendo los fundamentos científicos de estas interacciones. Un ejemplo son las porcelanas chinas del período Sung (siglo IX al XII), de gran dureza y finísimo grosor, debido a un proceso de añejamiento al que eran sometidas las materias primas (caolinita), por los artesanos de la época. Este proceso consistía en enterrar las caolinitas y regarlas con orina durante largos períodos, durante el cual los productos de descomposición de la orina (urea, acetato de amonio, etc.) se intercalaban en la estructura de la caolinita confiriéndole mayor plasticidad y mejor resistencia mecánica que la caolinita natural sin tratamiento [Dominguez y Schifter, (2003)].

Mucho tiempo después, ya en el siglo XX, se obtuvieron las primeras organo-arcillas, donde se observó el cambio de hidrofílicas a hidrofóbicas [Jordan, (1949a, (1949b)]. En particular, las denominadas organo-montmorillonitas (Organo-Mt) son obtenidas por modificación química de la superficie de las montmorillonitas y en los últimos años, han recibido especial atención debido a que se obtiene un nuevo material, que amplía sus aplicaciones. Esta modificación puede obtenerse por: adsorción, intercambio catiónico con cationes orgánicos,

unión en los bordes de aniones orgánicos, *grafting* de compuestos orgánicos, etc. [Bergaya y Lagaly, (2006)]. Las más estudiadas, debido a sus aplicaciones actuales, son las obtenidas mediante intercambio catiónico de los cationes inorgánicos presentes en las montmorillonitas con los cationes orgánicos de sales de alquilamonio [He et al., (2006); He et al., (2010); Polubesova et al., (1997); Sun et al., (2013); Xi et al., (2004); Xi et al., (2007); Zhang et al., (2015); Zhu et al., (2003)]. Las sales de alquilamonio habitualmente empleadas son las tetrasustituidas, donde el nitrógeno se encuentra enlazado con cuatro grupos orgánicos. Dependiendo de los grupos asociados a la cabeza polar de nitrógeno, de la concentración que se utilice y de la capacidad de intercambio catiónico de la Mt, las Organo-Mt pueden tener diferentes estructuras. Las sales de alquilamonio con sustituyentes de cadena hidrocarbonada larga son también surfactantes y pueden formar, en solución acuosa, micelas o vesículas (también llamados liposomas) dependiendo de la cantidad de cadenas largas presentes. Generalmente, los surfactantes con una sola cadena hidrocarbonada larga forman micelas, mientras que los de dos cadenas forman vesículas (Fig. 2.1). Estas micelas o vesículas se generan cuando se excede una determinada concentración denominada concentración micelar o vesicular crítica (CMC o CVC, respectivamente).

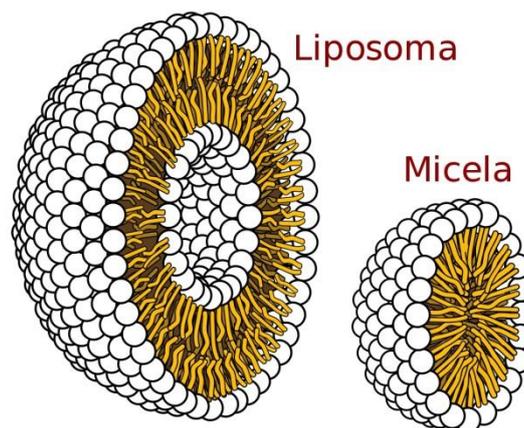


Figura 2.1. Estructura de las vesículas (o liposomas) y micelas⁴.

⁴ Figura obtenida de Wikipedia, disponible en: https://es.wikipedia.org/wiki/Estructuras_lip%C3%ADdicas.

Las Organo-Mt obtenidas a partir del intercambio catiónico con sales de alquil cuaternarias, han sido estudiadas para la adsorción de diferentes moléculas orgánicas contaminantes, que comprenden moléculas simples como el fenol, benceno, tolueno y otros [Hu et al., (2011); Majdan et al., (2009); Stofela et al., (2015)], hasta moléculas más complejas como los pesticidas [Baglieri et al., (2009); Cruz-Guzmán et al., (2005); Dutta y Singh, (2015); Gamba et al., (2015); Sanchez-Martin et al., (2006)].

Diferentes tratamientos previos y posteriores a la obtención de la Organo-Mt han sido estudiados, con el objetivo de optimizar los parámetros de sus síntesis. Elban et al., (2012) estudiaron la influencia del empleo de etanol (EtOH) como solvente de lavado en la estructura interlaminar de diferentes Organo-Mt intercambiadas con sales de alquilamonio y su rol en las formulaciones de nanocompuestos arcilla/polímeros. Feng et al., (2009) evaluaron el efecto de la presencia de EtOH como solvente inicial en la síntesis de Organo-Mt con bromuro de hexadeciltrimetilamonio, encontrando que la presencia de EtOH como solvente aumenta la CMC del surfactante y facilita el intercambio catiónico entre los cationes interlaminares y el catión orgánico. Vazquez et al., (2008) estudiaron el efecto que produce el empleo de ultrasonido y de solvente (H₂O/EtOH 95/5) en la delaminación de la Mt, previo contacto con el surfactante.

Estos trabajos permitieron obtener un procedimiento general para la obtención de las Organo-Mt, el cual se tuvo en cuenta para la síntesis utilizada a continuación.

Por todo ello, los objetivos específicos de este capítulo son:

- ✓ Estudiar la influencia de diferentes parámetros (tiempo de contacto, temperatura, tratamiento con ultrasonido, empleo del solvente H₂O/EtOH (95/5) y exclusión de micelas) en la síntesis de Organo-Mt a partir de una Mt nacional intercambiada con bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA).
- ✓ Una vez optimizadas las condiciones de síntesis, sintetizar Organo-Mt con las siguientes sales de alquilamonio: ODTMA, bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB) y cloruro de benciltrimetilamonio

(BTMA), con diferentes porcentajes del catión orgánico respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), para la posterior aplicación como adsorbentes de los siguientes fungicidas: FDX, PRM y TM (capítulos 3, 4 y 5 respectivamente).

- ✓ Caracterizar los materiales obtenidos.

2.2. Materiales y Métodos

2.2.1. Síntesis de organo-montmorillonitas

La metodología general para la obtención de Organo-Mt fue bastante sencilla y consistió en poner en contacto a un determinado tiempo y temperatura la suspensión de Mt con la solución de sal de alquilamonio elegida. La relación sólido/líquido empleada fue de 10 g/L y la concentración del compuesto orgánico se varió con respecto a la CIC de la Mt. Una vez obtenida la Organo-Mt, fue separada por centrifugación a 15000 RPM, liofilizada y molida en mortero de ágata. Se estudiaron dos metodologías de lavado: una fue utilizando H₂O destilada, con 7 lavados sucesivos manteniendo la relación sólido/líquido antes mencionada, agitación 20 min. y separación por centrifugación (15000 RPM); y la otra metodología varió en los últimos dos lavados los cuales fueron realizados con H₂O/EtOH 50/50. En ambos procedimientos se controló en el último lavado la presencia de Br⁻ (determinado mediante la prueba del AgNO₃, test de Mohr).

Se estudió también el efecto del tratamiento con ultrasonido, utilizando una solución de H₂O/EtOH (95/5) como solvente inicial. Para ello, el recipiente conteniendo la suspensión de Mt fue sumergido en un baño de ultrasonidos durante 1 h, empleando ultrasonidos de baja potencia (160 W) o de alta potencia (500 W).

Para evitar o minimizar, la generación de micelas del surfactante (concentración micelar crítica ODTMA: CMC = 0,34 mM [Rosen, (1989)]), durante la síntesis de la Organo-Mt, se utilizó una membrana de diálisis cuyo corte de peso molecular era de 1000 D (tamaño de poro de aprox. 5 nm) entre la suspensión de la

Mt y la solución de surfactante. Cabe destacar que a través de estas membranas las micelas del ODTMA no pasan [Mishael et al., (2002)]. Dentro de esta membrana de diálisis se colocó la suspensión de arcilla la cual fue sumergida en una solución de ODTMA de 3,49 mM. Además, sin la membrana de diálisis, se emplearon concentraciones de ODTMA similares y superiores a la CMC (0,29; 1,74 y 3,49 mM) siempre manteniendo un 200 % respecto a la CIC.

Finalmente se sintetizaron Organo-Mt intercambiadas con ODTMA, DDAB o BTMA (Fig. 2.2), a diferentes porcentajes respecto a la CIC, para la posterior evaluación de estas Organo-Mt como adsorbentes de FDX, PRM y TM.

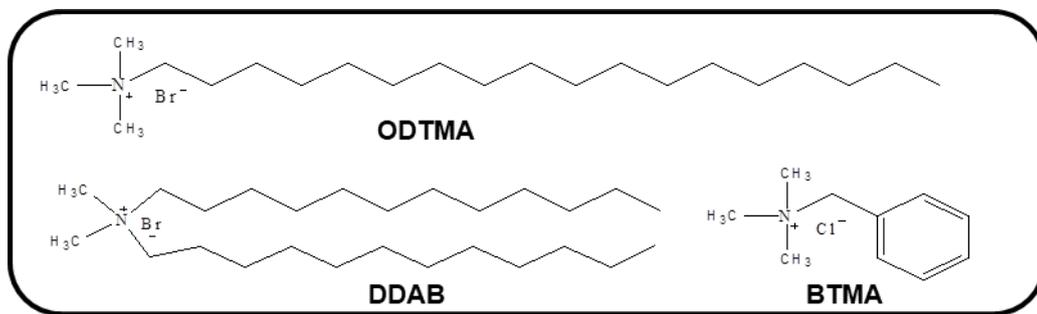


Figura 2.2. Estructura molecular de las sales de alquilamonio (surfactantes) estudiadas.

El esquema general de síntesis de las Organo-Mt se detalla en la figura 2.3.

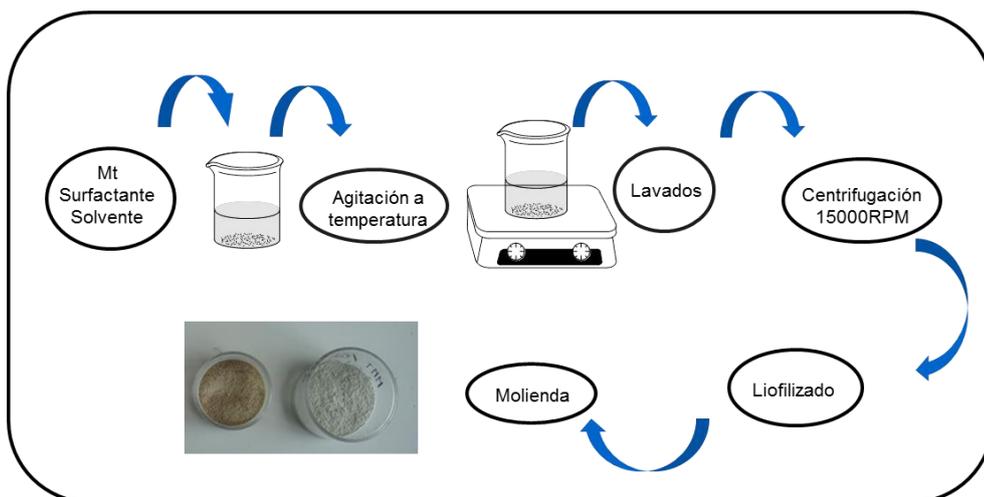


Figura 2.3. Esquema general de síntesis de Organo-Mt.

2.2.2. Técnicas de caracterización

2.2.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización de materiales cristalinos basado en las siguientes tres hipótesis: que el medio cristalino es periódico, que los rayos X son ondas, y que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales. Se la utiliza tanto de forma cualitativa como cuantitativa, para la determinación de estructuras cristalinas. La difracción ocurre cuando las ondas electromagnéticas (radiación X) son dispersadas por los electrones de la materia generando interferencias constructivas y destructivas. Las interferencias constructivas son las que generan la difracción.

Los rayos X se obtienen al acelerar electrones emitidos por un filamento incandescente de tungsteno y se los hace impactar con un ánodo de un metal puro, en general de Cu. Esta colisión arranca electrones internos de los átomos del ánodo generando los rayos X. La longitud de onda de los rayos X generados depende del metal del ánodo y del voltaje aplicado.

La ley de Bragg (ec. 2.1) explica la difracción de rayos X a cristales. Cuando la radiación X impacta con la superficie del cristal lo hace con un ángulo de incidencia (θ) donde parte de la radiación es dispersada y otra penetra en la segunda capa de átomos. Esto vuelve a repetirse sucesivamente, generando la difracción cuando las interferencias son constructivas.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen} (\theta) \quad \text{ec. 2.1}$$

donde n es un número entero, d_{hkl} es el espaciado de la red cristalina y λ la longitud de onda.

En las Mt, el pico d_{001} indica al espaciado basal, es decir, la distancia existente entre dos láminas TOT que es igual a la suma del espesor de una lámina TOT más el espacio interlaminar, brindando información respecto a la modificación del espaciado interlaminar. Un corrimiento hacia ángulos más bajos del pico d_{001} indicará un aumento de este espaciado y se lo puede asociar al grado

de expansión o hinchamiento provocado por el correspondiente catión interlaminar.

Los análisis de DRX fueron llevados a cabo sobre muestras de agregados orientados y semiorientados, en el rango de 2 a 30° (2 θ), 2 segundos por paso, 0,04° (2 θ) por paso con un difractómetro Philips PW 1710 a 40 kV y 30 mA. La radiación usada fue la del Cu K_{α} . ($\lambda=1,5406$ Å). Las muestras orientadas se obtuvieron, utilizando suspensiones acuosas distribuidas en un portaobjeto y secadas posteriormente en desecadores con humedad relativa controlada (56 %). Esta metodología genera la orientación de los cristales aumentando la intensidad de las reflexiones provocadas por algunos de los ejes cristalinos y en consecuencia se logra una mayor precisión en el valor de los picos generados por los mismos [Pacula et al., (2006)].

2.2.2.2. Potencial Zeta

Las partículas coloidales dispersadas en un líquido polar, generan cargas eléctricas en su superficie, cuyas interacciones de repulsión las mantienen en suspensión. Si aplicamos un campo eléctrico a estas suspensiones, se genera un movimiento de las partículas cargadas hacia el polo negativo o positivo (según el signo de la carga eléctrica de las mismas) del campo aplicado. Este fenómeno es conocido como electroforesis (de capa delgada, cuando se utiliza un soporte de sílice, para que se desplacen las partículas con el campo eléctrico aplicado) y cuando se aplica a suspensiones coloidales se denomina microelectroforesis. La dirección en la que se mueven las partículas cargadas y la velocidad a la cual lo hacen, son parámetros necesarios para la determinación de la movilidad electroforética y el potencial zeta.

La movilidad electroforética (μ_e) está definida como la velocidad de las partículas cargadas, generada por la aplicación de un campo eléctrico de acuerdo a la ecuación 2.2.

$$\mu_e = V/E \quad \text{ec. 2.2.}$$

La μ_e está asociada a otros parámetros, como la constante dieléctrica relativa ϵ_0 y la permitividad eléctrica en el vacío ϵ_r , la viscosidad de la solución μ , y es la ecuación de Smoluchowski (ec. 2.3) [Bakker et al., (2017); Miller y Low, (1990)], la que permite relacionar la μ_e con el potencial zeta (ζ), aplicable a partículas esféricas y con altos valores del producto adimensional κr , donde κ está relacionado con el espesor de la doble capa eléctrica y r es el radio de la partícula.

$$\mu_e = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{\zeta}{6\pi\mu} (1 + \kappa r) \quad \text{ec. 2.3}$$

El ζ no es el potencial de la superficie de la partícula, sino el potencial en el plano de corte en el modelo de la doble capa eléctrica de Stern (DCE) (Fig. 2.4). Esta DCE está conformada por el conjunto de cargas ubicadas en la superficie y los contraiones presentes en la disolución. En el modelo de Stern [Miller y Low, (1990)] la primera capa es denominada capa de Stern mientras que la segunda se la llama capa difusa. El plano de corte es el plano que divide la capa de Stern de la capa difusa (Fig. 2.4).

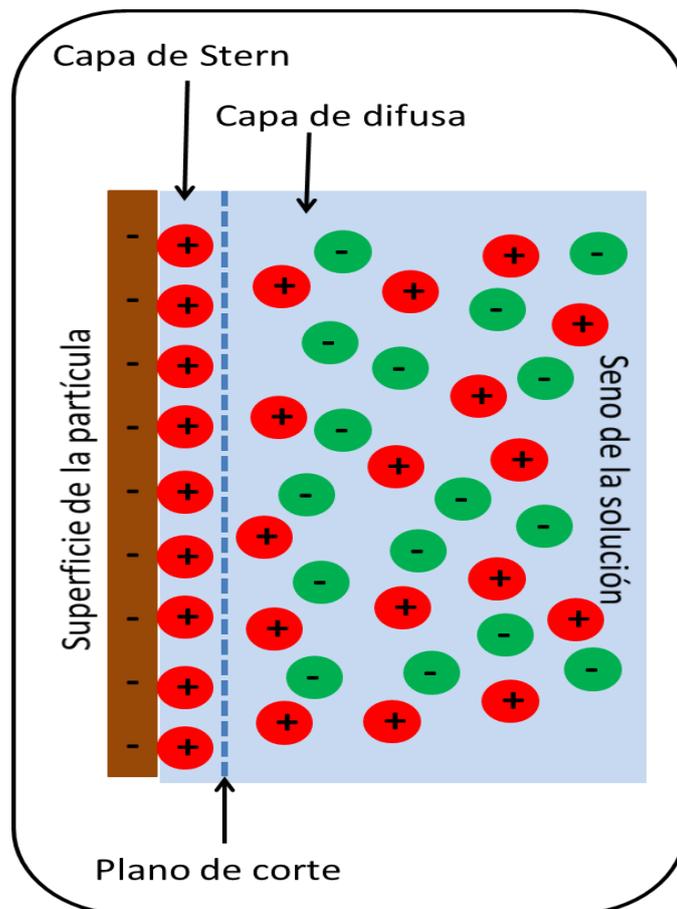


Figura 2.4. Esquema del modelo de la doble capa eléctrica de Stern.

En este trabajo de tesis, el equipo empleado para determinar el potencial zeta, transforma automáticamente el valor de movilidad electroforética, mediante la ecuación de Smoluchowski en valores de potencial zeta. Debido a que, como ya se mencionó, la montmorillonita es de tipo laminar y no esférica, los valores de potencial zeta calculados tienen un cierto error con el “verdadero” valor de potencial zeta. Sin embargo, al realizar comparaciones el valor obtenido, es válido debido a que todas las medidas tienen el mismo error asociado.

Las medidas de potencial zeta se realizaron en un equipo de microelectroforesis (función potencial zeta) Brookhaven 90Plus/Bi-MAS, en suspensiones de concentración 1 g/L en agua y en KCl 10^{-3} M como electrolito soporte. El pH de la suspensión fue ajustado mediante el agregado de gotas de HCl o KOH de diferentes concentraciones hasta alcanzar el equilibrio (~10 min)

2.2.2.3. Diámetro aparente de partículas (D_{ap})

Cuando se irradia con luz láser una suspensión coloidal sometida a movimiento browniano, se produce dispersión de la luz cuya intensidad fluctúa en el tiempo dependiendo del tamaño y la forma de las partículas. Esta dependencia temporal de las fluctuaciones puede determinarse por autocorrelación de la intensidad dispersada. Para partículas esféricas, el diámetro esférico equivalente puede calcularse a partir de la ecuación de Stokes-Einstein [Poli et al., (2008)]. Debido a que este método fue desarrollado para partículas esféricas, para la Mt (laminares) se mide un diámetro aparente de partículas.

El equipo utilizado fue el mismo que para determinar potencial zeta, pero con la función tamaño de partícula, operando a $\lambda = 635$ nm, láser de estado sólido 15 mW, ángulo de dispersión de 90° y temperatura = 25°C . Las determinaciones en este caso se realizaron suspendiendo la muestra en KCl 10^{-3} M (1 g/L), al pH natural.

2.2.2.4. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto (AC, θ) se define como el ángulo formado entre la superficie de un líquido con la superficie de un sólido (Fig. 2.5) y depende de las

fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y de las fuerzas cohesivas del líquido. Si $\theta = 0^\circ$ se dice que el líquido “moja completamente” al sólido, si $\theta < 90^\circ$ el líquido “moja parcialmente” al sólido mientras que si $\theta > 90^\circ$ se dice que el sólido es “no mojable”.

En sistemas como los que se estudian en esta tesis, el fenómeno de mojabilidad que indica la hidrofiliicidad/hidrofobicidad de las Mt y Organo-Mt, ha sido estudiado a través de medidas del ángulo de contacto [Açışlı et al., (2017); Schampera et al., (2016); Shah et al., (2013)].

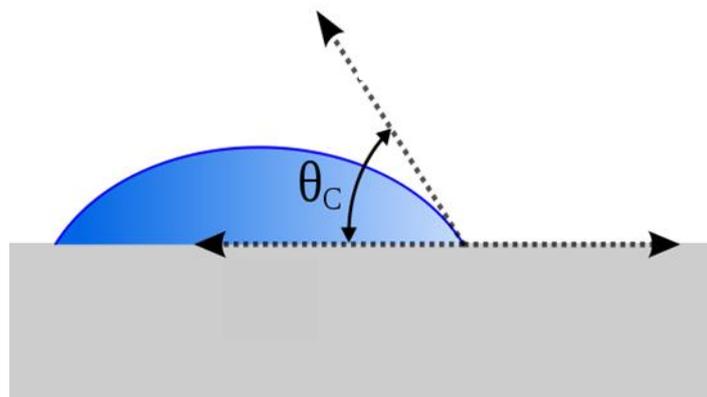


Figura 2.5. Esquema de una gota de un líquido con área de contacto circular en una superficie sólida plana.

Las determinaciones del ángulo de contacto fueron llevadas a cabo empleando el método de la gota apoyada (gota de agua sobre la superficie plana del sólido) en muestras en polvo de Mt y Organo-Mt, las cuales fueron prensadas a 350 kg/cm^2 en forma de discos de 1,5 cm de diámetro y 1,5 mm de espesor. Para ello, una vez colocada la gota de agua ($30 \mu\text{L}$) sobre el sólido, se tomaron fotografías en diferentes zonas de la superficie utilizando una cámara de un dilatómetro óptico L74PT1600 Linseis a temperatura ambiente. Finalmente, estas fotografías fueron analizadas con un complemento (*drop analysis - drop snake*) descrito por [Stalder et al., (2010)] en el software libre ImageJ⁵.

⁵ Disponible en <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>.

2.2.2.5. Análisis térmico (ATD-TG)

El análisis térmico diferencial consiste en medir la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia, el cual es inerte y no sufre modificaciones cuando se lo somete a un programa de calentamiento/enfriamiento. En el proceso de calentamiento, tanto la muestra como la referencia se encuentran a la misma temperatura hasta que ocurre alguna transformación química o física en la muestra como puede ser la fusión, cambio de estructura cristalina, etc., generando una disminución o aumento de la temperatura de la muestra respecto a la referencia (cambio endotérmico o exotérmico, respectivamente). Por lo tanto, la aparición de estos picos endotérmicos o exotérmicos se utiliza para detectar los diferentes procesos que ocurren en las Mt y Organo-Mt cuando son sometidas a un programa de calentamiento.

Asimismo, la termogravimetría (TG) permite determinar la pérdida de masa de la muestra cuando es sometida a un programa de calentamiento en una atmósfera controlada. Actualmente, los equipos disponibles pueden medir simultáneamente el ATD y el TG, lo cual permite asignarle a los picos del ATD las pérdidas de masa correspondientes a esa transformación y diferenciar las transiciones de fases (sin pérdida de masa asociada). Además, si se realiza la derivada del TG (DTG) pueden obtenerse las temperaturas a las cuales ocurren las correspondientes pérdidas de masa.

En el caso puntual de las Mt, las curvas de ATD-TG se pueden dividir en dos regiones: la primera (20-150°C) es donde ocurre la deshidratación de la Mt debida al agua fisisorbida y al agua que rodean a los cationes interlaminares. Estos procesos vienen acompañados de una pérdida de masa en la curva del TG y picos endotérmicos en el ATD. La otra región la podemos acotar entre 550-1000°C donde la deshidroxilación de las láminas de la Mt ocurren generando pérdida de masa y un pico endotérmico. Además, un pequeño sistema de pico exotérmico-endotérmico en forma de S aparece en la curva ATD de Mt entre 850-980°C. Este sistema no se acompaña de pérdida de masa, y se ha sugerido que está asociado

con el comienzo de la cristalización de la meta-Mt amorfa en nuevas fases (espinela, cristobalita y mulita) [Yariv et al., (2011)].

Las curvas de ATD-TG de las Organo-Mt pueden dividirse en tres regiones: (I) región de la deshidratación de la Mt, (II) región de las reacciones térmicas de las moléculas orgánicas adsorbidas, y (III) región de la deshidroxilación de Mt donde la meta-arcilla amorfa se convierte en la fase inorgánica principal. Las reacciones de las moléculas orgánicas pueden continuar en el rango de temperatura de la tercera región junto con la deshidroxilación de la Mt.

El análisis térmico de las Organo-Mt puede ser llevado a cabo en condiciones de oxidación (en aire o bajo flujo de oxígeno) o bajo un flujo de un gas inerte (tal como nitrógeno o argón). En el ATD, la oxidación de la materia orgánica adsorbida es reconocida por la aparición de picos exotérmicos significativos. En cambio, en atmósferas inertes, la desorción y la pirólisis de la materia orgánica ocurren dando lugar a pequeños picos endotérmicos de ATD.

En esta tesis el análisis térmico de todas las muestras fue realizado en un equipo Rigaku Thermo Plus Evo 2 8131-TG, con alúmina como referencia. Las muestras de 20 mg se colocaron en crisoles de alúmina y fueron calentadas desde 30 hasta 1000 °C con una rampa de 10 °C/min en atmósfera de aire.

Por otro lado, a partir de la pérdida de masa observada por TG en la región donde se descomponen las moléculas orgánicas (150-800 °C), se calculó el contenido orgánico en las Organo-Mt, con la corrección correspondiente a la pérdida de masa de los OH estructurales de la Mt. Esta pérdida de masa fue relacionada con la fórmula estructural de la Mt determinada por Magnoli et al., (2008):



donde M^{+} corresponde a Na^{+} y Ca^{2+} . Debido a que el catión mayoritario es Na^{+} y en pos de simplificar los cálculos, se consideró una Mt puramente sódica.

2.2.2.6. Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas interactúan con la radiación electromagnética en la región del infrarrojo (12800-

10 cm^{-1}), produciendo transiciones vibracionales y rotacionales de los grupos funcionales desde su estado electrónico basal a un estado excitado. Los modos vibracionales que ocurren en esta región del espectro son: estiramiento, flexión o tijereteo; los cuales, para que sean activos al IR, deben estar asociados con cambios en el dipolo permanente. La espectroscopía infrarroja puede ser utilizada con fines cualitativos para detectar determinados grupos funcionales en una muestra y detectar interacciones entre éstos debido a que la frecuencia a la cual absorben determinados átomos o grupos funcionales dependen de la masa atómica, de la distancia y de las constantes de fuerza de los enlaces interatómicos. En Mt y Organo-Mt la espectroscopía infrarroja ha sido utilizada para corroborar la incorporación de surfactantes en la estructura de la Mt, por la aparición de bandas exclusivas de dicho surfactante, y para la detección de interacciones de determinados grupos funcionales de, por ejemplo, un plaguicida adsorbido en Mt u Organo-Mt por desplazamiento a frecuencias mayores o menores de la banda asignada a ese grupo funcional [Celis et al., (2000); Gamba et al., (2015); Majdan et al., (2009)].

En este trabajo de tesis, se empleó la espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier en la región del IR medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) para la caracterización de Mt y Organo-Mt y para detectar las interacciones que ocurren entre los adsorbatos (pirimetanil y metil-tiofanato) y los adsorbentes (Mt y Organo-Mt). Para ello se llevaron a cabo ensayos sobre muestras en polvo, diluidas con KBr (1 mg de muestra en 100 mg de KBr), prensadas en forma de discos. Los espectros de IR se recolectaron en un equipo espectrofotómetro JASCO 6300 mediante la acumulación de 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2.2.7. Contenido de Carbono Total

Las medidas del % de carbono total fueron llevadas a cabo por triplicado en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla, empleando un Analizador elemental LECO CHNS 932. Las medidas fueron realizadas por triplicado. El equipo expresó los resultados en %C y el cálculo de cantidad de surfactante respecto a la CIC fue realizado a partir de la ecuación 2.4:

$$\text{Contenido de Surfactante (\% CIC)} = \frac{(\%C) \times 1000 \frac{\text{mmoles}}{\text{mol}}}{A \frac{\text{g (C)}}{\text{mol (surfactante)}} \times 0,825 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}} \quad \text{ec.2.4}$$

donde A son los gramos de carbono por cada mol de surfactante, valores que variaron en función del surfactante empleado, siendo de 120, 252 y 312 g de C/mol de surfactante, para BTMA, ODTMA y DDAB, respectivamente.

2.3. Resultados y Discusión

2.3.1. Efecto del tiempo

En esta sección se estudió la influencia del tiempo de contacto en la síntesis de Organo-Mt. Se evaluaron dos tiempos de contacto de: 2 y 6 h para una Organo-Mt sintetizada con ODTMA al 200% respecto a la CIC (OMt200). La misma fue caracterizada por DRX y potencial zeta para evidenciar la modificación de la intercapa y la carga eléctrica superficial, respectivamente.

La aplicación de ambos tiempos de contacto, no generó diferencias del espacio interlamilar, como muestra la figura 2.6.

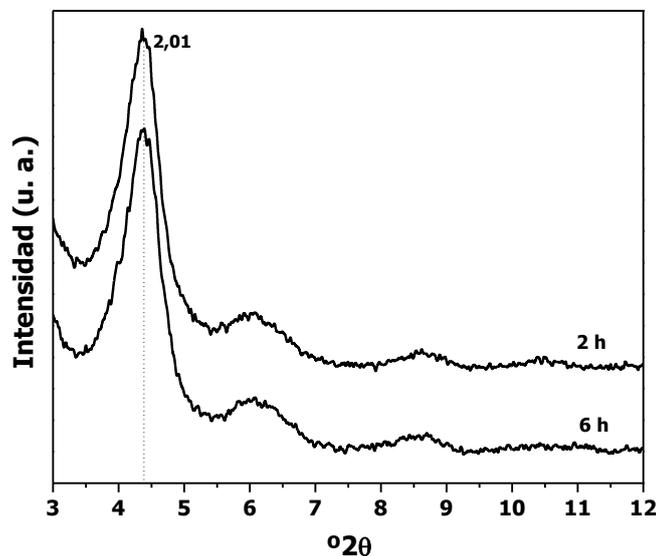


Figura 2.6. DRX de OMt200 a dos tiempos de contacto. Valor de d001 expresado en nm.

La carga eléctrica superficial, tampoco fue modificada con la variación del tiempo de contacto (Fig. 2.7.). Estos resultados permitieron inferir que el tiempo de

contacto no afecta a la síntesis de OMt200 y que 2 h son suficientes para lograr el intercambio deseado.

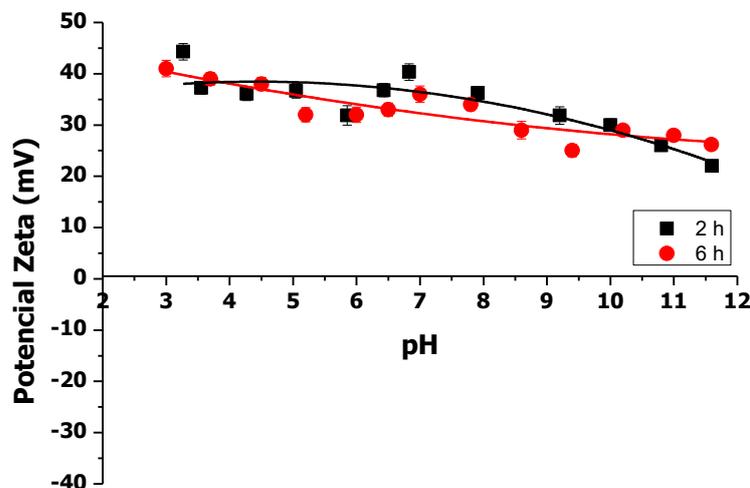


Figura 2.7. Potencial zeta en función de pH de OMt200 a dos tiempos de contacto.

2.3.2. Efecto de la temperatura

Para solubilizar completamente el ODTMA en agua, es necesario aumentar la temperatura por encima de 40 °C. Por ello, se estudió la síntesis de OMt200 a tres temperaturas diferentes: 40, 60 y 80 °C. El tiempo de contacto fue de 2 h y los productos de síntesis obtenidos fueron caracterizados mediante DRX y potencial zeta.

En la figura 2.8 se muestra el difractograma de la Mt y de las Organo-Mt a las tres temperaturas indicadas.

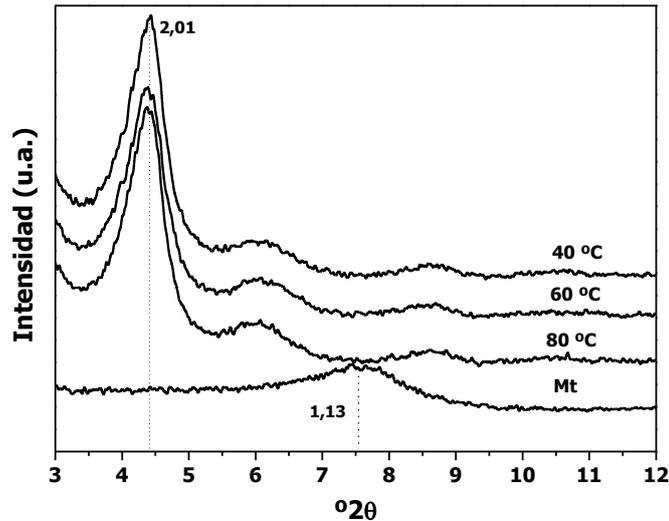


Figura 2.8. DRX de Mt y de OMT200 a las tres diferentes temperaturas. Valores de d_{001} expresado en nm.

El potencial zeta de los productos así obtenidos (Fig. 2.9) tampoco mostró diferencias con respecto a la temperatura utilizada en la síntesis. Estos resultados reflejan que a temperatura superior a 40 °C y hasta 80 °C a las cuales se realizaron estas síntesis no fueron afectadas ni la carga eléctrica de la superficie externa ni las dimensiones de la intercapa.

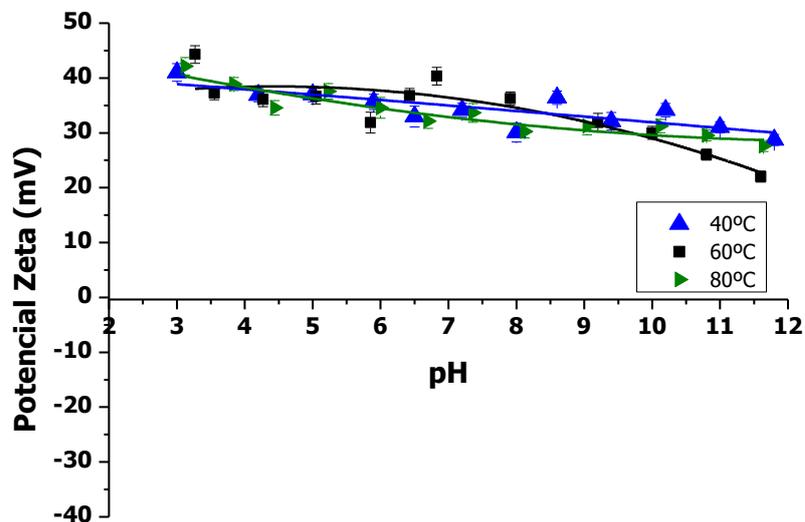


Figura 2.9. Potencial zeta en función del pH de OMT200 tres diferentes temperaturas

2.3.3. Efecto del solvente, del tratamiento con ultrasonido y lavado de las Organo-Mt

En esta sección se estudió, en la síntesis de Organo-Mt intercambiada con ODTMA al 200 respecto a la CIC, el efecto del solvente inicial (H₂O o una mezcla de H₂O/EtOH 95/5), el tratamiento previo de la Mt con ultrasonido (en un equipo de ultrasonido de baño de baja potencia (160 W) y en un equipo de ultrasonido de punta de alta potencia (500 W)) y el efecto de los lavados (H₂O o H₂O/EtOH 50/50). Estas muestras se denominaron OMtX donde X es un número arbitrario para indicar el tratamiento realizado (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Parámetros de síntesis estudiados y valores de d001, d002 y d003 de las Organo-Mt obtenidas con diferentes tratamientos.

Muestra	CIC (%)	Solvente	Ultra-sonido	Lavados	d001 (nm)	d002 (nm)	d003 (nm)
OMt 1	200	H ₂ O	NS	H ₂ O	2,01	1,46	1,03
OMt 2	200	H ₂ O	500 W	H ₂ O	2,03	1,51	1,02
OMt 3	200	H ₂ O	500 W	H ₂ O/EtOH (50/50)	1,86	-	-
OMt 4	200	H ₂ O/EtOH (95/5)	500 W	H ₂ O	2,05	1,52	1,03
OMt 5	200	H ₂ O/EtOH (95/5)	500 W	H ₂ O/EtOH (50/50)	1,85	-	-
OMt 6	200	H ₂ O/EtOH (95/5)	160 W	H ₂ O	2,01	1,46	1,02
OMt 7	200	H ₂ O/EtOH (95/5)	160 W	H ₂ O/EtOH (50/50)	1,90	-	-
OMt 8	200	H ₂ O/EtOH (95/5)	NS	H ₂ O	1,99	1,48	1,00
OMt 9	200	H ₂ O/EtOH (95/5)	NS	H ₂ O/EtOH (50/50)	1,85	-	-

A continuación, se analizan los efectos producidos por la variación de estos parámetros mediante los análisis de DRX y de potencial zeta.

La figura 2.10 muestra los difractogramas de las muestras obtenidas con los parámetros indicados en la tabla 2.1.

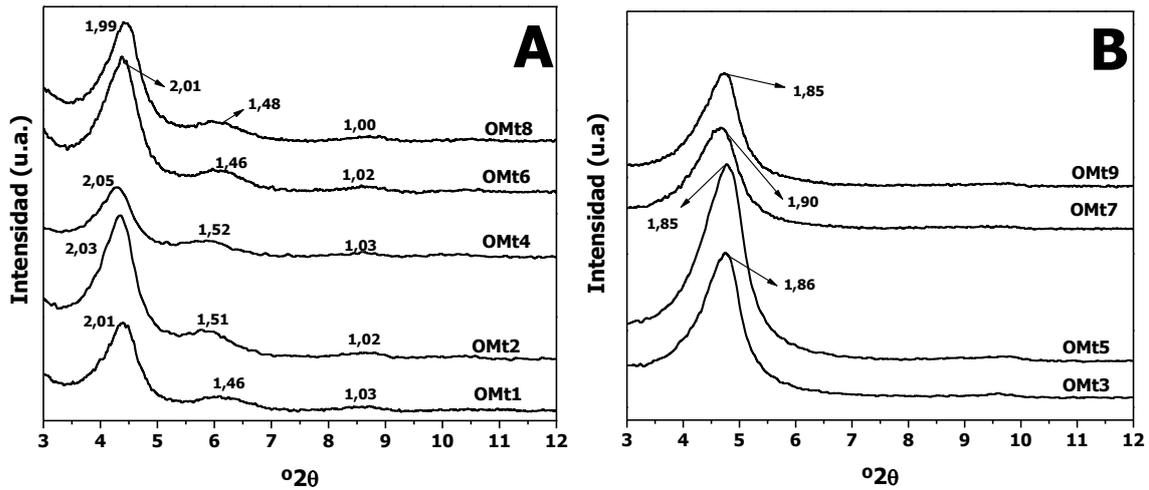


Figura 2.10. DRX de las muestras indicadas (A: lavadas con H₂O y B: lavadas con H₂O/EtOH 50/50). Valores de d001, d002 y d003 expresados en nm.

Cuando se empleó ultrasonido de alta potencia se observó un pequeño aumento del espaciado interlaminar por el ingreso de ODTMA a dicho espacio (OMt 2 y OMt 4) respecto a las muestras no sonicadas y sonicadas a baja potencia (OMt1, 6 y 8). Esta ampliación de la intercapa se puede asociar a una mayor delaminación de la Mt cuando se utiliza ultrasonido de alta potencia. El empleo de H₂O/EtOH (95/5) sumado al tratamiento con ultrasonido para dispersar la Mt, aumentó aún más la delaminación (OMt 4), respecto a la muestra OMt 2. Vazquez et al., (2008) adjudicaron este efecto a que la presencia de H₂O/EtOH (95/5) (a la cual denominan solución activadora polar) durante la agitación inicial, promueve la estabilidad de las láminas delaminadas y evita su re-apilamiento. Mientras que el tratamiento con ultrasonido promueve la fractura de los tactoides de la Mt, permitiendo una mayor inserción de surfactante en la intercapa. Cabe destacar que las diferencias encontradas son pequeñas y podrían no ser significativas.

El surfactante que ingresa en el espacio interlaminar lo puede hacer de 2 maneras: mediante intercambio catiónico con los cationes inorgánicos y como par iónico con el contraión correspondiente [Feng et al., (2009); Vazquez et al., (2008)]. Con el objetivo de evaluar lo mencionado anteriormente, además del lavado con H₂O se realizaron, en algunos casos, subsecuentes lavados con H₂O/EtOH (50/50) (Fig. 2.10, B). El lavado con un porcentaje de EtOH promueve la remoción de una porción de surfactante que se encuentra adsorbido como par iónico en la intercapa

tal como indica la disminución del espaciado interlamilar (Fig. 2.10, B). El mismo efecto fue encontrado por Elban et al., (2012) utilizando diferentes moléculas de alquilamonio intercaladas al 100 % respecto a la CIC, en una Mt comercial, lo cual evidencia que este efecto ocurre cuando se intercambia por encima del valor de la CIC de la arcilla [Feng et al., (2009)].

La evaluación del potencial zeta de las mismas muestras analizadas por DRX (Fig. 2.11, A), indicó que para las muestras lavadas con H₂O el potencial zeta fue positivo y prácticamente constante en todo el rango de pH. Es decir que, a nivel superficial, el tratamiento con ultrasonido o con H₂O/EtOH (95/5) de la Mt, no produce cambios en la carga eléctrica superficial de la OMT obtenida. Sin embargo, cuando se emplearon lavados con H₂O/EtOH (50/50) (Fig. 2.11, B), se produjo una disminución del potencial zeta con el aumento del pH asignado a la adsorción de pares iónicos, ya indicado previamente, los cuales son removidos por el lavado con un 50% de EtOH. Otro factor a considerar es que puede haber una pequeña concentración de surfactante liberado en las muestras lavadas con H₂O, el cual presenta carga positiva e influye en el valor de potencial zeta.

La muestra tratada con ultrasonido de baja potencia y la sin tratar (OMt7 y 9, respectivamente) presentaron una inversión de la carga positiva a pH más bajos (7-7,5) que las muestras tratadas con ultrasonido de alta potencia (OMt3 y 5) (pH 10).

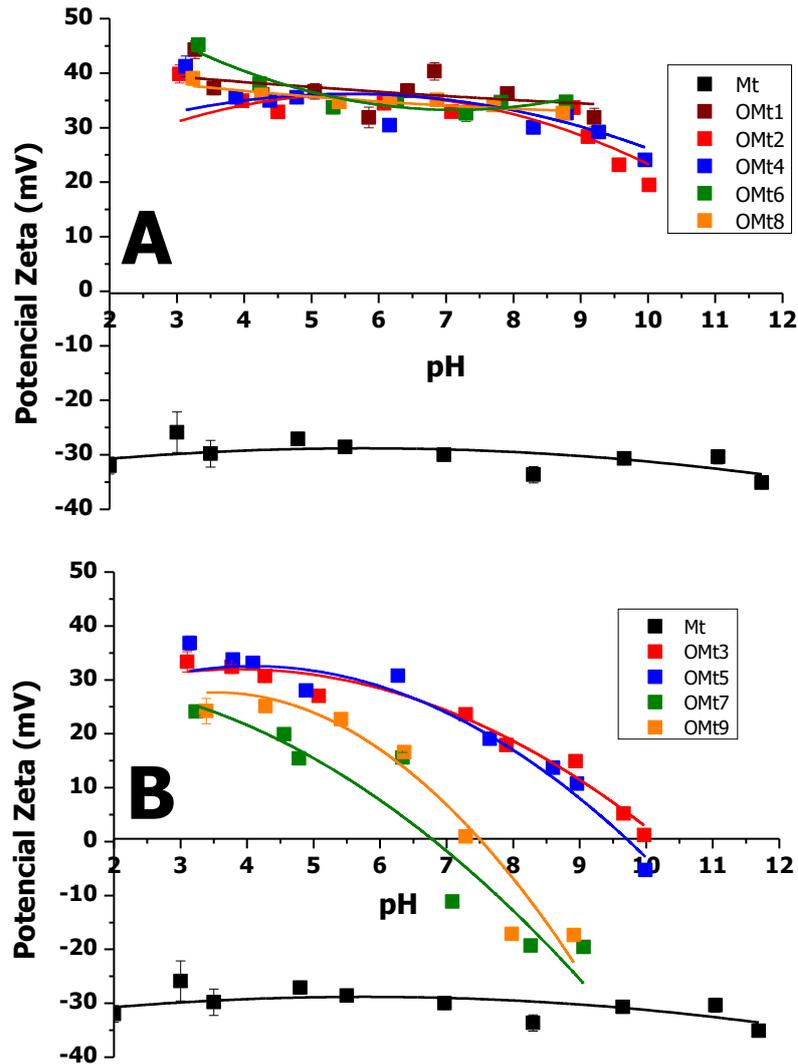


Figura 2.11. Potencial zeta en función del pH de las muestras indicadas (A: lavadas con H₂O y B: lavadas con H₂O/EtOH 50/50).

2.3.4. Concentración de ODTMA

La concentración de ODTMA en solución y la exclusión de micelas mediante empleo de membranas de diálisis, fueron otras de las variables estudiadas. Las concentraciones de ODTMA utilizadas fueron 0,29, 1,74 y 3,49 mM. Esta última concentración fue también la empleada con la membrana de diálisis. En todos los casos, la cantidad de ODTMA adicionada corresponde al 200 % respecto a la CIC.

El análisis de las Organo-Mt por DRX (Fig. 2.12) permite observar que el espaciado interlaminar no se modifica con el incremento de la concentración de

ODTMA cuando éste se encuentra a concentraciones similares y superiores al valor de CMC. Cabe destacar que no se ensayaron concentraciones considerablemente inferiores a la CMC debido a los altos volúmenes de líquidos que debían emplearse para lograr soluciones tan diluidas. Un importante cambio fue observado en los valores del espaciado interlaminar cuando se excluyó la adsorción de micelas de ODTMA con membrana de diálisis. En esta muestra (Diálisis OMt 3,49 mM) se observó que el espaciado interlaminar fue de 1,41nm correspondiente a un arreglo del tipo de monocapa de los monómeros del ODTMA. Es decir, que cuando se excluye la formación de micelas, a pesar de estar utilizando una concentración 10 veces superior a la CMC, los monómeros que ingresan en el espaciado interlaminar lo hacen formando una monocapa, sin lograr intercambiar todo el Na^+ presente en la Mt natural como se discutirá más adelante con el análisis de los valores de potencial zeta. Similares resultados fueron encontrado por Mishael et al., (2002) en la síntesis de Organo-Mt con ODTMA y HDTMA empleando membranas de diálisis para la exclusión de micelas.

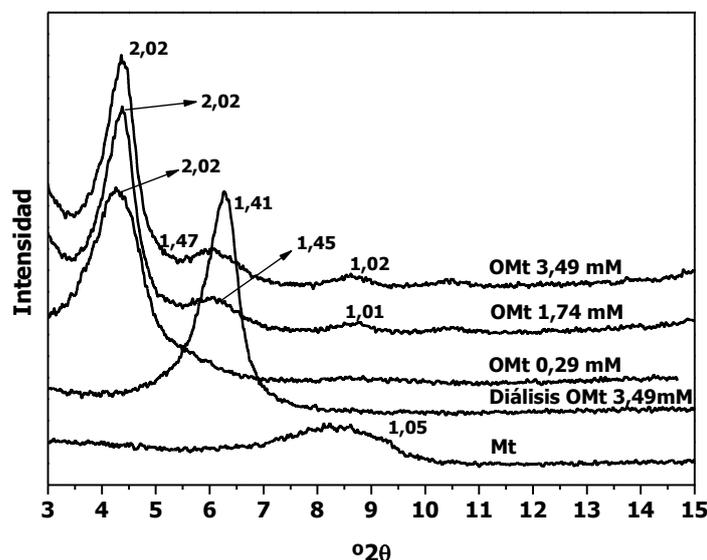


Figura 2.12. DRX de las OMt con diferentes concentraciones de ODTMA y en ausencia de micelas. Valores de d_{001} expresados en nm.

Los valores de potencial zeta (Fig. 2.13), indicaron la inversión del signo de la carga eléctrica superficial característica de las Organo-Mt intercambiadas al 200

% cuando la adsorción se realizó en presencia de micelas, sin observarse diferencia significativa con la concentración de ODTMA. Sin embargo una variación importante se observó para la muestra sintetizada en presencia sólo de monómeros (Diálisis OMT 3,49 mM) donde para todo el rango de pH estudiado el potencial zeta fue negativo y 20 mV menor que el de la muestra Mt. El potencial zeta negativo encontrado en ausencia de micelas, evidenciaría que no se logró intercambiar todo el Na^+ de la intercapa.

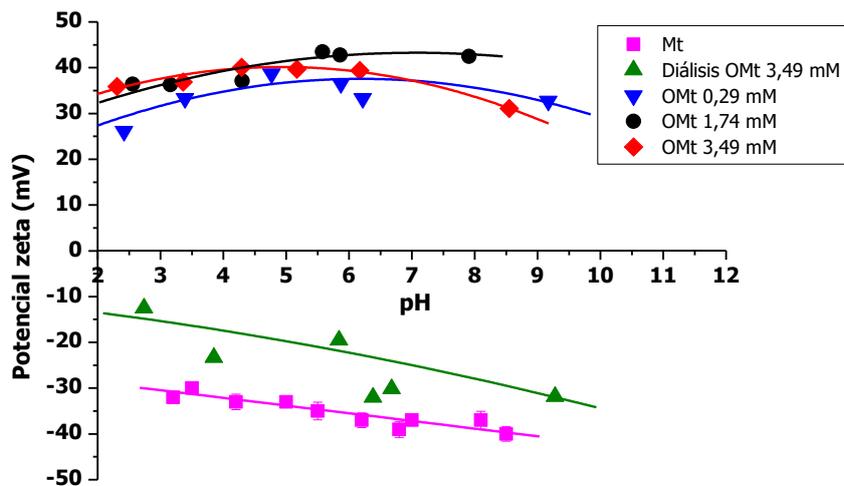


Figura 2.13. Potencial zeta en función del pH de las muestras indicadas

2.3.5. Diferentes sales de alquilamonio y % CIC

2.3.5.1. Contenido orgánico de las Organo-Mt

Para lograr una comparación de los parámetros analizados entre las Organo-Mt sintetizadas con las distintas sales de alquilamonio (ODTMA, BTMA y DDAB) a diferentes porcentajes (10, 25, 50, 75, 100, 150 y 500 según el catión orgánico empleado) respecto a la CIC, se determinó el contenido orgánico real en cada muestra mediante dos metodologías. A partir de la pérdida de masa obtenida por TG (sección 2.2.2.5) y del análisis de carbono total (TOC) sobre el sólido (sección 2.2.2.7). Además, las Organo-Mt obtenidas fueron caracterizadas mediante DRX, Potencial zeta, Dap, Ángulo de contacto, ATD-TG y espectroscopía IR.

En la tabla 2.2 se detallan las muestras sintetizadas junto con los contenidos orgánicos obtenidos mediante TOC y TG y el Dap.

Se observó, mediante ambas metodologías empleadas para el cálculo del contenido orgánico de las Organo-Mt, que a contenidos iniciales menores al 50% de la CIC, prácticamente todo el catión orgánico fue incorporado, mientras que, a medida que aumentó el contenido inicial, disminuyó el % de incorporación de cada una de las aminas cuaternarias. Esto podría deberse, de acuerdo a Xu y Boyd, (1995), en la adsorción de hexadeciltrimetilamonio sobre una montmorillonita sódica, a que cuando el contenido orgánico en la Organo-Mt es menor al 75%, la adsorción se produce mediante intercambio catiónico entre los cationes orgánicos y los cationes Na⁺ presentes en la intercapa, mientras que a contenidos superiores a estos, se suman las interacciones del tipo van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas del alquilamonio. Estas últimas interacciones son más débiles que las primeras y el surfactante puede ser removido durante los lavados (sección 2.3.3).

Tabla 2.2. Organo-Mt sintetizadas, Dap y contenido de amina cuaternaria, determinado por medidas de carbono total y por TG. Entre paréntesis se indican los porcentajes intercambiados (%) respecto al contenido inicial incorporado.

Nombre de Muestra	Descripción	Dap (nm)	Contenido orgánico (% CIC)	
			Carbono Total	TG
Mt	Montmorillonita nacional	674±51	-	-
OMt 10	Mt + ODTMA 10% respecto CIC	788±17	10 (100)	10 (100)
OMt 25	Mt + ODTMA 25% respecto CIC	1163±28	25 (100)	25 (100)
OMt 50	Mt + ODTMA 50% respecto CIC	1515±53	48 (96)	41 (82)
OMt 100	Mt + ODTMA 100% respecto CIC	2808±205	91 (91)	90 (90)
OMt 150	Mt + ODTMA 150% respecto CIC	3022±97	108 (72)	96 (64)
BMt 10	Mt + BTMA 10% respecto CIC	751±20	10 (100)	10 (100)
BMt 25	Mt + BTMA 25% respecto CIC	788±24	25 (100)	25 (100)
BMt 50	Mt + BTMA 50% respecto CIC	1174±72	50 (100)	49 (98)
BMt 100	Mt + BTMA 100% respecto CIC	2050±108	79 (79)	71 (71)
BMt 150	Mt + BTMA 150% respecto CIC	2043±99	86 (57)	71 (47)
BMt 500	Mt + BTMA 500% respecto CIC	2207±45	88 (18)	80 (16)
DMt 75	Mt + DDAB 75% respecto CIC	2517±85	66 (88)	61 (81)
DMt 150	Mt + DDAB 150% respecto CIC	4586±106	109 (73)	121 (81)

Respecto a las metodologías empleadas para la determinación del contenido orgánico real, cabe destacar que mediante TOC se obtiene un resultado

directo y podría ser más próximo al real, debido a que en las determinaciones por TG se deben hacer aproximaciones por la existencia de pérdida de masa de la Mt en la zona donde se descompone la materia orgánica (lo cual se discute en el análisis de las figuras 2.22 a 2.24 y las tablas 2.3 a 2.5). Por este motivo, en esta tesis, se tomarán como los contenidos orgánicos reales los obtenidos mediante TOC.

2.3.5.2. DRX

Los análisis por DRX se realizaron en el rango de $2-30^\circ$ (2θ) en muestras orientadas, de manera de obtener una mayor precisión en el valor del pico que identifica el espacio interlaminar (d_{001}). En la figura 2.14, se observa que la Mt presenta un valor de la reflexión d_{001} de 1,25 nm el cual es mayor en 0,29 nm al indicado para el espaciado basal de las láminas de la Mt de 0,96 nm [Del Hoyo et al., (2008); Polubesova et al., (1997)]. Esto indica la presencia de los cationes sodios interlaminares solvatados [Ferrage et al., (2005)] con moléculas de agua. Cuando se incorporó un 10% de ODTMA (OMt 10), el espaciado interlaminar aumenta y continúa aumentando con mayores contenidos de ODTMA. Este efecto, está ampliamente estudiado y es asignado a los diferentes arreglos que toman las moléculas de ODTMA dentro del espacio interlaminar de la Mt [He et al., (2010); Lagaly y Dékany, (2005); Tahani et al., (1999); Xi et al., (2004); Zhu et al., (2007)]. Teniendo en cuenta los valores de reflexión d_{001} obtenidos (figura 2.14) se puede inferir que los arreglos del ODTMA son del tipo monocapa para las muestras OMt 10 y 25, bicapa para OMt 50 y pseudo-tricapa para OMt 100 y 150.

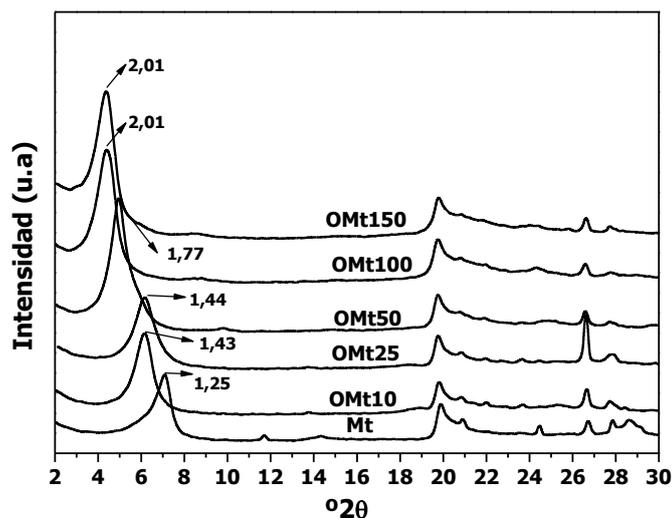


Figura 2.14. DRX de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con ODTMA. Valores de d001 expresados en nm.

Al igual que lo observado para las Organo-Mt intercambiadas con ODTMA, en las Mt intercambiadas con DDAB un intercambio del 75% produjo una disposición del tipo bicapa. Mientras que un intercambio de 150% respecto a la CIC, produjo un aumento en el espaciado interlaminar respecto al observado para ODTMA con el mismo contenido orgánico (Fig. 2.15), reflejándose una disposición de bicapa de tipo parafina con la aparición de la reflexión de orden superior d002 y d003 a 1,62 y 1,04 nm [Sun et al., (2013)], respectivamente.

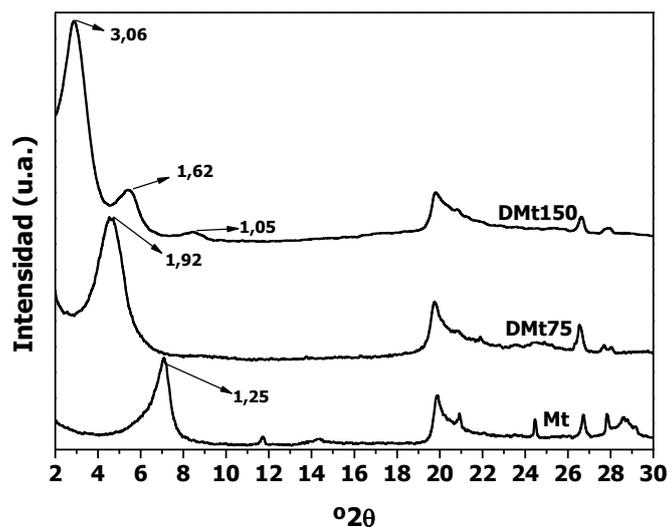


Figura 2.15. DRX de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con DDAB. Valores de d001, d002 y d003 expresados en nm.

En las Organo-Mt intercambiadas con cloruro de benciltrimetilamonio (BTMA) se intentó evaluar la presencia de un anillo aromático y su efecto en la adsorción de los fungicidas PRM y TM (capítulos 4 y 5). La hipótesis planteada al elegir este surfactante fue que la presencia de anillos aromáticos aportados por este surfactante a las Organo-Mt, con distintos porcentajes respecto a la CIC (Tabla 2.2), puede incrementar la adsorción por interacciones de tipo π - π^* con los anillos aromáticos de los adsorbatos analizados [Zhu et al., (2008)].

Como se puede observar en la tabla 2.2, no fue posible superar el valor de la CIC de la Mt por la adición de BTMA, alcanzando un máximo de 88% de intercambio cuando se agregó inicialmente 500% de BTMA respecto a la CIC, en coincidencia con lo obtenido por Polubesova et al., (1997). La figura 2.16 muestra que con 10% de BTMA el espaciado interlaminar aumenta aproximadamente en 0,50 nm respecto al espaciado basal de la Mt (0,96 nm). Teniendo en cuenta que la longitud del anillo aromático en su forma plana es $\approx 0,46$ nm [Polubesova et al., (1997)], las moléculas de BTMA podrían ingresar en el espacio interlaminar acomodándose el anillo bencénico de manera plana y formando una monocapa. Tal como describieron Nir et al., (2000) las moléculas de BTMA adsorbidas presentan neutralización de su carga, y las moléculas adicionales de BTMA pueden adsorberse sobre ellas por interacciones π - π^* formando dímeros cargados positivamente. La formación de estos dímeros no se ve reflejada por DRX (Fig. 2.16), debido a la baja concentración de ellos ya que, aun cuando se logra un recubrimiento completo, el porcentaje de dímeros es de 14-18% [Nir et al., (2000)].

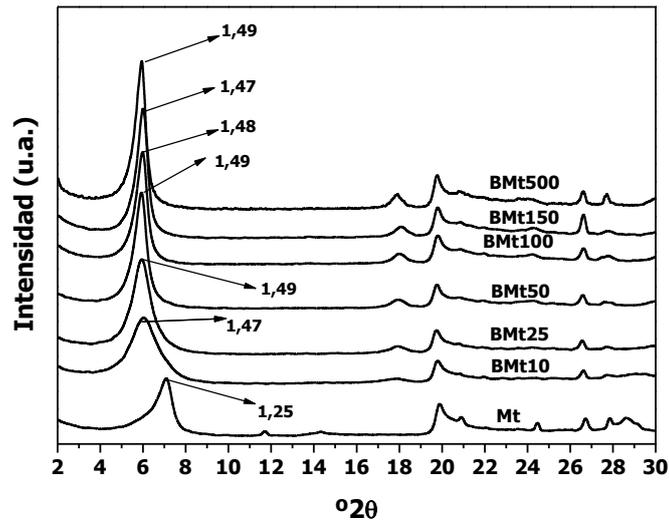


Figura 2.16. DRX de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con BTMA. Valores de d_{001} expresados en nm.

2.3.5.3. Potencial zeta y Dap

En la figura 2.17 se observan los valores de potencial zeta vs pH de las OMT sintetizadas. Los porcentajes de intercambio inferiores a la CIC, generan una disminución de la carga eléctrica negativa inicial de la Mt natural, sin inversión del signo de la carga. Por el contrario, cuando la cantidad de ODTMA intercambiado es superior al valor de CIC de la Mt, se produce una inversión del signo de la carga eléctrica superficial con valores positivos de potencial zeta. Esto concuerda con los resultados obtenidos a partir de DRX donde se evidenció que para cantidades de ODTMA intercambiadas menores a la CIC de la Mt, el intercambio catiónico es entre los cationes orgánicos y los cationes Na^+ presentes en la intercapa, produciendo un arreglo del tipo monocapa y bicapa. Cuando se superó el valor de la CIC, los cationes orgánicos reemplazan completamente a los Na^+ acomodándose, mediante interacciones del tipo de Van der Waals, en la intercapa (pseudo-tricapa) y también en la superficie de la Mt, generando la inversión del signo de la carga eléctrica superficial observada.

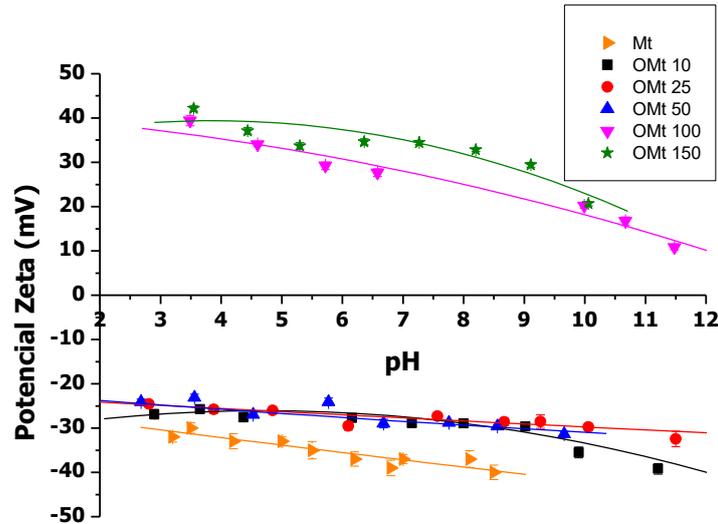


Figura 2.17. Potencial zeta de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con ODTMA en el rango de pH 2-12.

Similar comportamiento al obtenido para las Organo-Mt con ODTMA, fue observado para las muestras intercambiadas con DDAB (Fig. 2.18).

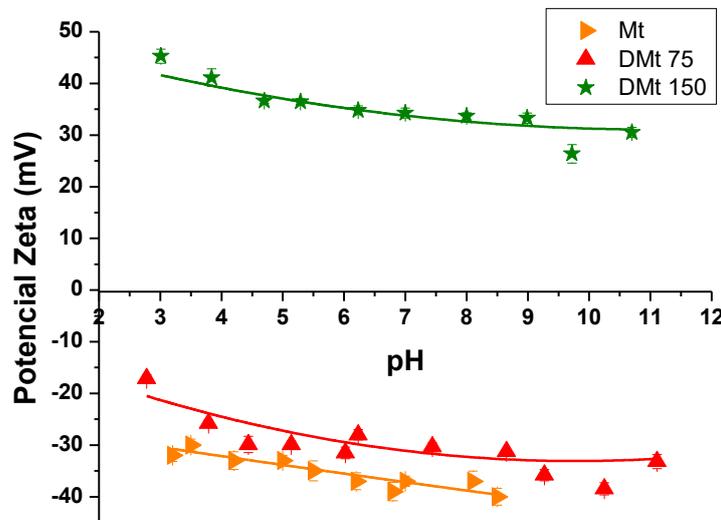


Figura 2.18. Potencial zeta de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con DDAB en el rango de pH 2-12.

En el caso del potencial zeta de las Organo-Mt intercambiadas con BTMA (Fig. 2.19), se observó que en ningún caso se invierte la carga negativa, lo cual está de acuerdo con el hecho de que no se supere la CIC de la Mt. Cabe destacar que la carga negativa fue disminuyendo a medida que se aumentó la concentración de

BTMA, probablemente debido al aumento de concentración de los dímeros cargados positivamente.

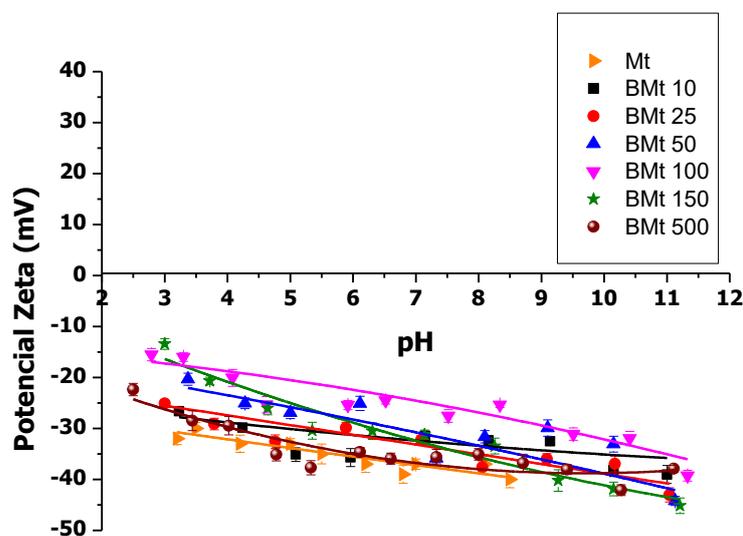


Figura 2.19. Potencial zeta de la Mt y las Organo-Mt intercambiadas con BTMA en el rango de pH 2-12.

Analizando el tamaño de los agregados medidos como diámetro aparente de partículas (D_{ap} , Tabla 2.2), se observó un aumento del D_{ap} con el incremento del contenido orgánico con todos los surfactante empleados [Bianchi et al., (2013)]. Este comportamiento, en el caso de ODTMA y DDAB, probablemente se deba a una mayor cantidad de surfactantes en la superficie con ordenamiento cabeza-cola [Praus et al., (2006)], los cuales podrían interaccionar con otras partículas formando agregados más voluminosos. En el Anexo A (Fig. A1), se muestra la coagulación en agua de Mt y diferentes Organo-Mt, respecto al tiempo, donde se evidencia la diferencia en el tiempo de coagulación de las Organo-Mt respecto a la Mt. En el caso de las muestras intercambiadas con BTMA, si bien se observó un aumento del D_{ap} con el incremento de BTMA, en las tres muestras con agregado de BTMA ≥ 100 % de la CIC, el valor real intercambiado de BTMA fue prácticamente el mismo.

2.3.5.4. Ángulo de contacto

Con el objetivo de evaluar el cambio de hidrofiliicidad/hidrofobicidad en la superficie de la Mt y las diferentes Organo-Mt intercambiadas con ODTMA y

DDAB, se realizaron medidas del ángulo de contacto (AC) de las mismas donde un AC más grande entre las gotas de agua y la superficie del sólido indica que la superficie de dicho sólido es más hidrofóbica [Sun et al., (2017)].

El AC de la Mt natural fue de $58 \pm 2^\circ$, valor que coincide con el determinado por [Schampera et al., (2016)]. El incremento del contenido orgánico en las Organo-Mt guarda una relación directa con el valor del AC obtenido, en las muestras con valores de intercambio por debajo de la CIC. Estos resultados evidenciaron el aumento de hidrofobicidad de la superficie de las Organo-Mt con el agregado de ODTMA ó de DDAB (Fig. 2.20), generando un aumento del valor de AC. En las muestras con contenidos orgánicos cercanos y mayores al 100% CIC, se observó una disminución de la hidrofobicidad superficial (disminución del AC Fig. 2.20), la cual podría deberse a una mayor cantidad de moléculas de surfactante en la superficie (adsorbidas como par iónico), tal como se evidenció con los valores positivos de potencial zeta.

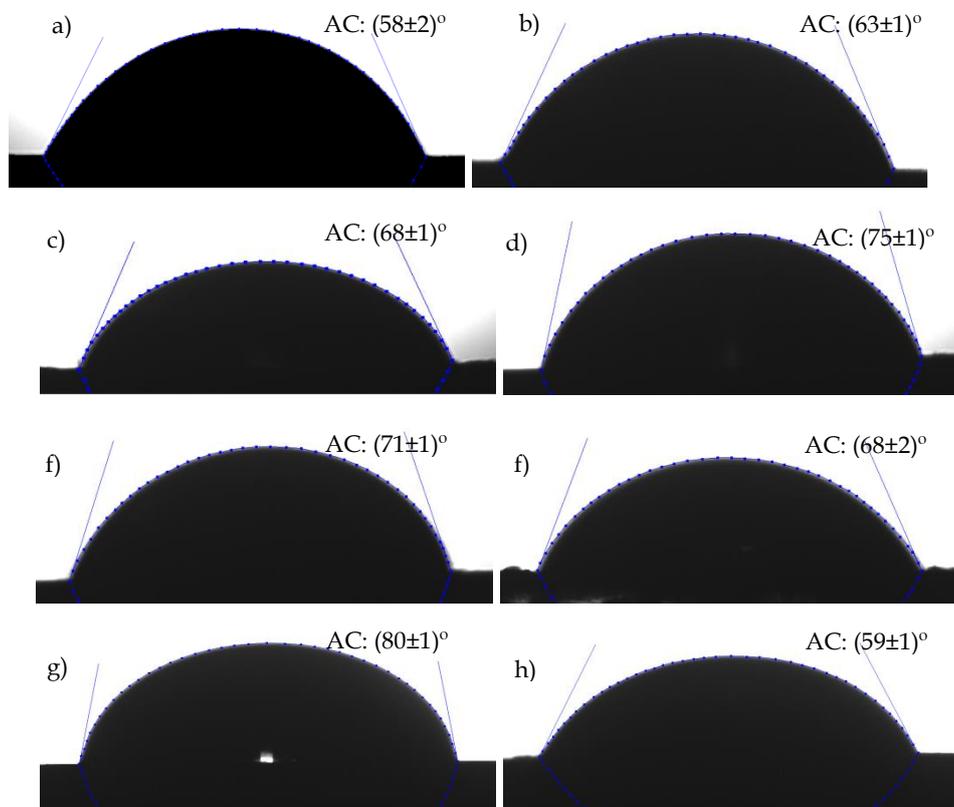


Figura 2.20. Fotos de las gotas de agua apoyadas sobre la superficie de: a) Mt; b) OMt10; c) OMt25; d) OMt50; e) OMt100; f) OMt150; g) DMt75 y h) DMt150.

Por lo tanto, se sugiere que algunas moléculas de los surfactantes podrían acomodarse con la cabeza polar en dirección contraria a la superficie (figura 2.21), brindando estas cabezas con carga positiva más accesibilidad a las moléculas de agua. [Schampera et al., (2016)].

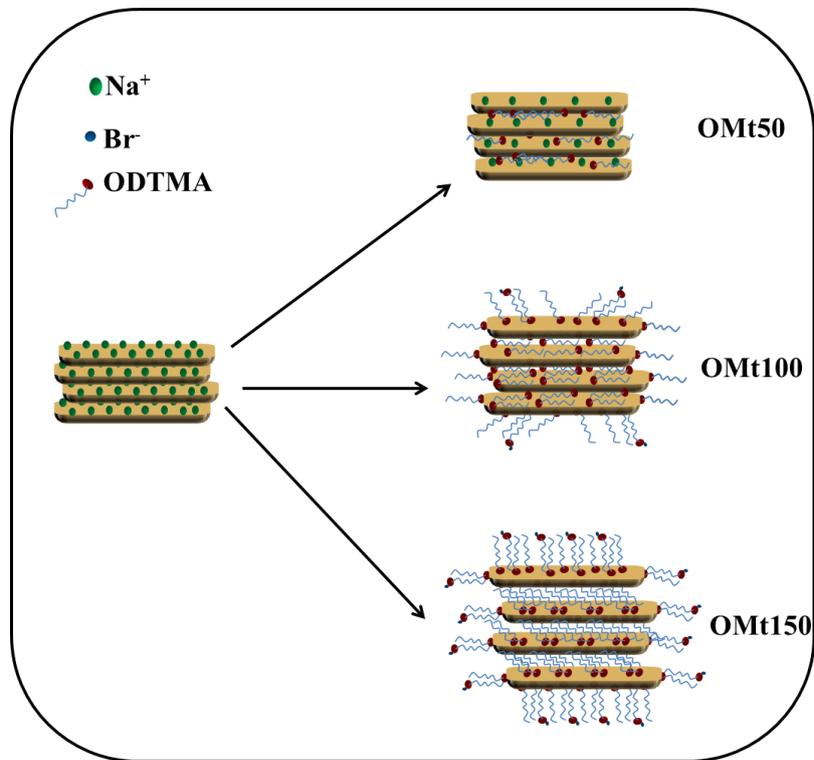


Figura 2.21. Esquema ilustrativo de los diferentes arreglos del ODTMA en las OMt.

2.3.5.5. ATD-TG

Las figuras 2.22 a 2.24 y las tablas 2.3 a 2.5 muestran los resultados obtenidos mediante el ATD-TG para las Organo-Mt intercambiadas con ODTMA, DDAB y BTMA, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, las curvas de ATD-TG fueron divididas en tres regiones: la región I (20-150°C) asociada a procesos de deshidratación del agua fisisorbida y unida a cationes interlaminares; la región II (150-550°C) donde ocurren los procesos de descomposición de compuestos orgánicos; y la región III (550-1000°C) donde, además de continuar la descomposición de compuestos orgánicos, ocurre la deshidroxilación de la Mt (pérdida del agua estructural) y cambios de fase del mineral (a espinela, cristobalita y mulita) [Xie et al., (2001)].

En el gráfico correspondiente al ATD del ODTMA puro (Fig. 2.22) se observaron varios picos endotérmicos y exotérmicos siendo el pico endotérmico a 245 °C el más importante dado que está asociado a una pérdida de masa de aproximadamente un 80% (Tabla 2.3). Estos procesos endotérmicos y exotérmicos están asociados a la descomposición térmica del ODTMA, generando una pérdida de masa total de más del 90%.

Tabla 2.3. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de Mt, OMt y ODTMA puro.

Muestra	Región I (20-150 °C)			Región II (150-550°C)			Región III (550-1000°C)			
	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	
Mt	13,6	82	91 (en)	n.c.	n.c.	n.c.	3,6	666 (d)	666 (en)	
		130	130 (en)						921 (ex)	
OMt10	9,6	85	85 (en)	4,2	280 (h)	280 (ex, h)	4,3	635 (d)	815 (ex)	
		147 (h)			330	315 (ex)			925 (ex, h)	
OMt25	6,9	75	83 (en)	6,3	291	295 (ex)	6,1	623 (d)	837 (ex)	
		120 (h)			340	328 (ex, h)			928 (ex, h)	
OMt50	5,9	60	70 (en)	9,1	302	302 (ex)	7,9	609 (d)	617 (ex)	
		100 (h)			392 (h)				840 (ex)	
		143 (h)							930 (ex)	
OMt100	4	52	58 (en)	19	250	225 (ex)	9,8	592 (d)	840 (ex)	
					324 (h)	324 (ex)			668 (h)	924 (ex, h)
OMt150	3,6	53	n.d.	20,6	253	234 (ex)	9,4	587 (d)	840 (ex)	
						281 (ex, h)			660 (h)	924 (ex)
						333 (h)				331 (ex)
ODTMA	n.c.	n.c.	n.c.	90,7	222 (h)	222 (ex)	2,6	n.d.	Varios picos	
					245	245 (ex)				

n.c.: no corresponde; n.d.: no detectado; (h): hombro; (d): deshidroxilación; (en): endotérmico; (ex): exotérmico.

El gráfico de TG de la Mt evidenció pérdida de masa en la región I correspondiente al agua fisisorbida (82-91°C) y unida a los cationes interlaminares (130°C), dando un pico endotérmico en la curva del ATD. Además, se evidenció la pérdida de masa debida a la deshidroxilación de las láminas en la región III (666°C). Estos procesos se correspondieron a picos endotérmicos en el ATD. Aparte de ellos, se observaron picos en forma de S sin pérdida de masa a temperaturas mayores correspondientes a los cambios de fase mencionados anteriormente.

En el caso de las Organo-Mt se observaron comportamientos diferentes a los observados para el ODTMA puro y la Mt. La temperatura de descomposición del ODTMA presente en las OMt ocurrió en varias etapas al igual que el ODTMA puro, pero con algunas diferencias. Se evidenció que la temperatura de descomposición obtenida del gráfico de DTG fue mayor para todas las OMt que la obtenida para el ODTMA puro (245°C), indicando la interacción entre el surfactante y la capa siloxánica de la Mt, probablemente del tipo electrostática. Además, esta temperatura disminuyó al aumentar el contenido orgánico dentro de la OMt, siendo el de la OMt100 y 150 (250-253°C) similar al del surfactante puro. Esto se asigna a que en la Mt existen dos tipos de adsorción de los compuestos orgánicos [Yariv et al., (2011)]. La adsorción (I) ocurre a concentraciones por debajo de la CIC de la Mt donde el surfactante se adsorbe mediante interacciones electrostáticas, mientras que la adsorción (II), sucede a contenidos mayores de surfactante donde algunas moléculas del mismo se unen como par iónico a la superficie. Esta última interacción es de menor energía y por ende de menor temperatura de descomposición. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por DRX, potencial zeta y AC donde se observó que a cantidades de ODTMA menores a 90% respecto a la CIC de la Mt, el surfactante se acomoda en la intercapa mediante interacciones electrostáticas y sin inversión de la carga superficial, mientras que a contenidos mayores al 90% comienza a adsorberse en la superficie, sin modificación del espacio interlaminares y con inversión de la carga superficial.

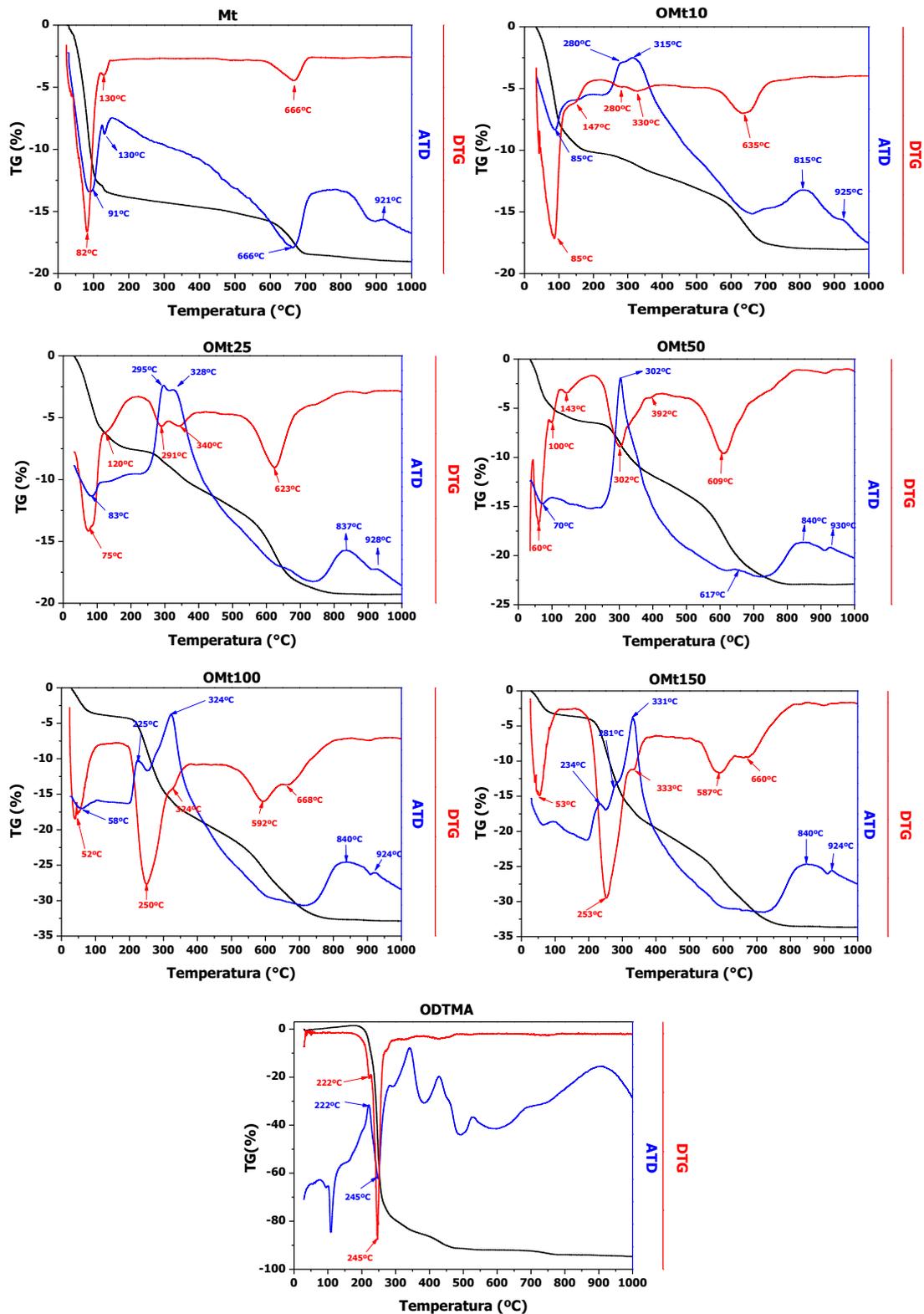


Figura 2.22. Curvas de ATD (curva azul), TG (curva negra) y DTG (curva roja) de las muestras Mt, OMTs y ODTMA puro en el rango de 20-1000 °C.

En lo que respecta a la pérdida de masa en la región I, se observó que a medida que aumenta el contenido de surfactante, disminuye el % de pérdida de

masa correspondiente al agua. Esto es consecuencia de la sustitución de los cationes interlaminares (los cuales se encuentran solvatados por moléculas de agua) por los cationes orgánicos. Similares resultados fueron obtenidos por [Xi et al., (2004)] empleando el mismo surfactante en una montmorillonita de menor CIC.

La pérdida de masa observada en la región II y III y los picos de DTG y ATD encontrados, evidencian una alta complejidad en los procesos que involucran la descomposición del surfactante dentro de la OMT. Varias reacciones térmicas ocurren en esta región provocando picos exotérmicos en el ATD y pérdida de masa por el escape de los gases generados en la combustión del surfactante. Yariv et al., (2011) identificaron tres pasos de oxidación durante el tratamiento térmico de Organo-Mt, dependiendo de la naturaleza y del contenido de la molécula orgánica. El primer paso de oxidación ocurre entre 235-380 °C, donde se oxidan los átomos de H formando moléculas de agua (que se liberan en fase gaseosa) y los átomos de C y N comienzan a oxidarse. Si la cantidad de surfactante es baja la oxidación de los átomos de H, C y N en H₂O, CO₂ y NO₂, respectivamente, puede completarse en esta etapa. Si el contenido de materia orgánica es alto, puede que el oxígeno presente no alcance para oxidar toda la materia orgánica y aparecen el segundo y tercer paso de oxidación. El segundo paso ocurre entre 300-560 °C y se debe a la oxidación de parte del carbón formado en la etapa anterior (a partir del C y N no oxidado) el cual es denominado carbón estable a bajas temperaturas y se encuentra intercalado entre las láminas de la Mt [Keidar et al., (2015); Yariv et al., (2011)]. El tercer paso de oxidación ocurre en la región III, a temperaturas superiores a 500 °C y se debe a la oxidación del carbón restante (carbón estable a altas temperaturas). Cada paso va acompañado de un pico exotérmico en la curva de ATD, pérdida de masa en la curva del TG y un pico en la curva DTG.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, en la figura 2.22 y la tabla 2.3 se observa que en las muestras que se encuentran por debajo de la CIC de la Mt, el surfactante se oxida en el primer paso de oxidación. Sin embargo, la pérdida de masa en la región III es mayor que la observada para Mt indicando que, a pesar del bajo contenido de ODTMA, parte del mismo se oxida a

temperaturas mayores a 550 °C. En las muestras OMt100 y 150 aparece un pico en el DTG a temperaturas mayores a 660 °C, asignado a la existencia de un tercer paso de oxidación, también observado por Yariv et al., (2011) y Keidar et al., (2015). El aumento del porcentaje de pérdida de masa a medida que aumenta el contenido orgánico, corrobora lo previamente indicado. Además, la disminución de la temperatura de deshidroxilación de la Mt apoya también esta idea lo cual ocurre cuando el carbón se encuentra intercalado en la Mt [Keidar et al., (2015); Yariv et al., (2011)].

Al igual que en el caso del ODTMA puro, la descomposición del DDAB es un proceso complejo que ocurre en varias etapas. Las mismas difieren cuando el surfactante se encuentra adsorbido a la Mt debido a que es necesario una mayor energía para romper la interacción existente entre el DDAB y la capa siloxánica de la Mt. Por ello es que las temperaturas de descomposición en la región II son mayores en las muestras DMt que en DDAB puro (Fig. 2.23 y Tabla 2.4).

Tabla 2.4. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de DMts y DDAB puro.

Muestra	Región I (20-150 °C)			Región II (150-550°C)			Región III (550-1000°C)			
	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	
DMt75	3,8	33	n.d.	15,8	297	312 (ex)	9,8	587 (d)	860 (ex)	
		47				337 (ex, h)		664 (h)		
DMt150	2,5	35	n.d.	30,3	261	297 (ex)	9	573 (d)	834 (ex)	
		50			428			679		927 (ex)
DDAB	n.c.	n.c.	n.c.	98,7	216	205 (ex)	1,2	n.d.	n.d.	
					245 (h)	277 (ex)				
						339 (ex)				
					474	463 (ex)				
					508 (en)					

n.c.: no corresponde; n.d.: no detectado; (h): hombro; (d): deshidroxilación; (en): endotérmico; (ex): exotérmico.

En la región I, la pérdida de masa correspondiente al agua fisisorbida es mucho menor que para la Mt (Fig. 2.22) y disminuye con el aumento del contenido orgánico, indicando nuevamente, el intercambio de los cationes inorgánicos por los orgánicos.

En la región II, varios procesos de oxidación ocurren y son similares a los detallados para el caso del ODTMA. La mayor temperatura de descomposición observada en la figura 2.23 y tabla 2.4 para DMt75 respecto a DMt150 se debe a que contenidos bajos del surfactante interactúan electrostáticamente con la capa siloxánica de la Mt, mientras que a mayor contenido de DDAB algunas moléculas del mismo se encuentran adsorbidas en la superficie formando par iónico con el contraión. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por potencial zeta donde contenidos menores de la CIC de la Mt no producen inversión de carga eléctrica superficial mientras superado el valor de CIC si se produce la inversión de carga eléctrica.

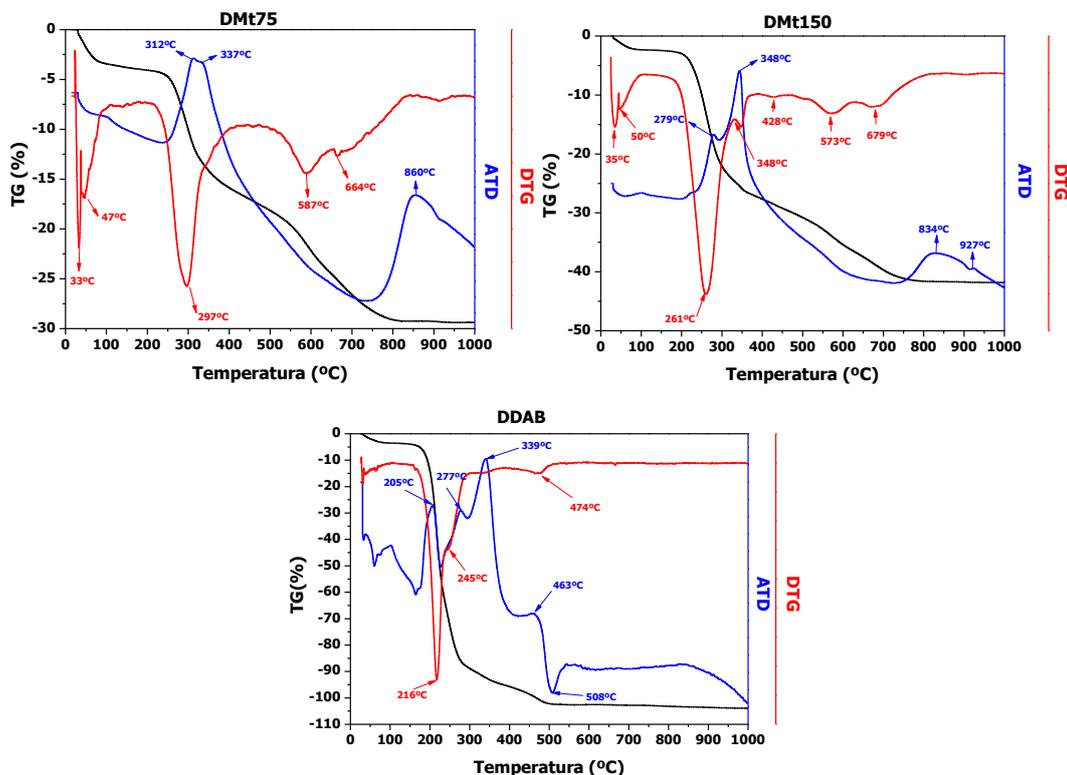


Figura 2.23. Curvas de ATD (curva azul), TG (curva negra) y DTG (curva roja) de las muestras DMts y DDAB puro en el rango de 20-1000 °C.

La existencia de diferentes etapas de oxidación del surfactante en DMt150, también fueron evidenciadas en la figura 2.23, mientras que para DMt75 prácticamente todo el DDAB se oxida a temperaturas relativamente bajas. La disminución del pico del DTG correspondiente a la deshidroxilación de la Mt con el aumento del contenido orgánico, indica la existencia de este mecanismo por los mismos motivos mencionados anteriormente.

La figura 2.24 y la tabla 2.5 muestran los resultados obtenidos del análisis térmico de las muestras de Organo-Mt intercambiadas con BTMA. Como en las muestras intercambiadas con ODTMA y DDAB, para BTMA se observó una disminución de la pérdida de masa en la región I con el aumento de contenido de BTMA, indicando un intercambio de los cationes inorgánicos por los orgánicos. Los altos porcentajes de pérdida de masa observados en las muestras con mayor contenido de BTMA se deben a que, a pesar de la cantidad inicial de BTMA incorporada, no se logró superar la CIC de la Mt y la presencia de cationes interlaminares hidratados no puede descartarse.

Tabla 2.5. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de BMts y BTMA.

Muestra	Región I (20-150 °C)			Región II (150-550°C)			Región III (550-1000°C)		
	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)
BMt10	11,8	80 146 (h)	80 (en) 150 (en)	3,1	346	341 (ex)	3,7	654 (d)	817 (ex) 925 (ex,h)
BMt25	10,9	83	83 (en)	4,2	351	351 (ex)	4,8	638 (d)	821 (ex) 927 (ex, h)
BMt50	8,22	85	85 (en)	5,9	360	360 (ex)	6,1	625 (d)	817 (ex) 925 (ex)
BMt100	6,6	59	67 (en)	8,3	297 349 406 (h)	351 (ex) 406 (ex, h)	7,1	596 (d)	832 (ex) 922 (ex)
BMt150	6,2	60	101 (en)	8,9	301 (h) 353 402 (h)	353 (ex) 402 (ex, h)	6,7	609 (d)	840 (ex) 923 (ex)
BMt500	4,1	60	65 (en)	9,7	297(h) 347 401 (h)	347 (ex) 401 (ex, h)	6,8	602 (d) 656 (h)	802 (ex) 920 (ex)
BTMA	n.c.	n.c.	n.c.	100	238	238 (en)	n.c.	n.c.	n.c.

n.c.: no corresponde; (h): hombro; (d): deshidroxilación; (en): endotérmico; (ex): exotérmico.

En la región II se observó que, para las muestras con menor contenido orgánico (BMt10, 25 y 50), prácticamente todo el BTMA se oxida en el primer paso de oxidación a temperaturas por debajo de 360 °C. Sin embargo, en todas las muestras, la temperatura de descomposición del BTMA fue mayor que para el BTMA puro. Por otro lado, para BMt150 y 500 se encontraron varios pasos de oxidación de la materia orgánica en las regiones II y III. Estos pasos de oxidación son equivalentes a los mencionados anteriormente en el análisis térmico de las OMt y podrían asignarse también a la formación de dímeros cargados positivamente, descritos anteriormente. Del mismo modo, se observó que la temperatura de deshidroxilación de la Mt fue disminuyendo con el aumento de contenido orgánico, apoyando la idea de la formación de carbón luego del primer paso de oxidación.

2.3.5.6. Espectroscopía IR

Los adsorbentes sintetizados fueron analizados mediante IR así como también la Mt natural en la figura 2.25, donde están indicadas las bandas características de las montmorillonitas correspondientes a los grupos estructurales νOH , νSiO , δAlAlOH , δAlOSi , y δSiOSi a 3632, 1040, 916, 521 y 461 cm^{-1} , respectivamente [Flores et al., (2017); Gamba et al., (2015)].

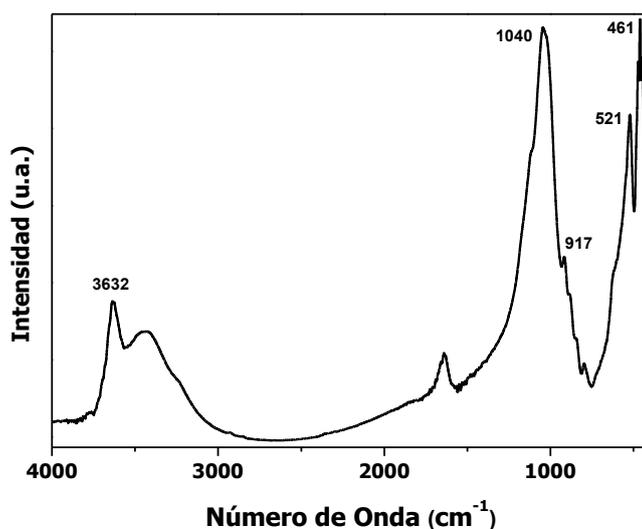


Figura 2.25. Espectro de IR de la Mt natural (4000-400 cm^{-1})

Además de las bandas correspondientes a la Mt, se observaron las correspondientes a la vibración de estiramiento del enlace C-H de los surfactantes en las muestras OMt y DMt (Fig. 2.26 A y B, respectivamente) en aproximadamente 2920 y 2850 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos $-\text{CH}_2$, respectivamente. La intensidad de estas bandas aumentó y se desplazaron a valores de onda más bajos (de 2929 a 2920 cm^{-1} y de 2856 a 2850 cm^{-1}) con el aumento de ODTMA debido a la formación de una estructura más ordenada de las cadenas alquílicas [Gamba et al., (2015)]. El mismo comportamiento fue observado para las muestras intercambiadas con DDAB, mientras que para aquellas intercambiadas con BTMA no se observaron estas bandas (figura no mostrada).

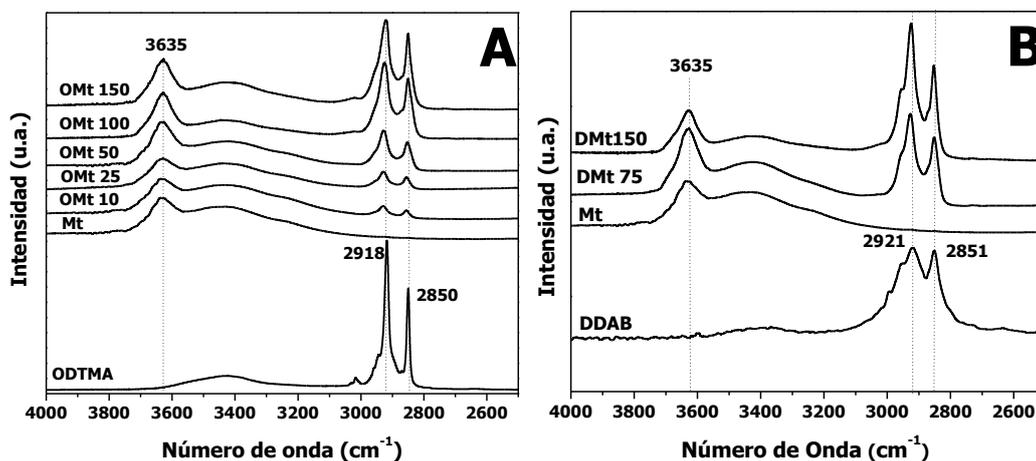


Figura 2.26. Espectros de IR en el rango de 4000-2500 cm^{-1} de A: ODTMA, Mt y OMts; y B: DDAB, Mt y DMts.

En la región desde 1750 hasta 1350 cm^{-1} (Fig. 2.27), se observó la aparición de las bandas correspondientes a los modos de flexión de los grupos alquilo ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3\text{N}$ y $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$ a 1485 y 1468 cm^{-1} , respectivamente) confirmando la intercalación de los surfactantes ODTMA y DDAB en las muestras OMt y DMt, respectivamente (Fig 2.27 A y B) [Gamba et al., (2015)]. La banda a 1644 cm^{-1} corresponde a la deformación de la molécula de agua y está presente en todas las muestras, con la respectiva disminución en la intensidad con el aumento de concentración de las respectivas aminas cuaternarias [Tong et al., (2010)].

El espectro infrarrojo de BTMA (Fig. 2.27 C) mostró las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo fenilo en 1492, 1480 y 1461 cm^{-1} , que se desplazaron hacia valores de frecuencia más bajos cuando el BTMA se intercambió en la Mt. Este comportamiento, probablemente se deba a la interacción de los electrones π del anillo de fenilo con los electrones π del oxígeno de las láminas de Mt [Majdan et al., (2009)]. La banda a 1414 cm^{-1} , asignada al modo de tijereteo del grupo α -metileno para el BTMA, permaneció constante en las muestras BMt, mientras que la banda a 1389 cm^{-1} , en el espectro de BTMA, correspondiente al modo de flexión de los grupos $-\text{CH}_3$ unidos a la cabeza de amonio [Wong et al., (1997)], se desplazó a 1378 cm^{-1} en las muestras de BMt asignado a fuertes interacciones electrostáticas entre el nitrógeno del amonio con los sitios de la superficie interna de la Mt [Majdan et al., (2009)], evidenciando el intercambio catiónico ocurrido.

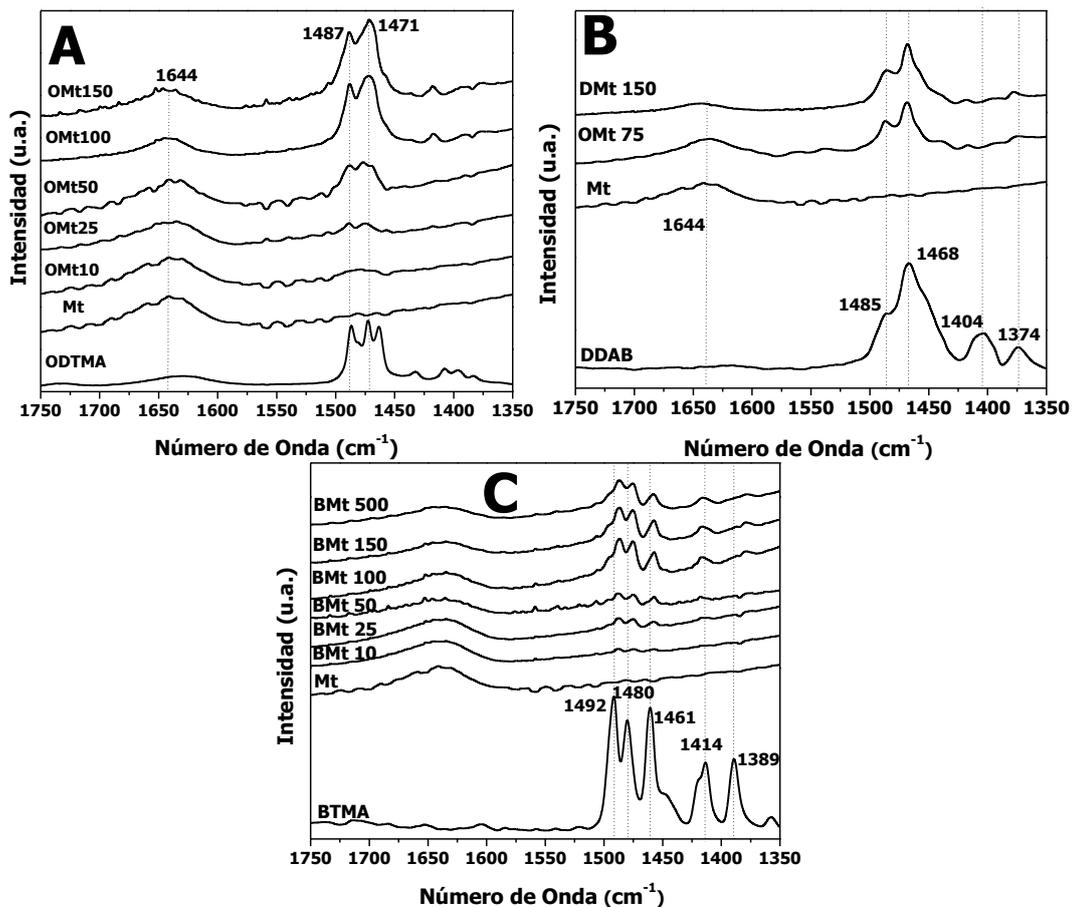


Figura 2.27. Espectros de IR en el rango de 1750-1350 cm^{-1} de A: ODTMA, Mt y OMTs; B: DDAB, Mt y DMts; y C: BTMA, Mt y BMts.

2.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se abordó la síntesis de las Organo-Mt empleadas en esta tesis, estudiando el efecto que producen variables como el tiempo de contacto, la temperatura, el efecto del solvente inicial y de lavado, el empleo de ultrasonido, y la concentración y tipo de surfactante empleada en dicha síntesis. Los productos obtenidos con las variables indicadas, fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), potencial zeta (PZ), diámetro aparente de partículas (Dap), medidas del ángulo de contacto (AC), análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG), espectroscopía IR y determinación del carbono total (TOC).

Las Organo-Mt intercambiadas con bromuro de octadeciltrimetilamonio (OMt), demostraron mediante DRX y medidas del PZ, que variables como el tiempo de contacto (2 y 6 h) y la temperatura de síntesis (40, 60 y 80°C) no afectan su síntesis. De este modo, se decidió emplear el menor tiempo de contacto y 60°C para las síntesis de posteriores Organo-Mt.

El empleo de ultrasonido de alta potencia en una suspensión de Mt previo al contacto con el surfactante, provocó una mayor delaminación de la arcilla, reflejado en un aumento del espaciado interlaminar luego del intercambio catiónico entre los cationes orgánicos y el Na⁺. Además, el empleo de un 5 % de EtOH como solvente inicial, aumentó más la inserción del surfactante en intercapa, debido a la estabilización de las láminas evitando su re apilamiento.

Se evidenció que el ODTMA, cuando está intercambiado en valores superiores al 100% de la CIC, se adsorbe en la Mt de dos maneras: por intercambio catiónico en los sitios de carga permanente y como par iónico tanto en la superficie interna como externa, mediante interacciones de Van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas del surfactante. El lavado con EtOH/H₂O (50/50) genera la remoción de este surfactante adsorbido como par iónico provocando una disminución del espacio interlaminar y en particular de la superficie externa generando en algunos casos inversión del signo (de positivo a negativo) del potencial zeta.

La exclusión de micelas en la solución de ODTMA mediante el empleo de una membrana de diálisis, provocó una adsorción del surfactante en forma de monocapa, a pesar de encontrarse a concentraciones muy superiores respecto a la CIC de la Mt. Cuando se varió la concentración de ODTMA (concentraciones similares y mayores a la CMC del surfactante), no se observaron cambios ni en la superficie interna ni externa, debido probablemente a que el surfactante se adsorbe en forma de micelas.

Ambas metodologías utilizadas para la determinación del contenido orgánico real, determinación del % de carbono total y % de pérdida de masa por TG, brindaron resultados similares para muestras con contenidos orgánicos por debajo de la CIC de la Mt, mientras que se diferenciaron cuando los contenidos orgánicos fueron superiores a la CIC. Esto fue asociado a la aproximación necesaria para el cálculo de contenido orgánico a partir del TG, debido a que la deshidroxilación de la estructura de la Mt ocurre en el mismo rango de temperaturas donde el surfactante fuertemente adsorbido se descompone.

Las diferentes cantidades de ODTMA incorporadas en las Organo-Mt provocaron diferentes arreglos de las moléculas del surfactante dentro del espacio interlaminar, los cuales fueron en monocapa para las muestras con contenidos menores o iguales al 25% (OMt 10 y 25), bicapa para contenidos del 50% (OMt 50) y pseudo-tricapa para cantidades cercanas y superiores al 100% respecto a la CIC (OMt 100 y 150). Además, a nivel superficial, contenidos menores al 50% respecto a la CIC de la Mt provocaron una leve disminución de la carga eléctrica superficial negativa mientras que contenidos cercanos y superiores a la CIC provocaron inversión de la carga a valores positivos. Estos resultados sumados a los del análisis térmico permitieron inferir que a porcentajes de intercambios inferiores al 90% respecto a la CIC, la incorporación del ODTMA se produce preferentemente en los sitios de carga permanente en la intercapa mediante intercambio catiónico con el Na^+ mientras que a contenidos superiores al 90% lo hace además, recubriendo la superficie externa mediante interacciones entre las moléculas de ODTMA previamente adsorbidas. El mismo comportamiento fue encontrado para las dos muestras intercambiadas con DDAB (DMt75 y DMt150). En el caso de las

muestras intercambiadas con BTMA, se observó que a pesar de adicionarle inicialmente un 500 % de BTMA respecto a la CIC de la Mt, no fue posible superar el 100 % de la CIC debido a que el BTMA se aloja en el espacio interlaminar con un arreglo monocapa, ubicándose el anillo bencénico de forma plana y formando dímeros cargados positivamente en bajo porcentaje.

Las medidas del ángulo de contacto permitieron inferir que la hidrofobicidad de las Organo-Mt aumenta con el contenido de surfactante hasta aproximadamente un 90 % de intercambio respecto a la CIC y luego disminuye debido a que el exceso de surfactante podría acomodarse en la superficie externa con la cabeza del amonio hacia el seno de la solución.

En los siguientes capítulos, las Organo-Mt sintetizadas en este capítulo serán estudiadas como adsorbentes de tres fungicidas empleados en la industria post-cosecha de peras y manzanas en la Patagonia Argentina.

Capítulo 3.

Adsorción de fludioxonil en montmorillonita y organo-montmorillonitas.

3.1. Introducción y objetivos específicos

Las Organo-Mt sintetizadas en el capítulo anterior, particularmente las obtenidas por intercambio catiónico con ODTMA, se estudian en este capítulo como adsorbentes de fludioxonil (FDX), un fungicida post-cosecha aplicado en el tratamiento de peras y manzanas, entre otros cultivos.

El FDX es comercializado en la actualidad por la empresa Syngenta y viene en formulados comerciales estando presente como único principio activo en el Scholar® o como mezclas con otros fungicidas en Switch® (FDX + ciprodinil), Maxim® XL (FDX + metalaxil-M), etc. El FDX es un fungicida no sistémico relativamente nuevo (su primera venta fue registrada en el año 1993 [PPDB, (2011)] y el primer artículo científico donde se lo menciona data de 1995). Pertenece a la familia de los fenilpirroles y es un derivado del antibiótico pirrolnitrina [Hilber et al., (1995)]. Actúa bloqueando la proteína quinasa, inhibiendo la germinación de esporas y el crecimiento del tubo germinativo y micelio [INTA, (2016)]. Es considerado por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (*Environmental Protection Agency*, EPA) como un fungicida de “bajo riesgo” [Colodner, (2011)] y de “clase IV-Normalmente no Ofrece Peligro” por la Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos [CIAFA, (Manual

Fitosanitario)]. Sin embargo, se ha encontrado en células representativas de las células neuronales y gliales del sistema nervioso central humano, que pequeñas dosis de FDX (junto al PRM y ciprodinil) podría reducir el ATP celular afectando el metabolismo energético [Coleman et al., (2012)]. Además, la exposición de *Rhinella arenarum* (o sapo argentino) a Maxim® XL indujo efectos graves en los embriones, expresados como subdesarrollo general, flexiones axiales, microcefalia, disociación celular, pigmentación anormal, branquias poco desarrolladas, edema marcado y cola ondulada [Svartz et al., (2016)].

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas del FDX (Fig. 3.1), de nombre IUPAC 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirrol-3-carbonitrilo, es altamente hidrofóbico cuya solubilidad en agua a 20 °C es de 1,8 mg/L. Su peso molecular es de 248,19 g/mol y se encuentra en su forma neutra en un alto rango de pH ($pK_{a1}=0$ y $pK_{a2}=14,1$, PPDB, (2011)).

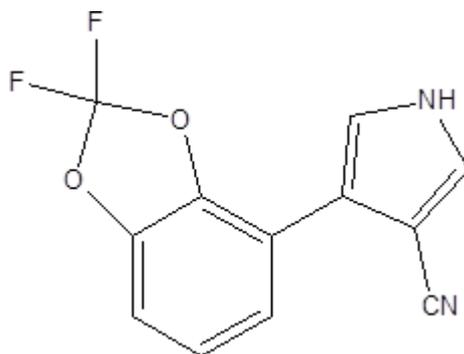


Figura 3.1. Estructura molecular del fludioxonil.

Como ya se ha mencionado, desde hace varios años, las Organo-arcillas en general y las Organo-Mt en particular, han mostrado gran capacidad de adsorción de diferentes tipos de contaminantes como pueden ser metales pesados, pesticidas, antibióticos, colorantes, etc. [Bouras et al., (2007); Brum et al., (2010); Ikhtiyarova et al., (2012); Kovacević et al., (2011); Liu et al., (2017)]. Puntualmente, en lo que se refiere a la adsorción de pesticidas altamente hidrofóbicos, se asigna a la materia orgánica presente en las arcillas naturales y en suelos como responsable del proceso de adsorción de estas moléculas hidrofóbicas [Pose-Juan et al., (2011); Rodríguez-Liébana et al., (2016)] y por ello el empleo de Organo-Mt se ha

planteado para mejorar la adsorción de fungicidas altamente hidrofóbicos respecto a los minerales naturales.

Como se analizó en el capítulo previo, las Organo-Mt presentan distintos sitios superficiales donde puede generarse la interacción con fungicidas. Estos distintos sitios superficiales, le confieren heterogeneidad a sus superficies. En particular, la cromatografía gaseosa inversa (IGC) se ha mostrado como un método poderoso y versátil para determinar la heterogeneidad de la superficie de sólidos [Bilgiç et al., (2014); Mohammadi-Jam y Waters, (2014); Saada et al., (1995); Voelkel et al., (2009)], brindando información acerca de la componente dispersiva de la energía superficial, de la nanorugosidad y el carácter ácido-base de la superficie. Contrario a la cromatografía gaseosa, en la cromatografía gaseosa inversa, se analiza la fase estacionaria y se inyectan moléculas conocidas, llamadas sondas moleculares, para obtener los cromatogramas.

Los métodos de IGC existen dependiendo de las cantidades de la sonda molecular inyectada. El primero se llama IGC a dilución infinita (ID) porque en este caso se inyectan cantidades muy bajas de sondas moleculares donde las interacciones entre ellas son insignificantes y el tiempo de retención depende únicamente de las interacciones que se producen con la fase estacionaria investigada. La IGC-ID se aplica para caracterizar las propiedades de superficies sólidas. El segundo método es IGC en concentración finita (IGC-FC) y consiste en inyectar una cantidad de sonda molecular más importante. Aquí, las relaciones de cobertura superficial alcanzadas son cercanas a la monocapa o incluso más altas y este método se aplica principalmente en cromatografía gas/sólido con el objetivo de determinar las isothermas de desorción, el área de superficie específica y medir la heterogeneidad de la superficie.

Debido a la baja solubilidad del FDX, diferentes estrategias pueden plantearse para aumentar la misma. Entre otras, el empleo de surfactantes o tensioactivos (suelen ser empleados en las formulaciones comerciales, ver capítulo 6) o de diferentes ciclodextrinas, las cuales tienen la capacidad de alojar moléculas huéspedes en su cavidad estructural (Fig. 3.2), como en el caso de los herbicidas norflurazona y bentazona [Villaverde et al., (2007); Yáñez et al., (2012)].

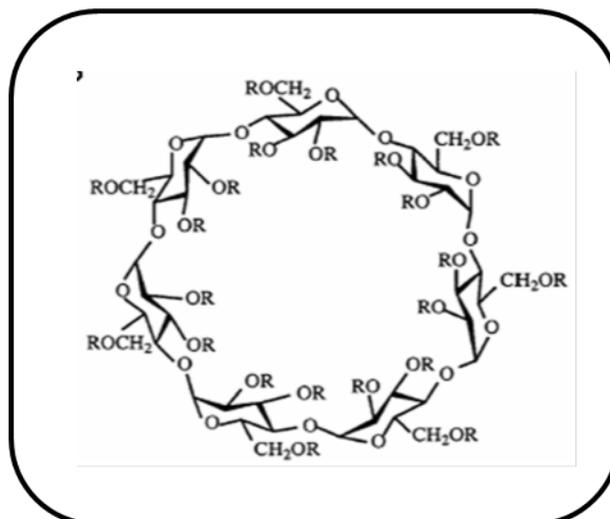


Figura 3.2. Estructura molecular de la β -ciclodextrina (CD-HP).

En particular, la capacidad de solubilización de los surfactantes depende fuertemente de la naturaleza del mismo y de la molécula a solubilizar. Diferentes autores encontraron aumentos de solubilidad de moléculas apolares mediante el empleo de surfactantes (catiónicos, aniónicos y no-iónicos). Bhat et al., (2008) encontraron que surfactantes catiónicos de igual longitud de cadena que los respectivos aniónicos y no iónicos, presentaron mayor capacidad de solubilización de eritromicina probablemente debido a su solubilización en la interface micela-agua. Galán-Jiménez et al., (2015) demostraron que la solubilización de herbicidas por surfactantes catiónicos y no iónicos puede ocurrir dentro del núcleo interno hidrofóbico de las micelas o en la interface micela-agua, dependiendo de la naturaleza del herbicida.

Los objetivos específicos de este capítulo son:

- ✓ Estudiar la adsorción de FDX en Organo-Mt intercambiadas con ODTMA.
- ✓ Caracterizar los productos de adsorción.
- ✓ Caracterizar la superficie de la Mt y OMt100 mediante IGC-ID para obtener información acerca de la energía superficial, la nanorugosidad y el carácter ácido-base de estos materiales.
- ✓ Evaluar diferentes estrategias de solubilización del FDX mediante el empleo de dos surfactantes y una ciclodextrina.

3.2. Materiales y Métodos

3.2.1. Cromatografía líquida de alta resolución

Para la cuantificación de todos los adsorbatos estudiados en esta tesis se utilizó la cromatografía líquida de alta resolución con detección en la región del ultravioleta (CLAR-UV). El equipo Shimadzu utilizado consta de 4 módulos (Fig. 3.3): A-Bomba peristáltica; B-Muestreador automático; C-Detector UV-Visible y D-Módulo comunicador.

Debido a que las condiciones de análisis dependen de la naturaleza de las moléculas a determinar, se evaluaron diferentes parámetros para la detección de los adsorbatos empleados. Los mismos fueron: la utilización de diferentes solventes en la fase móvil (agua, metanol, acetonitrilo, *buffers*) o mezclas de ellos, distintas velocidades de flujo de la fase móvil y longitudes de onda del detector, de acuerdo a lo indicado por la bibliografía respecto de la detección de cada adsorbato. Además, en algunos casos, se calcularon los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ). En cada capítulo se indicarán las condiciones particulares empleadas.



Figura 3.3. Equipo de CLAR-UV empleado.

3.2.2. Adsorción de fludioxonil (FDX)

Los estudios de adsorción de FDX fueron realizados en sistemas tipo *batch*, empleando tubos de centrífuga de polipropileno, sobre Mt y 3 Organo-Mt intercambiadas con distinta cantidad de bromuro de octadeciltrimetilamonio (OMt50, OMt100 y OMt150). Se utilizó una mezcla de metanol/H₂O (25/75) y metanol/H₂O (50/50) como solvente debido a la baja solubilidad del FDX en agua (1,8 mg/L) [PPDB, (2011)], el rango de concentraciones de FDX iniciales fue de 1 a 120 mg/L y la relación sólido/líquido fue de 1 g/L. El tiempo de contacto empleado fue de 24 horas, el cual se consideró suficiente para alcanzar el equilibrio a 25 °C [Pose-Juan et al., (2011)]. Una vez transcurrido este tiempo, se separó el sólido del sobrenadante mediante centrifugación (15000 RPM por 15 min.). Los sólidos fueron congelados, luego liofilizados y molidos con mortero de ágata para su posterior caracterización mediante DRX, potencial zeta y cromatografía gaseosa inversa (IGC). Los sobrenadantes fueron filtrados con filtros de nylon de 0,45 µm de tamaño de poro y la concentración de FDX en el equilibrio (C_e) se determinó mediante CLAR-UV empleando una $\lambda=210$ nm. Para ello se utilizó una columna C₁₈ (4,6 mm × 150 mm, 4,6 µm), como fase móvil se empleó una mezcla de acetonitrilo/agua (50/50), flujo de 1,4 mL/min y 20 µL como volumen de inyección. La cantidad de FDX adsorbido se determinó según la ecuación 3.1.

$$C_{ads} = \frac{(C_i - C_e)}{R_{s/l}} \quad \text{ec. 3.1}$$

donde C_{ads} , es la cantidad de FDX adsorbida por cada adsorbente expresado en µmol/g, C_i es la concentración inicial de FDX, C_e es la concentración de FDX en el equilibrio y $R_{s/l}$ es la relación sólido/líquido empleada.

Los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) fueron determinados. El LOD es el límite de concentración en el que se puede detectar el analito, es decir, que por debajo de este valor no es posible asegurar la presencia del mismo en la muestra analizada. Por otro lado, se denomina límite de

cuantificación (LOQ), a la mínima concentración de un determinado analito que es posible cuantificar.

Estos LOD y LOQ de los fungicidas en estudio fueron calculados empleando las ecuaciones 3.2 y 3.3, respectivamente:

$$LOD = \frac{Y_{bl} + 3.S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{ec. 3.2}$$

$$LOQ = \frac{Y_{bl} + 10.S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{ec. 3.3}$$

donde b es la pendiente de la curva de calibración, Y_{bl} es la respuesta estimada del blanco, S_{bl} es el estimado correspondiente a la desviación estándar del blanco y n es el número de medidas individuales.

Las medidas fueron realizadas por duplicado. Para el caso del FDX los LOD y LOQ obtenidos fueron 4,6 y 12,7 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

3.2.3. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción en el equilibrio proveen datos importantes que permiten inferir sitios de adsorción homogéneos u heterogéneos, tipo de recubrimiento e interacciones entre moléculas del adsorbato utilizado por los sistemas adsorbato/adsorbente, mediante el ajuste de los datos experimentales a ecuaciones matemáticas. En esta tesis se estudiaron 4 modelos matemáticos ampliamente difundidos en los procesos de adsorción líquido/sólido: Langmuir, Freundlich, Sips y Dubinin-Radushkevitch. Las isotermas de adsorción se construyeron graficando C_{ads} vs C_e . A continuación se detallan las características generales de cada modelo:

a. Langmuir

En 1918 Irving Langmuir desarrolló una ecuación para estudiar el proceso de adsorción de gases sobre superficies planas [Langmuir, (1918)]. Esta ecuación, actualmente denominada ecuación de Langmuir, ha sido aplicada también para la adsorción de un adsorbato presente en un líquido sobre una superficie sólida por numerosos autores [Altın et al., (1998); Bulut et al., (2008); Flores et al., (2017); Özcan et al., (2005)]. La ecuación de Langmuir supone que la adsorción no puede

extenderse más allá del recubrimiento con una monocapa, que todos los sitios de adsorción son equivalentes y la superficie homogénea y que no existen interacciones entre las moléculas del adsorbato. La ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$C_{ads} = \frac{Q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad \text{ec. 3.3}$$

donde C_{ads} es la cantidad adsorbida del adsorbato por parte del adsorbente ($\mu\text{mol/g}$), $Q_{m\acute{a}x}$ es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa del adsorbente ($\mu\text{mol/g}$) k_L es la constante de adsorción de Langmuir ($\text{L}/\mu\text{mol}$) y está relacionada con la energía libre de adsorción y C_e es la concentración en solución del adsorbato en el equilibrio (μM).

b. Freundlich

La isoterma de Freundlich se basa en una ecuación empírica empleada para describir la adsorción no ideal en superficies heterogéneas, así como la adsorción multicapa. Además, esta ecuación asume que existe un número infinito de sitios de reacción desocupados y no determina una máxima capacidad de adsorción. La ecuación de Freundlich viene dada por la siguiente expresión:

$$C_{ads} = k_F C_e^{1/n} \quad \text{ec. 3.4}$$

donde k_F (L/g) es la constante de adsorción de Freundlich, la cual está asociada con la afinidad del adsorbente por el adsorbato, y $1/n$ es el parámetro de heterogeneidad, un número adimensional que indica cómo varía la adsorción en función de la concentración.

c. Dubinin-Radushkevitch

La isoterma Dubinin-Radushkevitch (D-R) es más general que la isoterma de Langmuir porque no asume una superficie homogénea o un potencial de adsorción constante. La ecuación de D-R es la siguiente:

$$C_{ads} = Q_{m\acute{a}x} \cdot e^{-\beta \varepsilon^2} \quad \text{ec. 3.5}$$

donde β es una constante y está relacionada con la energía libre media de adsorción por mol de adsorbato y ε es el potencial de Polanyi, que se obtiene a partir de C_e como sigue:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{ec. 3.6}$$

donde R es la constante de los gases ($R=8,314 \text{ J/mol.K}$) y T es la temperatura (K).

A partir de β es posible calcular la energía libre media de la adsorción (E, kJ/mol) de la siguiente manera:

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad \text{ec. 3.7}$$

Este parámetro proporciona información sobre si el mecanismo de adsorción es el intercambio iónico o adsorción de tipo física. Si la magnitud de E está entre 8 y 16 kJ/mol, el proceso de adsorción sigue un mecanismo de intercambio iónico, para los valores de $E < 8 \text{ kJ/mol}$, el proceso de adsorción es de naturaleza física, mientras que para los valores de $E > 16 \text{ kJ/mol}$, la adsorción puede estar dominada por reacción química.

d. Sips

La isoterma de Sips es una forma combinada de las isotermas de Langmuir y Freundlich, deducida para predecir los sistemas de adsorción heterogéneos y salvar la limitación de la concentración de adsorbato en aumento asociada al modelo de la isoterma de Freundlich. A bajas concentraciones de adsorbato, se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, predice una capacidad de adsorción monocapa característica de la isoterma de Langmuir. Como regla general, los parámetros de la ecuación se rigen principalmente por las condiciones de funcionamiento tales como la alteración del pH, la temperatura y la concentración. La expresión de esta ecuación es la siguiente:

$$C_{ads} = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot (k_s \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (k_s \cdot C_e)^{1/n}} \quad \text{ec. 3.8}$$

donde k_s es la constante de adsorción de Sips.

3.2.4. Cromatografía gaseosa inversa en condiciones de dilución infinita (IGC-ID)

La cromatografía gaseosa inversa es utilizada para la determinación de propiedades superficiales de sólidos mediante el sondeo de la superficie con alcanos o moléculas polares de propiedades conocidas [Brendlé y Papirer,

(1997b)]. Entre las propiedades superficiales, que pueden ser obtenidas mediante esta técnica, se encuentran la componente dispersiva de la energía superficial (γ^d_s), la nanorugosidad (dada por el índice morfológico, IM) y las características ácido-base (información obtenida a partir del parámetro de interacción específica, ISP). Para evitar interacciones entre las moléculas inyectadas, suelen emplearse condiciones de dilución infinita ($< 1 \mu\text{l}$). La metodología consiste en inyectar pequeñas cantidades de moléculas de soluto (n-alcenos, alcanos cíclicos y ramificados, acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, éter, cloroformo, metilacetato y benceno) en una columna cromatográfica, conteniendo el sólido a ser investigado como fase estacionaria. Cuando estas moléculas son empujadas por el gas portador (por lo general He), exploran estadísticamente toda la superficie del sólido antes de salir de la columna. Por lo tanto, cada molécula de soluto actúa como una sonda. El flujo de moléculas que sale de la columna se detecta y registra. Al progresar dentro de la columna, las moléculas de soluto experimentan numerosos ciclos de adsorción-desorción, siendo más o menos fuertemente adsorbidos dependiendo de la intensidad de las interacciones intercambiadas con la superficie del sólido. A partir del cromatograma, se puede determinar fácilmente el tiempo medio que pasan las sondas de soluto en el estado adsorbido (tiempo de retención neto: t_N). Este tiempo es la diferencia entre el tiempo muerto (t_0 , tiempo al cual salen las moléculas del gas portador) y el tiempo de retención de las moléculas de soluto (t_R). Un largo tiempo de retención indica fuertes interacciones entre la sonda y la superficie del sólido. En la figura 3.4 se muestra un esquema del funcionamiento del cromatógrafo.

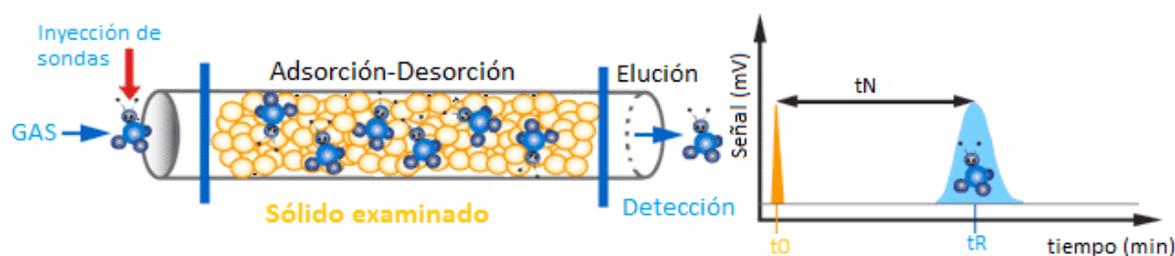


Figura 3.4. Esquema de funcionamiento de IGC-ID.

Debido a que t_N depende de la cantidad de sólido que está dentro de la columna y también del caudal del gas portador, es más conveniente calcular volúmenes específicos de retención (V_N), según la ecuación 3.9. Estos volúmenes corresponden al volumen de gas portador, a 0 °C y para un gramo de sólido, requerido para empujar el soluto fuera de la columna.

$$V_N = t_R \cdot F_C \cdot j \left(\frac{273}{T_C} \cdot W_m \right) \quad \text{ec.3.9}$$

donde F_C es la velocidad de flujo de la fase móvil (mL/min) a la temperatura de la columna, T_C es la temperatura de la columna en grados Kelvin, W_m es el peso en gramos de la fase estacionaria y j es el factor de compresibilidad dado por la ecuación 3.10:

$$j = \frac{3 \left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1 \right]} \quad \text{ec. 3.10}$$

donde P_i y P_0 son las presiones internas y externas a la columna.

El volumen específico medido para cada soluto permite el cálculo de la entalpía libre de adsorción (ΔG_a) mediante la aplicación de la siguiente ecuación [Dorris y Gray, (1980)]:

$$\Delta G_a (\text{sonda}) = -R \cdot T \cdot \ln(V_N) + C \quad \text{ec. 3.11}$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura a la cual se realiza la medida y C una constante dependiente de un estado de referencia bidimensional teórico para las moléculas adsorbidas. Para evitar el uso de este estado de referencia, Dorris y Gray, (1980) propusieron un enfoque basado en el hecho de que, para los n-alcános, el cambio de energía libre de la adsorción varía de forma lineal con el número de sus átomos de carbono. Con la ayuda de este comportamiento lineal, se determina un incremento de energía libre por el grupo metileno ($\Delta G_a(CH_2)$) que corresponde a la pendiente de la línea de n-alcános y no depende más de C .

$$\Delta G_a(CH_2) = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{(V_N + 1)}{V_N} \right) \quad \text{ec. 3.12}$$

Las sondas de n-alcános son no polares y sólo son capaces de intercambiar interacciones no específicas con la superficie (fuerzas de London). Por lo tanto, el

trabajo de adhesión de la unidad de metileno a una superficie $W_a^{CH_2}$, como lo describe Fowkes, (1964), puede escribirse (ec. 3.13):

$$W_a^{CH_2} = 2N \cdot a_{CH_2} \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2})^{1/2} \quad \text{ec. 3.13}$$

donde a_{CH_2} es el área de la unidad metileno, N es el número de Avogadro y γ_{CH_2} es la energía superficial de un sólido hecho solamente de unidades de metilenos (por ejemplo polietileno).

Dado que la adsorción y el trabajo de adhesión son reversibles, es posible aproximarlos según la ecuación 3.14:

$$\Delta G_a(CH_2) = W_a^{CH_2} \quad \text{ec. 3.14}$$

Combinando las ecuaciones 3.13 y 3.14 podemos calcular la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) como sigue:

$$\gamma_s^d = (\Delta G_a(CH_2))^2 / \gamma_{CH_2} (2N \cdot a_{CH_2})^2 \quad \text{ec. 3.15}$$

Vale la pena destacar que este planteamiento supone que las sondas de n-alcenos se adsorben de forma plana sobre la superficie y que la superficie es homogénea.

El método de determinación de la morfología superficial de los sólidos se basa en el concepto del índice topológico de las moléculas (χT) que toma en cuenta la forma de las moléculas y describe su volumen de Van der Waals [Brendlé y Papirer, (1997b)]. El índice de morfología (IM) está dado por la relación de las entalpías libres de adsorción de una molécula de alcano ramificada o cíclica ($\Delta G_a(ram)$) y las entalpías libres de adsorción de un n-alcano ($\Delta G_a(alc)$) que tienen la misma accesibilidad a la superficie del sólido.

$$IM_{\substack{\text{sonda ramificada} \\ \text{o cíclica}}} = \frac{\exp[\Delta G_a(ram)/R.T]}{\exp[\Delta G_a(alc)/R.T]} \quad \text{ec. 3.16}$$

Un valor de 1 o cercano a 1 indica que tanto alcanos ramificados (o cíclicos) como n-alcenos tienen accesibilidad equivalente a la superficie. En otros términos, podemos concluir que la superficie es plana a nivel molecular. Si IM está por debajo de 1, la superficie del sólido muestra rugosidad.

El parámetro de interacción específico (ISP) se determina utilizando los índices de topología (χT) y la línea recta de alcano de referencia [Brendlé y Papirer,

(1997a)]. Esto se logra considerando que la diferencia de cambio de energía libre de adsorción entre el punto representativo de la sonda polar (ΔG_a) y su proyección sobre la línea recta de alcanos (ΔG_a^d), corresponderá a la contribución de las interacciones específicas (ΔG_a^{SP}). Así que el ISP de una sonda se da, en kJ/mol, por la siguiente expresión (ec. 3.17):

$$ISP = \Delta G_a^{SP} = \Delta G_a - \Delta G_a^d \quad \text{ec. 3.17}$$

En la práctica, esta diferencia se determina como se muestra en la figura 3.5. Por lo tanto, se puede evaluar fácilmente la energía libre de adsorción en términos de dispersión (ΔG_a^d) y contribuciones polares (ISP). Mediante la elección apropiada de las sondas inyectadas (características ácido/base), también se pueden evaluar las propiedades ácido/base de la superficie del sólido. Las sondas comúnmente empleadas son: acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, éter, cloroformo, metilacetato y benceno.

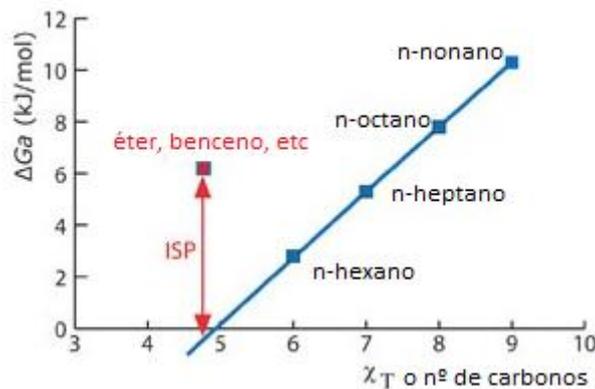


Figura 3.5. Gráfico ilustrativo para obtención práctica del parámetro ISP.

En este capítulo, las propiedades superficiales de las muestras (componente dispersiva de la energía superficial γ_s^d , nanorugosidad y las características ácido-base fueron investigadas en Adscentis por IGC-ID usando un equipo Fisons Mega HRGC 2 con detector de ionización de llama. Cada muestra fue utilizada como fase estacionaria cromatográfica, introduciéndola en una columna de acero inoxidable (Fig. 3.6). Todas las muestras fueron acondicionadas a 130 °C durante toda la noche, usando He como gas portador (12 ml/min) y las mediciones se realizaron a 110 °C aplicando un flujo de gas portador de alrededor de 20

mL/min, medido con precisión con un medidor de flujo digital (Agilent AMD 1000). En cada una de las muestras se seleccionaron varias sondas moleculares (n-alcenos de C_2 a C_{12}), alcanos ramificados y cíclicos (isooctano y ciclooctano respectivamente), moléculas polares (acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano (THF), éter, cloroformo, metilacetato y benceno) en condiciones de dilución infinita ($<1 \mu\text{l}$). Cada sonda molecular se inyectó al menos tres veces y se midió su tiempo de retención neta ($t_N \pm \Delta t_N$). A partir de estos, se calcularon los diferentes parámetros según las ecuaciones mencionadas anteriormente.

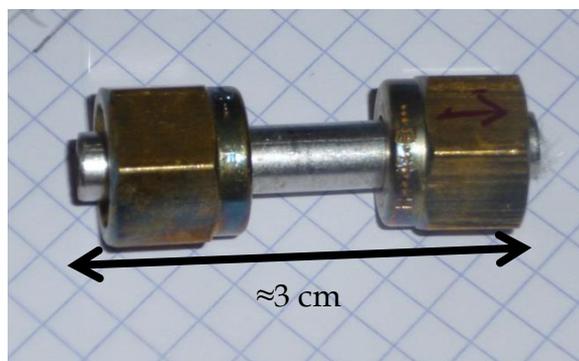


Figura 3.6. Columna cromatográfica empleada para IGC-ID. El sólido a analizar se encuentra dentro de la misma.

3.2.5. Estudio de solubilidad del FDX

Debido a la baja solubilidad del FDX en agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1,8 \text{ mg/L}$ o $0,007 \text{ mM}$), se realizaron estudios de solubilidad del mismo empleando diferentes compuestos tales como, β -ciclodextrina (CD-HP) (Fig.3.2), ODTMA y DDAB, con el objetivo de aumentar la solubilidad del fungicida.

Para realizar este estudio se utilizaron tubos de vidrio Corex (vidrio de aluminosilicato con mayor resistencia mecánica que los de borosilicato) debido a que se encontró que el FDX soluble en agua se adsorbía en las paredes de los tubos de polipropileno empleados anteriormente. Por ende, en tubos de vidrio Corex se pesó un exceso de FDX (20 mg) y se les adicionó 20 mL de una solución de CD-HP (25 mM), de ODTMA (6 mM) o de DDAB (6 mM), por triplicado para cada compuesto ($[\text{FDX}] = 1000 \text{ mg/L}$ o 4 mM). Cada uno de estos tubos se dejó agitando toda la noche a temperatura ambiente para CD-HP y DDAB, y a $40 \text{ }^\circ\text{C}$

para el caso del ODTMA. Una vez transcurrido este tiempo, se retiró la mitad del sobrenadante (se observó que parte del FDX estaba solubilizado y parte no), se agregó igual volumen de agua y se cuantificó el FDX soluble por CLAR-UV. Este procedimiento se repitió por 7 días y se graficó el diagrama de solubilidad de fases (concentración soluble de FDX frente a la concentración de cada solubilizante).

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Adsorción de fludioxonil

Como ya se ha mencionado, el FDX presenta una solubilidad muy baja en H₂O por lo que se recurrió a la estrategia de incorporar un porcentaje de metanol para lograr tener soluciones a concentraciones de aproximadamente 120 mg/L con el objetivo de hacer un estudio de adsorción a diferentes concentraciones. Si bien esta estrategia no es viable en el campo de la aplicación tecnológica debido a la toxicidad del metanol, fue utilizada con fines de comprender las interacciones adsorbato/adsorbente.

Inicialmente se comenzó trabajando con un 25% de metanol como solvente pero, si bien se pudo obtener una solución de FDX de 120 mg/L, se obtuvieron una gran dispersión de los datos de cantidad de FDX adsorbida en función de la concentración de equilibrio luego de 4 repeticiones (Fig. A2 del anexo A). Este comportamiento podría ser asignado a que las paredes del tubo de polipropileno, donde se realizaron los contactos, interaccionarían con parte del FDX soluble en H₂O, lo cual se vio reflejado en la alta dispersión de los resultados obtenidos. Además, la mayor dispersión encontrada a altas concentraciones iniciales reforzó la hipótesis de adsorción sobre las paredes del tubo de polipropileno. Para evitar este problema, en primera instancia, se decidió aumentar la concentración de metanol a 50% y las isothermas de adsorción obtenidas se muestran en la figura 3.7 con los respectivos ajustes de Langmuir, Freundlich, y Sips. A pesar de no existir en estos casos demasiada dispersión en los puntos experimentales de las isothermas, no se descarta el hecho que parte del FDX soluble en agua también

podría interactuar con las paredes de los mencionados tubos, por los que los resultados analizados en esta sección se tomaron con reservas.

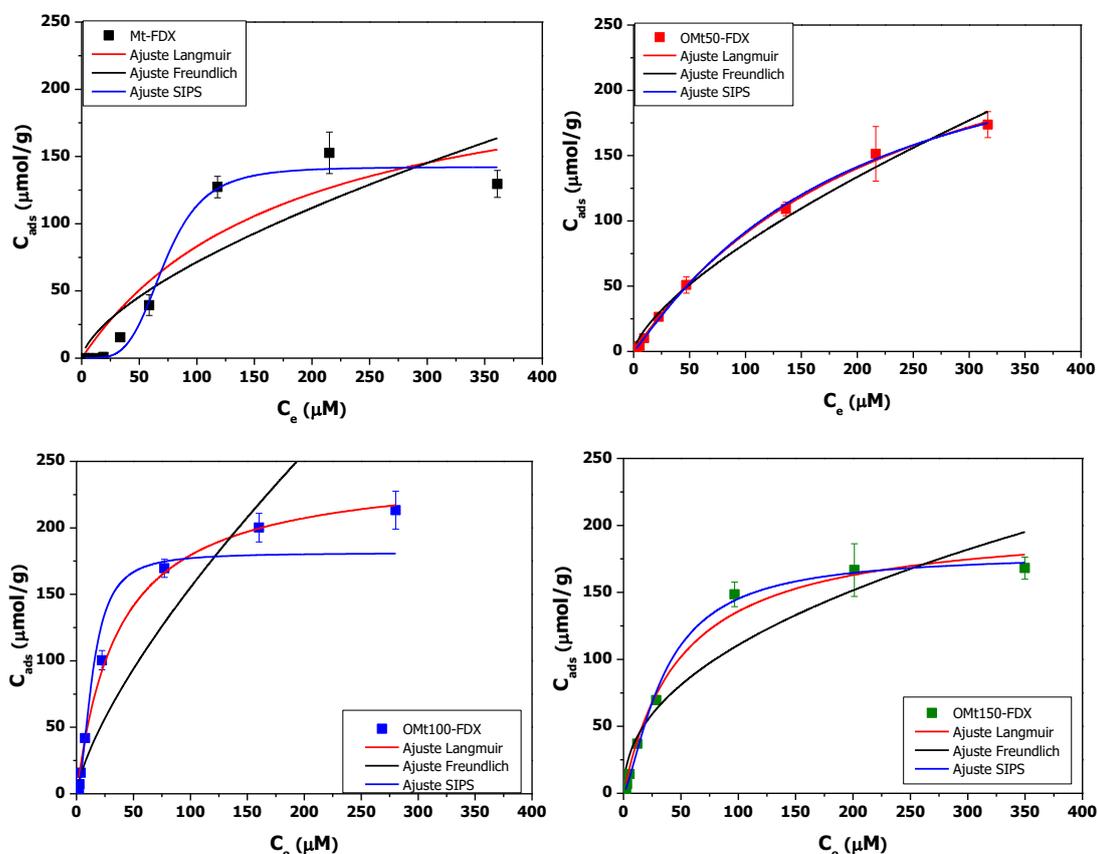


Figura 3.7. Isothermas de adsorción de FDX sobre Mt, OMt 50, 100 y 150; y sus respectivos ajustes de Langmuir, Freundlich y Sips.

Se observa que la muestra OMt 100 fue la que más adsorbió (26,4 % en el último punto de la isoterma), mientras que Mt, OMt50 y OMt150 alcanzaron porcentajes de adsorción similares: 18,9 %; 21,5 % y 20,9 %, respectivamente.

Teniendo en cuenta la forma de las isothermas, se puede asignar para Mt una isoterma del tipo S según la clasificación de Giles [Giles et al., (1974)], indicando que la adsorción es pequeña a bajas concentraciones de FDX en la solución y que la adsorción aumenta con la concentración de adsorbato. Esto pone en evidencia que las fuerzas de atracción adsorbato-adsorbato están desempeñando un papel importante en el proceso de adsorción [Hinz, (2001)]. Como se puede ver en las tablas 3.1 y 3.2 esta isoterma ajusta mejor con el modelo de Sips que con los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R, efecto que está de acuerdo con los diferentes comportamientos observados a baja o alta concentración de FDX.

Tabla 3.1. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de FDX sobre Mt y Organo-Mt.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	k _L (L/ μmol)	R ²	k _F (L/g)	1/n	R ²
Mt	232 ± 78	0,006 ± 0,004	0,8622	4 ± 3	0,6 ± 0,2	0,7874
OMt50	313 ± 17	0,0041 ± 0,0004	0,9983	3,4 ± 0,9	0,69 ± 0,05	0,9874
OMt100	246 ± 10	0,027 ± 0,004	0,9915	6 ± 2	0,7 ± 0,1	0,6706
OMt150	204 ± 10	0,020 ± 0,003	0,9873	14 ± 6	0,45 ± 0,08	0,9018

Tabla 3.2. Parámetros de Sips y D-R para la adsorción de FDX sobre Mt y Organo-Mt.

Muestra	D-R			Sips			
	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	E (KJ/mol)	R ²	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	k _s (L/ μmol)	1/n	R ²
Mt	(2 ± 1).10 ³	9,3	0,8151	142 ± 6	0,014 ± 0,001	4 ± 1	0,9841
OMt50	(2,0 ± 0,3).10 ³	9,1	0,9704	278 ± 28	0,005 ± 0,001	1,08 ± 0,07	0,9984
OMt100	(1,1 ± 0,3).10 ³	11,6	0,9413	181 ± 19	0,07 ± 0,01	1,9 ± 0,2	0,9652
OMt150	(8 ± 2).10 ²	11,5	0,9306	179 ± 6	0,028 ± 0,002	1,4 ± 0,1	0,9963

Si bien todas las Organo-Mt alcanzaron una adsorción máxima cercana a los 200 $\mu\text{mol/g}$ y pueden asignarse el tipo L según la clasificación de Giles [Giles et al., (1974)], se observaron algunas diferencias en lo que respecta a los modelos teóricos estudiados, dependiendo del contenido orgánico de cada adsorbente.

La muestra OMt 50 reveló buenos ajustes para los 4 modelos estudiados ($R^2 > 0,97$). Sin embargo, como se observa en la figura 3.7, el *plateau* de equilibrio no se alcanza, en el rango de concentraciones evaluado, y probablemente esta sea la causa de que tanto para Langmuir, D-R y Sips, OMt50 presente los mayores valores de Q_{máx}.

La muestra OMt100 presentó un buen ajuste al modelo de Langmuir, mientras que para el modelo de Freundlich el bajo valor de R² indicó que los puntos experimentales no se ajustan a este modelo, con lo cual se podría inferir que la superficie de OMt100, en donde se adsorben las moléculas de FDX, es homogénea y que dicha adsorción sucede formando una monocapa. Esta muestra presentó buenos valores de ajuste para los modelos de Langmuir, D-R y Sips.

A pesar de que el Q_{máx} obtenido a partir del modelo de Langmuir para OMt50 es mayor que los obtenidos para OMt100 y 150, el valor de k_L de estas

últimas muestras es mayor que el de OMt50, lo cual indicaría que el FDX en el rango de concentraciones estudiadas, tiene mayor afinidad por las Organo-Mt con mayor contenido orgánico.

La caracterización de los productos de adsorción, mediante análisis de los espectros de DRX, evidenció un aumento de la intercapa de 0,53 nm en la Mt-FDX respecto al indicado para la Mt deshidratada (0,96 nm), evidenciando un ingreso del FDX en el espacio interlaminar. El tamaño de la molécula de FDX, según datos de la mínima y máxima proyección de los radios de la molécula provistos por ChemAxon Ltd. a través del software disponible en www.chemicalize.com, es de 0,49-0,54 nm, lo cual corrobora la posibilidad de ingreso en al intercapa. En las Organo-Mt la adsorción de FDX generó un pequeño aumento de la intercapa de 0,18 nm con el menor contenido orgánico (OMt50), 0,05 nm para OMt100 y ningún cambio fue observado para OMt150 (Fig. 3.8). Esto indicaría que cuando el espacio interlaminar está densamente ocupado por el surfactante, el FDX tiene impedido su ingreso o éste está apantallado por el ensanchamiento que produce el ODTMA (mínima y máxima proyección del radio 0,4-1,4 nm)⁶.

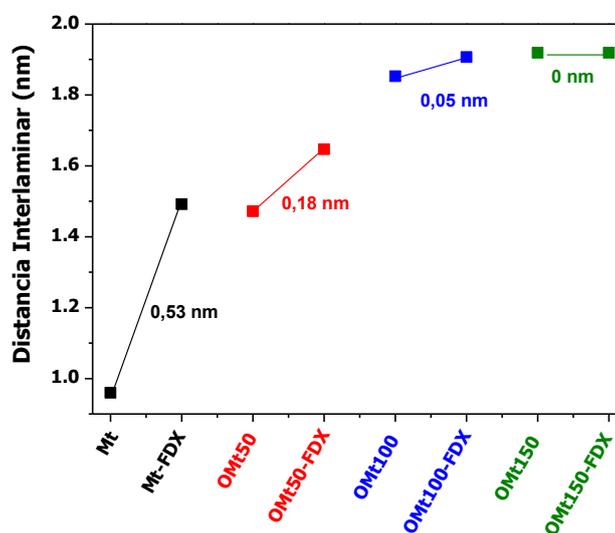


Figura 3.8. Variación de la distancia interlaminar de Mt, OMt50, OMt100 y OMt150 con la adsorción de FDX.

La curva de potencial zeta (Fig. 3.9) de la muestra de Mt con FDX adsorbido evidenció, en todo el rango de pH (2-12), una pequeña disminución de la carga

⁶ Datos obtenidos del software disponible en www.chemicalize.com de ChemAxon Ltd.

eléctrica superficial negativa de la Mt (aprox. 10 mV), mientras que no se observaron variaciones significativas con la adsorción de FDX sobre las muestras OMt50 y OMt150 respecto a las mismas muestras sin fungicida adsorbido.

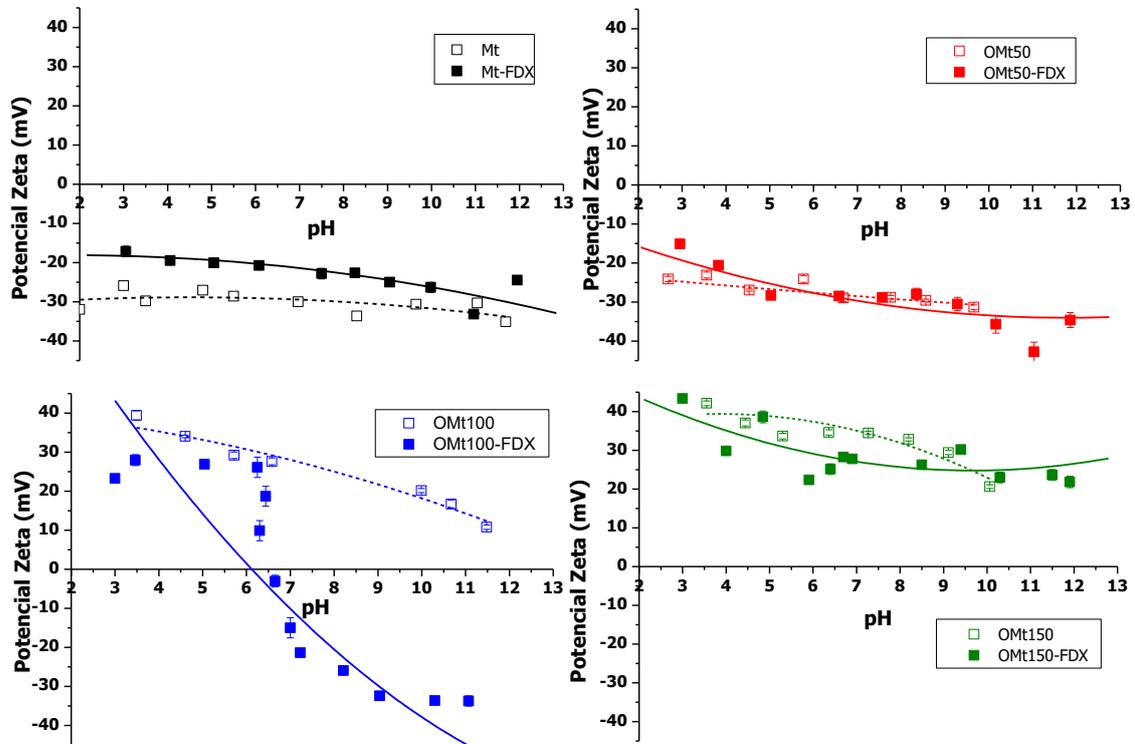


Figura 3.9. Curvas de potencial zeta vs pH de las muestras Mt, OMt50, OMt100 y OMt150 antes y después de la adsorción de FDX.

En particular, para la muestra OMt100 se evidenció una disminución de la carga superficial eléctrica con la adsorción de FDX, con un punto isoeléctrico a $\text{pH}=6,5$. Esta variación del signo de la carga eléctrica superficial con el pH y respecto a la muestra sin FDX, podría deberse a la adsorción del fungicida y/o a la presencia de metanol en el medio, el cual puede remover las moléculas de surfactante débilmente unidas a la Mt [Elban et al., (2012)]. Para confirmar estas hipótesis, se realizó un blanco (OMt100B) re-suspendiendo la muestra OMt100 en una mezcla de H_2O /metanol (50/50) y luego recuperando el sólido mediante el mismo procedimiento realizado en las adsorciones. La figura 3.10 muestra la curva de potencial zeta de la muestra OMt100B.

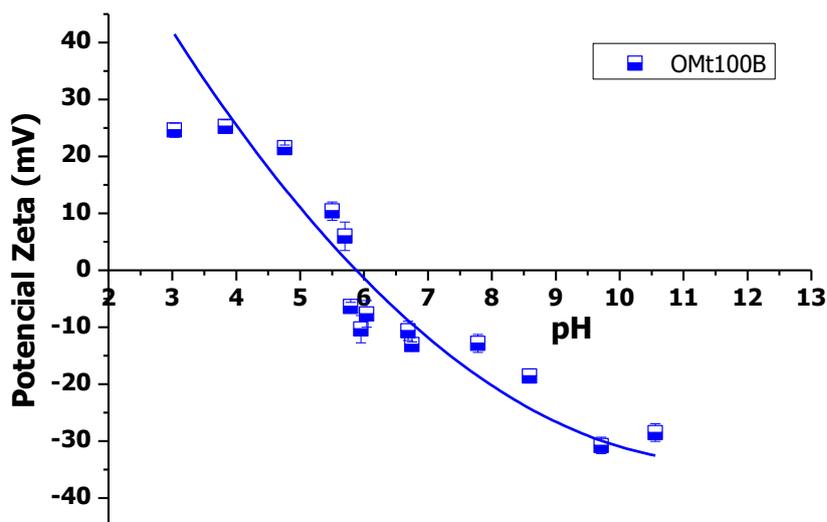


Figura 3.10. Curva de potencial zeta vs pH de OMt100B.

La coincidencia en la variación encontrada del signo de la carga eléctrica, con el pH, evidenció que la presencia de metanol en la solución removió parte del surfactante débilmente adsorbido en la superficie externa de esta muestra (Fig. 3.10). Sin embargo, la adsorción de FDX en la muestra OMt100-FDX produjo un aumento en el IEP del borde desde pH = 5,7 a 6,5 (Fig. 3.9 y 3.10). Este comportamiento podría indicar que el FDX fue adsorbido en los bordes de la OMt100 (cargas variables) por partición de la fase orgánica.

3.3.2. Cromatografía gaseosa inversa

Se realizó cromatografía gaseosa inversa (IGC) a dilución infinita (ID) en las muestras OMt100B y OMt100-FDX, para seguir la evolución del valor de la componente dispersiva de la energía superficial (γ_s^d) y se comparó con MtB y Mt-FDX. El valor de γ_s^d se determinó a partir de la pendiente de la recta obtenida del gráfico del ΔG_a del n-alcano frente a su número de átomos de carbono. La figura 3.11 muestra las líneas rectas de n-alcano obtenidas en las cuatro muestras. Es digno de notar que las rectas correspondientes a las muestras MtB y Mt-FDX tienen lugar por encima de las muestras de OMt100B y OMt100-FDX.

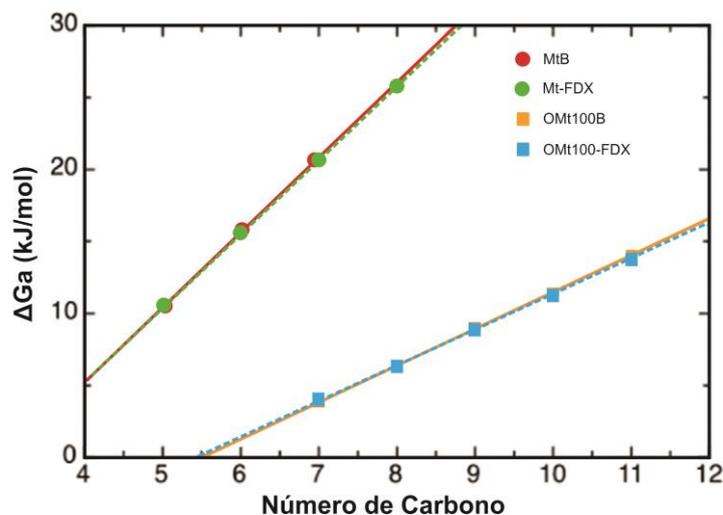


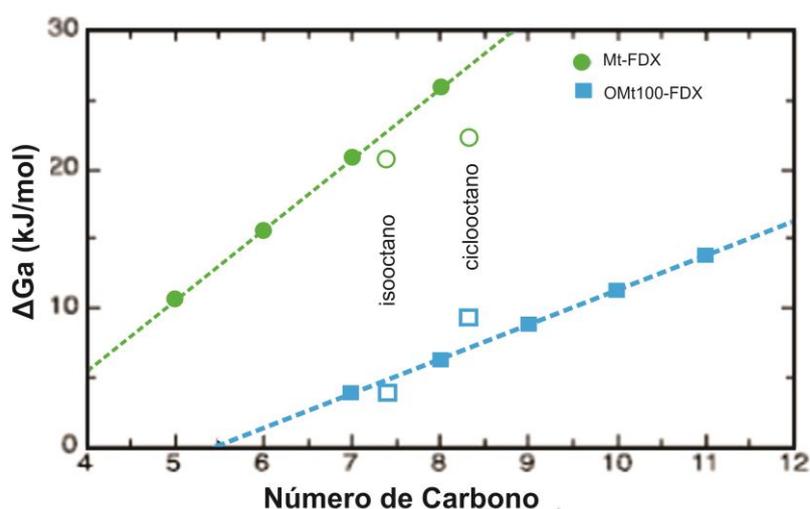
Figura 3.11. Líneas rectas de n-alcános obtenidas a 25 °C para las muestras MtB, Mt-FDX, OMt100B y OMt100-FDX.

Los valores de las pendientes de las líneas rectas, $\Delta G_a(\text{CH}_2)$, y los correspondientes valores de γ_s^d son mostrados en la tabla 3.3. Los resultados indicaron que el tratamiento orgánico de Mt redujo significativamente los valores de energía superficial ($\gamma_s^d \approx 170 \text{ mJ/m}^2$ para MtB y $\approx 41 \text{ mJ/m}^2$ para OMt100B), mientras que la adsorción de FDX no parece influir en la medida de la energía superficial de las muestras. La disminución del valor de γ_s^d después del tratamiento con moléculas orgánicas es debida a las largas cadenas alquílicas del ODTMA, las cuales, se encuentran en gran cantidad en la superficie, tal como se evidenció también mediante el potencial zeta. Bilgiç et al., (2014) encontraron resultados similares en arcillas modificadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio e informaron que la γ_s^d es mayor a menores contenidos orgánicos, lo cual indicaría que los sitios energéticos de la Mt se van ocupando con las moléculas orgánicas. Además, según datos de la literatura, la γ_s^d no depende del catión orgánico empleado y que la baja energía superficial conduce a fuerzas más débiles entre las capas, lo que puede facilitar la exfoliación de las láminas [Kádár et al., (2006); Picard et al., (2007)].

Tabla 3.3. Resultados de la pendiente de las líneas rectas de n-alcenos ($\Delta G_a(\text{CH}_2)$) y las correspondientes γ_s^d determinado a 25 °C para las muestras indicadas.

Muestra	$\Delta G_a(\text{CH}_2)$	$\gamma_s^d[\text{mJ}/\text{m}^2]$	R^2
MtB	$5,19 \pm 0,01$	$169,9 \pm 6,9$	1,0000
Mt-FDX	$5,09 \pm 0,06$	$163,2 \pm 9,7$	0,9997
OMt100B	$2,55 \pm 0,01$	$41,2 \pm 1,9$	0,9999
OMt100-FDX	$2,47 \pm 0,02$	$38,5 \pm 1,9$	0,9999

La determinación de la nanorugosidad, se logró comparando el comportamiento de las sondas de n-alcenos con las sondas de estos compuestos cíclicos y ramificados. Dos sondas fueron inyectadas para este propósito: ciclooctano e isoctano. El comportamiento de los alcanos lineales, cíclico y ramificado son mostrados en la figura 3.12 para las muestras Mt-FDX y OMt100-FDX. El ΔG_a del alcano ramificado (isoctano) estuvo por debajo de la línea recta de referencia de n-alcenos para las muestras Mt-FDX y OMt100-FDX. Por el contrario, la sonda cíclica (ciclooctano) estuvo por debajo en Mt-FDX y por encima de la línea recta en OMt100-FDX. Esto indica que se produjeron efectos de disolución para la muestra OMt100-FDX, es decir, el tratamiento con ODTMA enmascaró la nanorugosidad de la superficie inicial y fue suficientemente densa para conducir a efectos de solubilidad de la sonda con las cadenas de C_{18} presentes en el ODTMA.

**Figura 3.12.** Comportamiento de las sondas de ciclooctano e isoctano frente a los n-alcenos para las muestras Mt-FDX y OMt100-FDX.

El valor del índice de morfología (IM) es una descripción de la importancia de los efectos de exclusión de tamaño, es decir, de nanorugosidad superficial, o de efectos de disolución. Los valores del índice de morfología (IM) medidos para las cuatro muestras se muestran en la tabla 3.4. Un valor IM de 1 corresponde a un efecto de exclusión de tamaño cero, es decir superficies planas a escala molecular. Los valores de IM más bajos (para todas las sondas) indican efectos de exclusión de tamaño más fuertes (es decir, nanorugosidad). Los valores obtenidos para las muestras MtB y Mt-FDX fueron similares, independientemente de la sonda, observándose la misma tendencia para las muestras OMt100B y OMt100-FDX. Para ambas sondas empleadas (isooctano y ciclooctano), los valores de IM fueron inferiores a 1 en las muestras MtB y Mt-FDX, lo que significa que hay nanorugosidad superficial. Los valores de IM medidos fueron inferiores a 1 en el caso del isooctano pero estuvieron por encima de 1 para el ciclooctano en las muestras OMt100B y OMt100-FDX. Esto indica que la solubilidad de la sonda ocurrió (la sonda penetra en el volumen), indicando que no sólo se producen interacciones sonda-superficie, sino también interacciones sonda-*bulk*. Físicamente, un valor IM de 1,99 determinado para ciclooctano en la muestra OMt100B indicó que el tiempo de retención medido para esta sonda fue 199% del tiempo de retención esperado, asumiendo una idéntica accesibilidad a la superficie al igual que para los n-alcános. Se puede concluir que el tratamiento orgánico realizado en OMt100B condujo tanto a una disminución de la energía superficial como de la nanorugosidad y que la adsorción de FDX no tuvo efecto significativo. Esto podría deberse a la baja cantidad adsorbida.

Tabla 3.4. Resultados del índice IM de nanorugosidad determinado a 25 °C para las muestras MtB y OMt100B antes y después de la adsorción de FDX.

Muestra	IM (isooctano)	IM (ciclooctano)
MtB	0,53 ± 0,02	0,20 ± 0,01
Mt-FDX	0,56 ± 0,02	0,20 ± 0,01
OMt100B	0,76 ± 0,03	1,99 ± 0,09
OMt100-FDX	0,77 ± 0,05	2,02 ± 0,08

La información sobre el carácter ácido-base se obtuvo utilizando una serie de sondas polares. Al igual que para los índices de morfología, los parámetros de interacción específicos (ISP) se determinaron con referencia a la línea recta de n-alcano. Esto se logró considerando que la diferencia de cambio de energía libre de adsorción entre el punto representativo de la sonda polar (ΔG_a) y su proyección sobre la línea recta de alcanos (ΔG_a^d), corresponde a la contribución de las interacciones específicas (ΔG_a^{SP}). Las mediciones que involucran las sondas polares también se realizaron a 25 °C. La figura 3.13 ilustra el comportamiento de las sondas polares para las muestras Mt-FDX y OMt100-FDX. Esta figura indica también el método de determinación del valor del parámetro de interacción específico ($ISP = \Delta G_a^{SP}$) en el caso de la acetona.

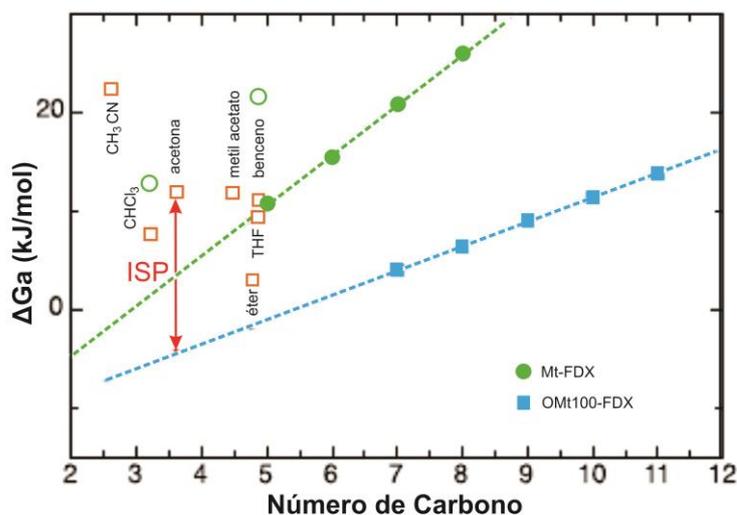


Figura 3.13. Líneas rectas de las sondas de n-alcanos y moléculas polares usadas para la determinación de valores de ISP para las muestras Mt-FDX y OMt100-FDX.

Los valores de interacción específica (ISP) (kJ/mol) se muestran en la tabla 3.5.

Sólo las sondas más ácidas (CHCl_3 y benceno) eluyeron en las muestras MtB y Mt-FDX mientras que las sondas básicas y anfóteras no eluyeron. Esto indica que la superficie de MtB presenta una acidez superficial fuerte (acidez de Lewis). Esta acidez de las esmectitas proviene de dos fuentes: i) de la disociación de las moléculas de agua que se encuentran coordinando los cationes

interlaminares y ii) de los sitios específicos en los bordes donde la formación de grupos OH, conducen a sitios ácidos de Brønsted tales como Si-OH y también los Al^{3+} y Mg^{2+} coordinados en los bordes, se comportan como sitios ácidos de Lewis [Komadel y Madejová, (2006)]. Por el contrario, todas las sondas eluyeron en las muestras OMt100B y OMt100-FDX, lo que significa que el tratamiento orgánico protege la acidez superficial de la Mt.

Tabla 3.5. Resultados de la determinación de los parámetros de interacción específica (ISP [kJ/mol]) a 25 °C.

Sonda \ Muestra	MtB	Mt-FDX	OMt100B	OMt100-FDX
Acetonitrilo	No eluyó	No eluyó	31,2 ± 0,4	29,3 ± 0,3
Acetona	No eluyó	No eluyó	17,4 ± 0,2	16,4 ± 0,2
THF	No eluyó	No eluyó	11,3 ± 0,2	10,8 ± 0,1
Éter	No eluyó	No eluyó	4,0 ± 2,3	4,6 ± 1,7
Cloroformo	11,9 ± 0,1	11,3 ± 0,3	13,8 ± 0,2	13,0 ± 0,2
Metil acetato	No eluyó	No eluyó	14,8 ± 0,2	14,1 ± 0,2
Benceno	11,6 ± 0,2	11,7 ± 0,3	12,7 ± 0,1	12,3 ± 0,1

3.3.3. Estudio de solubilidad de fludioxonil

En la sección 3.3.1 se empleó metanol para aumentar la solubilidad del FDX, el cual, debido a su toxicidad, no lo plantea como un solvente adecuado para su empleo tecnológico. Por ello, se estudió la solubilidad de FDX en dos surfactantes catiónicos (DDAB y ODTMA) y una β -ciclodextrina (CD-HP). Además, se emplearon tubos de vidrio Corex, donde se corroboró que el FDX no se adsorbe en sus paredes (experiencia no mostrada en esta tesis). El empleo de tubos de vidrio Corex, no permitió centrifugar a más de 6000 RPM en la etapa de separación de las fases sólida y líquida, por lo que se reemplazó este procedimiento por la filtración con filtros de membrana de 0,45 μm , previa cuantificación por CLAR-UV para no dañar el equipo de cromatografía.

La modificación del procedimiento de separación de fases, generó la necesidad de estudiar la retención de FDX en diferentes tipos de filtros [Rodríguez-Liévana et al., (2016)] (nylon y fibra de vidrio), evaluando dos concentraciones diferentes de FDX soluble en DDAB (0,1 y 1 mM) y diferentes volúmenes filtrados (1, 2, 3 y 4 mL). Los resultados se muestran en la tabla A1 del

anexo donde se evidenció que ningún filtro de membrana logró su saturación ya que prácticamente en todos los casos el FDX queda retenido en los filtros. Este inconveniente generó que la separación, solo se realizara a través del centrifugado sin filtrado de las muestras, con los riesgos de obstrucción de la columna cromatográfica⁷.

En la figura 3.14 se observa el diagrama de solubilidad de fases de FDX en presencia de CD-HP, DDAB y ODTMA. La solubilidad de FDX con los tres solubilizantes estudiados aumentó respecto a la solubilidad en agua y fue de aproximadamente 137, 74 y 12 veces mayor, para el DDAB, ODTMA y CD-HP, respectivamente.

Cabe destacar que el DDAB al tener una doble cadena hidrocarbonada larga, a diferencia del ODTMA, forma vesículas en solución y no micelas, cuando se encuentra por encima de la concentración vesicular crítica (CVC). La mayor tendencia a agregarse de las vesículas, reduce enormemente su CVC comparado con la CMC de un surfactante análogo pero de una sola cadena hidrocarbonada larga.

La efectividad de las micelas-vesículas de un surfactante en la solubilización de una sustancia puede ser evaluada mediante la relación molar de solubilización (R_{MS}) y el coeficiente de partición micela-vesícula/agua (K_{MS}) [Bhat et al., (2008); Galán-Jiménez et al., (2015)]. R_{MS} es obtenido a partir de la pendiente del diagrama de solubilidad y es definida como la relación entre los moles de soluto (FDX en este caso) solubilizados y los moles de surfactante presentes como micelas-vesículas. Los valores obtenidos de R_{MS} fueron de 0,17 y 0,09 para DDAB y ODTMA, respectivamente, indicando que la mayor solubilización del FDX observada con DDAB se debe a la mayor presencia de vesículas en esta solución que de micelas en la de ODTMA, tal indican las CVC y CMC de cada surfactante.

⁷ El problema radica en que para la técnica CLAR, es necesario utilizar soluciones “grado HPLC” las cuales presentan partículas de tamaño inferior a los 0,45 μm . Por ello, tanto las fases móviles como las muestras deben filtrarse previamente a su inyección en el equipo con filtros de membrana de tamaño de poros inferior a los 0,45 μm . Una alternativa a esto es un proceso previo de ultra centrifugación, el cual debe ser superior a las 12000 rpm.

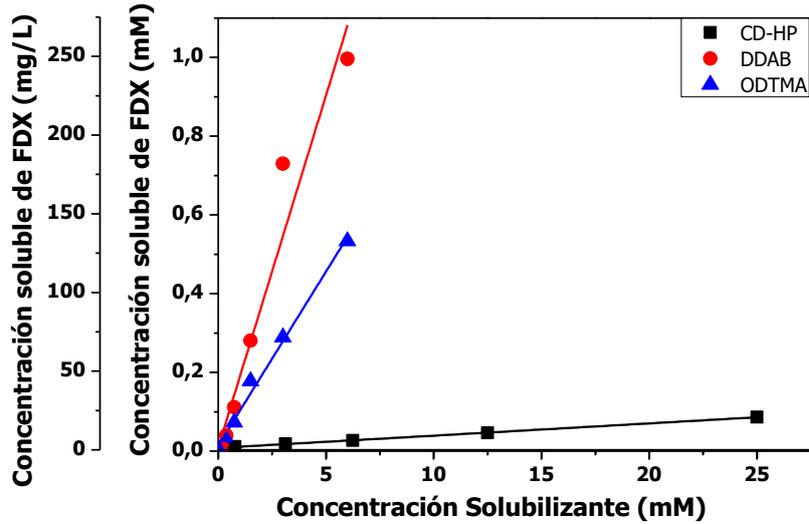


Figura 3.14. Diagrama de solubilidad de FDX expresado en mg/L y mM en presencia de CD-HP, DDAB y ODTMA.

El K_{MC} representa la distribución de soluto entre las micelas o vesículas del surfactante y la fase acuosa, y viene dado por la siguiente expresión:

$$K_{MC} = \frac{X_M}{X_A} \quad \text{ec. 3.18}$$

donde X_M es la fracción molar del soluto en la fase micelar/vesicular y X_A es la fracción molar del soluto presente en la fase acuosa. X_M puede ser escrito en función de R_{MS} de la siguiente manera:

$$X_M = \frac{R_{MS}}{R_{MS}+1} \quad \text{ec. 3.19}$$

y X_A puede obtenerse según la ecuación 3.20:

$$X_A = S_{CMC} \cdot V_m \quad \text{ec. 3.20}$$

donde S_{CMC} (o S_{CVC}) es la concentración de soluto soluble a la CMC (o CVC) y V_m es el volumen molar del agua.

Debido a los altos valores de K_{MC} suele ser más común presentar los valores en $\log K_{MC}$, los cuales fueron 5,83 y 5,18 para DDAB y ODTMA respectivamente, mostrando la misma tendencia observada con el R_{MC} .

Estos resultados indican que el aumento de solubilidad de FDX por parte de los surfactantes está dado por la formación de micelas o vesículas y que FDX podría estar interaccionando con las mismas probablemente a través de interacciones del tipo hidrofóbicas.

3.3.4. Adsorción de FDX soluble en DDAB

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior, se decidió emplear DDAB como agente solubilizante para el estudio de las isotermas de adsorción de FDX sobre las muestras Mt, OMt50 y DMt150. Con el objetivo de encontrar el máximo porcentaje de adsorción de FDX se varió la concentración de DDAB (2, 4 y 6 mM) como agente solubilizante, manteniendo constante la concentración de FDX (70 mg/L o 0,28 mM) y la relación sólido/solución de Mt y OMt50 (1g/L). La figura 3.15 evidenció que el empleo de concentración de DDAB de 2 mM generó los mayores porcentajes de adsorción.

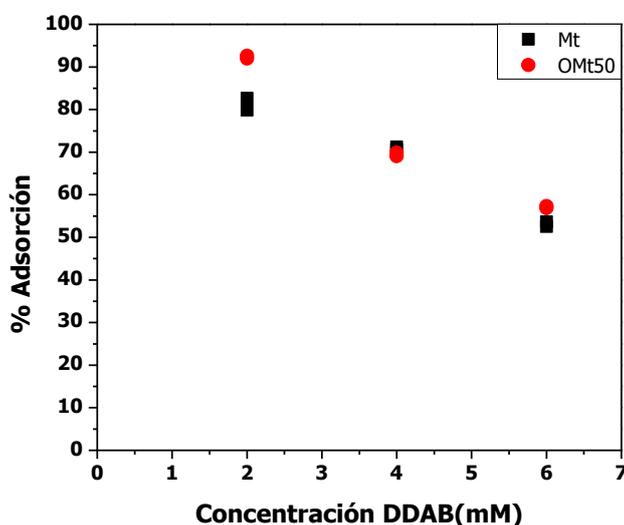


Figura 3.15. Porcentaje de adsorción de FDX sobre Mt y OMt50 frente a la concentración de DDAB.

Debido a la tendencia lineal observada (menor concentración de DDAB como agente solubilizante mayor adsorción de FDX) se empleó una concentración de DDAB de 1,5 mM para estudiar la adsorción de FDX en el rango de 1-70 mg/L sobre las muestras Mt, OMt50 y DMt150 (1 g/L) (Fig. 3.16).

Se encontró una alta adsorción de FDX con los 3 adsorbentes evaluados, siendo la muestra OMt50 la de mayor adsorción en el rango estudiado. No se alcanzó el equilibrio con ningún adsorbente, debido a la limitación de la solubilidad del FDX para aumentar su concentración.

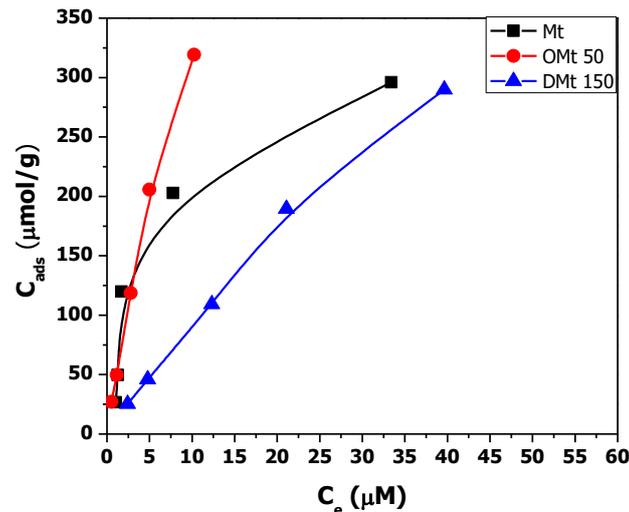


Figura 3.16. Isotermas de adsorción de FDX soluble en DDAB 1,5 mM sobre Mt, OMt50 y DMt150.

Comparando las isotermas obtenidas con las muestras Mt y DMt150, se observa que llegan aproximadamente a un mismo valor máximo de adsorción, mientras que a concentraciones bajas de FDX la adsorción es mayor para la muestra Mt que para la muestra DMt150. Esto puede deberse a que al comienzo de la adsorción las vesículas de DDAB que contienen al FDX ingresan en la intercapa de la Mt con mayor facilidad que para la muestra DMt 150.

Las muestras post-adsorción de FDX fueron caracterizadas mediante medidas del potencial zeta (Fig. 3.17), en donde se observó que la carga eléctrica superficial invirtió su signo de negativo a positivo en todo el rango de pH para las muestras Mt y OMt50, originado por la presencia de DDAB en el medio permitiendo su adsorción, similarmente a lo obtenido para las DMt con intercambio > 100% de la CIC (Fig. 2.18). La muestra DMt150, no varió su curva de potencial zeta con la adsorción de FDX, debido a que su superficie externa tiene el recubrimiento de DDAB.

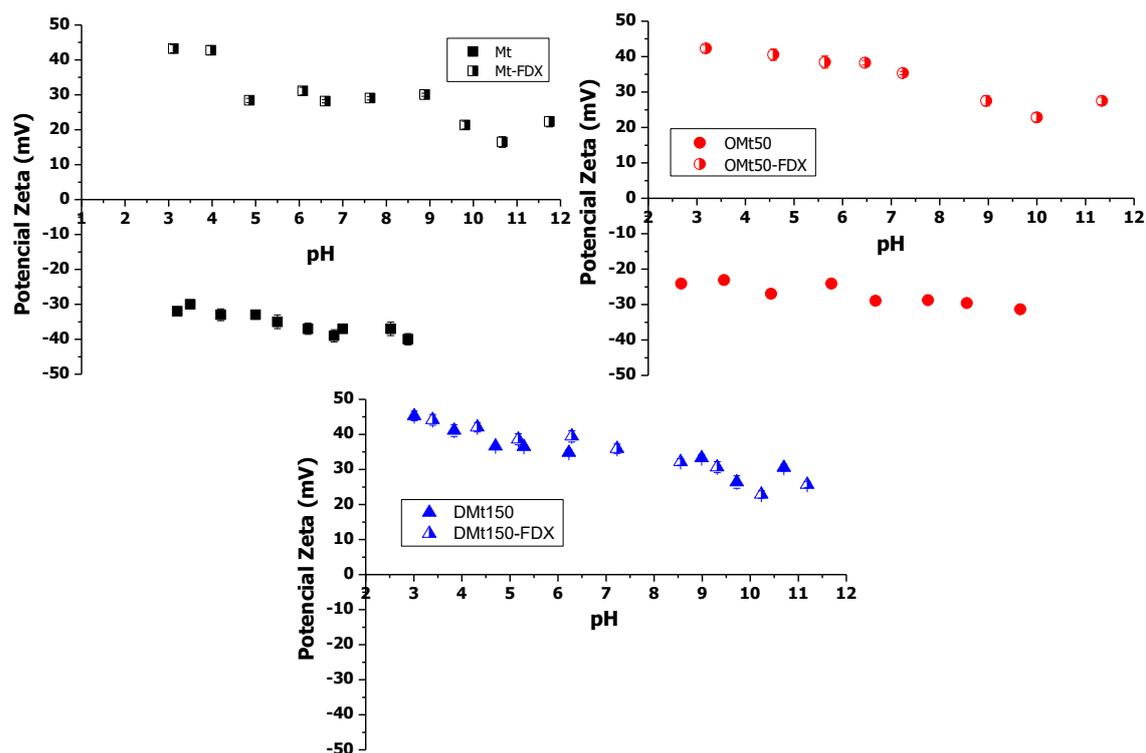


Figura 3.17. Curvas de Potencial zeta frente al pH de las muestras Mt, OMt50 y DMt150 antes y después de la adsorción de FDX.

3.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió la adsorción de FDX en una mezcla de metanol/H₂O (25/75 y 50/50) sobre las muestras de Mt y tres Organo-Mt intercambiadas con diferentes contenidos de ODTMA respecto a la CIC, las cuales fueron caracterizadas mediante DRX, potencial zeta y cromatografía gaseosa inversa luego de la adsorción. Se realizaron las isothermas de adsorción ajustando los puntos experimentales a diferentes modelos teóricos con el objetivo de elucidar el mecanismo de adsorción. Además, debido a la baja solubilidad del FDX, se realizó un estudio de solubilidad del mismo en dos surfactantes y una ciclodextrina. Una vez encontrado el mejor agente solubilizante, se realizaron estudios de adsorción del FDX soluble en el mismo sobre las muestras de Mt y dos Organo-Mt, caracterizando los productos de adsorción mediante medidas de potencial zeta.

Los resultados obtenidos de la adsorción empleando 25% de metanol, evidenciaron la existencia de interacciones entre el fungicida hidrofóbico y las paredes de los tubos de polipropileno. Con metanol al 50% no se evidenciaron indicios de interacciones con las paredes de los tubos, sin embargo no pudieron descartarse las mismas. Teniendo en cuenta esto, las muestras de Organo-Mt (OMt50, OMt100 y OMt150) presentaron mayor cantidad adsorbida de FDX que la Mt sin superar el 25 % de adsorción respecto al contenido inicial del fungicida en ningún caso, siendo la muestra OMt100 la de mayor cantidad adsorbida de FDX.

En la muestra Mt se observó una isoterma del tipo S indicando la existencia de interacciones adsorbato-adsorbato en el proceso de adsorción. En la misma muestra, se observó un incremento del espaciado interlaminar con la adsorción de FDX, indicando su ingreso en la intercapa de la Mt. La carga eléctrica superficial prácticamente no se vio afectada por la adsorción del fungicida, lo cual indicaría que la superficie externa no participa en la adsorción, en los rangos de concentración de FDX utilizados.

Por otro lado, las tres muestras de Organo-Mt presentaron isotermas del tipo L, con buenos ajustes al modelo de Langmuir. La muestra OMt100, además de presentar la máxima cantidad adsorbida de fungicida, mostró el valor más alto de k_L lo cual indicaría una mayor afinidad de este adsorbente por el FDX. Mediante DRX se observaron aumentos de 0,18 y 0,05 nm con la adsorción de FDX para las muestras OMt50 y OMt100, respectivamente, mientras que la muestra OMt150 no modificó su espacio interlaminar. Esto permite concluir que el fungicida se incorpora en la intercapa de las muestras OMt50 y 100 pero no se puede asegurar que también lo haga en la muestra OMt150, debido a la importante expansión producida por el surfactante debido a su mayor tamaño respecto al FDX. Las medidas de potencial zeta indicaron que parte del surfactante (débilmente adsorbido en la superficie) que estaba inicialmente en la muestra OMt100 fue removido por el metanol presente en la solución de FDX, de la misma manera que lo mostrado en el capítulo 2 por efecto del EtOH. Para esta misma muestra, se observó un aumento en el IEP luego de la adsorción lo cual indicaría que el FDX se

estaría adsorbiendo también en los sitios de borde de la muestra OMt100, los cuales, como ya se mencionó en el capítulo 1, son dependientes del pH.

Mediante la cromatografía gaseosa inversa no se evidenciaron cambios en la energía superficial luego de la adsorción del fungicida debido probablemente a la baja adsorción del mismo. Se comprobó que la superficie de la muestra Mt es fuertemente ácida y se evidenciaron cambios entre esta y la OMt100, ya que para las muestras Organo-Mt disminuyeron fuertemente la componente dispersiva de la energía superficial así como también la nanorugosidad y la acidez superficial.

El estudio de solubilidad del FDX mostró que el DDAB aumentó 137 veces la solubilidad del mismo debido a la mayor cantidad de vesículas presentes en solución. También se comprobó que estas vesículas funcionan como un transporte del FDX en la adsorción del mismo sobre Mt.

Los problemas de solubilidad, de adsorción en las paredes de los tubos de polipropileno y la retención en los filtros de membrana que presentó el FDX, complicaron el estudio en detalle de los mecanismos de adsorción sobre los materiales planteados en esta tesis así como los estudios de desorción. Por ello, en los capítulos siguientes, se intentará abordar con mayor profundidad la adsorción-desorción de dos fungicidas (pirimetanil y metil-tiofanato) empleados junto al FDX en el tratamiento post-cosecha de frutas de pepita en la Patagonia Argentina.

Capítulo 4.

Adsorción de pirimetanil en montmorillonita y organo-montmorillonitas.

4.1. Introducción y objetivos específicos

Al igual que el FDX, el pirimetanil (PRM) pertenece a un grupo de fungicidas de nueva generación de bajo riesgo (según la EPA, [Colodner, (2011)]) y también es considerado por la Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos de “clase IV-Normalmente no Ofrece Peligro” [CIAFA, (Manual Fitosanitario)]. Sin embargo, la exposición a dosis de PRM y tebuconazol, similares a las encontradas habitualmente en aguas cercanas a los campos donde se aplican estos fungicidas, disminuyó la supervivencia y generó un aumento de las deformidades en la especie *Hyla intermedia* (o rana italiana) Bernabò et al., (2016), afectando también el ambiente para el crecimiento de microalgas [Shinn et al., (2015)].

En Argentina, el PRM es comercializado por la empresa Bayer (Mythos® SC 30) mientras que en Europa también lo comercializa Cheminova (Pyrus® 400 SC). Es un fungicida preventivo, perteneciente a la familia de las anilino-pirimidinas, que actúa inhibiendo la biosíntesis de metionina y previniendo la secreción de hongos de enzimas hidrolíticas proteasas [INTA, (2016)].

El PRM, de nombre IUPAC: N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il) anilina y peso molecular de 199,25 g/mol, es más soluble en agua que el FDX (121 mg/L a

20 °C) y presenta un pKa a 3,52 [PPDB, (2011)]. En la figura 4.1 se presenta la estructura molecular del PRM y su equilibrio ácido-base.

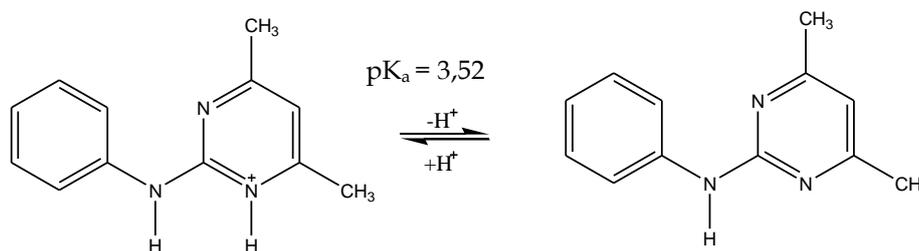


Figura 4.1. Equilibrio ácido-base de PRM.

Cómo ya se ha mencionado, debido a su modo de aplicación, el PRM puede alcanzar el suelo y las aguas superficiales. Su empleo en manzanas y peras (tratamiento post-cosecha) en las plantas de empaque también genera una grave contaminación de los cuerpos de agua, siendo estas fuentes puntuales de contaminación que pueden ser resueltas tecnológicamente.

Montmorillonita (Mt) y organo-montmorillonita (Organo-Mt) se han utilizado como adsorbentes para una variedad de herbicidas [Dutta y Singh, (2015); Gu et al., (2015); Maqueda et al., (2013); Nir et al., (2000); Ren et al., (2014)] y fungicidas [Gamba et al., (2015); Gamba et al., (2017a); Gamba et al., (2017b); Lombardi et al., (2003b)]. Cómo se mencionó en el capítulo 2, la Mt puede modificarse para obtener Organo-Mt a través del intercambio de cationes y reacciones electrostáticas con sales de amonio cuaternarias, las cuales se introducen en la intercapa de la Mt y/o en la superficie externa. Las Organo-Mt podrían actuar como un medio de partición para la adsorción de compuestos orgánicos no iónicos [Bartelt-Hunt et al., (2003); Dutta y Singh, (2015); Patel et al., (2010)], al conferir un carácter hidrofóbico e invirtiendo el signo de las cargas eléctricas [Bianchi et al., (2013)] con respecto a la Mt. Se ha encontrado que la capacidad de sorción de compuestos orgánicos no iónicos en muestras de Organo-Mt es altamente dependiente de la estructura molecular y la cantidad de carga del catión orgánico utilizado [Bartelt-Hunt et al., (2003)]. Particularmente, Smith y Galan, (1995) asignaron la captación de contaminantes orgánicos no iónicos a los mecanismos de adsorción y partición en función de la longitud de la cadena alquílica del surfactante, indicando un mecanismo de partición cuando el catión

orgánico presente en una organo-bentonita tiene una o más cadenas alquílicas largas, y a un mecanismo de adsorción cuando el catión orgánico tiene cadena corta o grupos funcionales arilo.

Además, la presencia de un anillo aromático en las organo-arcillas, podría aumentar la adsorción de moléculas orgánicas aromáticas a través de interacciones del tipo $\pi-\pi^*$, como fue demostrado con el aumento de la adsorción del fenol en Organo-Mt intercambiadas con benciltrimetilamonio respecto a Mt naturales y Organo-Mt intercambiadas con cationes con cadenas alquílicas de diferentes longitudes. [Majdan et al., (2009); Zhu et al., (2008)].

Los objetivos específicos de este capítulo son:

- ✓ Estudiar la cinética de adsorción de PRM sobre Mt y diferentes Organo-Mt.
- ✓ Estudiar la adsorción de PRM sobre los mismos adsorbentes intentando elucidar el mecanismo de adsorción que experimentan cada uno de ellos.
- ✓ Estudiar la desorción del fungicida previamente adsorbido evaluando la reversibilidad del proceso de adsorción.
- ✓ Caracterizar los productos de adsorción mediante diferentes técnicas.

4.2. Materiales y Métodos

4.2.1. Cinética de adsorción de pirimetanil (PRM)

La cinética química comprende el estudio de las velocidades de los procesos químicos y los factores que influyen en estas velocidades. En el caso puntual de un proceso de adsorción, dichos estudios proporcionan información sobre el posible mecanismo de adsorción y los diferentes estados de transición hasta la formación del complejo adsorbato-adsorbente final, existiendo modelos matemáticos que describen dichas interacciones [Gupta y Bhattacharyya, (2011)].

Las velocidades de adsorción dependen de las concentraciones de las especies implicadas en el proceso de adsorción y la ley de velocidad general puede ser de la forma:

$$R = k [A]^a [B]^b \dots \quad \text{ec. 4.1}$$

dónde k es la constante de velocidad y los coeficientes a , b , etc., representan el orden con respecto a la especie A, B, etc.

La forma exacta de la ley de velocidad puede dar cierta información sobre el mecanismo de la reacción y puede ser determinada experimentalmente. Por este motivo, se realizaron cinéticas de adsorción de PRM y TM en distintos adsorbentes, realizando curvas de cantidad adsorbida (q_t) en función de tiempo. Los datos experimentales se ajustaron a diferentes modelos matemáticos detallados en la siguiente sección.

Para el caso puntual del PRM, la cinética de adsorción fue estudiada sobre los siguientes adsorbentes: Mt, DMt150, OMt150 y BMt500, empleando una relación sólido-líquido de 1 g/L. Para ello, se utilizó una solución inicial de PRM de 50 mg/L y se mantuvo el contacto con cada adsorbente desde 0,25 min hasta 48 h. Los datos experimentales se ajustaron a cuatro modelos cinéticos distintos (pseudo-primer orden (PPO), pseudo-segundo orden (PSO), difusión intrapartícula (DIP) y Elovich los cuales permiten inferir la etapa limitante de la velocidad de adsorción. [Areco y Dos Santos Afonso, (2010); Bulut et al., (2008); Crini et al., (2007); Ho, (2006); Lagergren, (1898); Weber y Morris, (1963)]. El ajuste de estos modelos a los datos experimentales y la metodología empleada son detallados a continuación.

4.2.1.1. Modelos Cinéticos

a. Pseudo-primer orden

La primera ecuación cinética, de pseudo-primer orden (PPO), para la adsorción de un soluto presente en una solución líquida sobre un sólido fue presentada por Lagergren en 1898 [Lagergren, (1898)]. El modelo de PPO, que representa esta ecuación cinética, se basa en la capacidad de adsorción del soluto por parte del sólido y generalmente es aplicable a tiempos cortos de adsorción [de

Oliveira et al., (2012)]. Además, se basa en el supuesto que la concentración inicial de adsorbato es alta comparada con los sitios de adsorción disponibles del adsorbente y describe un proceso de fisisorción.

La ecuación 4.2 expresa el modelo de PPO.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{ec. 4.2}$$

donde k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primero orden (1/min), q_e y q_t son las cantidades de soluto adsorbido en el equilibrio y a tiempo t , respectivamente ($\mu\text{mol/g}$). La forma integrada de la ecuación 4.2 aplicando las condiciones de borde $q_t = 0$ para $t = 0$ y $q_t = q_t$ para $t = t$, es:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{ec. 4.3}$$

Para ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.3, es necesario conocer previamente el valor de q_e , el cual puede obtenerse a partir de la isoterma de adsorción a tiempos que permitan alcanzar el equilibrio. Los parámetros cinéticos k_1 y q_e pueden ser obtenidos del gráfico lineal de $\ln (q_e - q_t)$ vs t . En la mayoría de los casos, la ecuación de PPO no ajusta bien en todo el intervalo de tiempo de contacto, y es aplicable generalmente durante la etapa inicial del proceso de adsorción (20-30 min.). La validez de este modelo puede ser comprobada comparando el valor de q_e experimental con el calculado a partir de la ordenada al origen de un gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ vs t .

b. Pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden (PSO) también está basado en la capacidad de adsorción de la fase sólida y asume que la concentración inicial del adsorbato es comparable a los sitios de adsorción disponibles en el adsorbente (por ello es denominada también como cinética de Langmuir) y describe un proceso de quimisorción. La ecuación diferencial que describe este modelo es la ecuación 4.4:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{ec. 4.4}$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g}/\mu\text{mol}\cdot\text{min}$). La forma integrada de la ecuación de PSO (con las condiciones de borde $q_t = 0$ para $t = 0$ y $q_t = q_e$ para $t = t$) viene dada por la ecuación 4.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{ec. 4.5}$$

Los parámetros cinéticos k_2 y q_e pueden ser obtenidos del gráfico lineal de t/q_t vs t .

La velocidad inicial de adsorción ($t \rightarrow 0$), denominada h ($\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{min}$), viene dada por la ecuación 4.6:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad \text{ec. 4.6}$$

Si la cinética de PSO es aplicable, el gráfico de t/q_t versus t debe dar una relación lineal, permitiendo determinar q_e y k_2 a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente, sin necesidad de conocer otro parámetro, como el caso de la cinética PPO. Al igual que en el modelo de PPO, la validez del modelo puede comprobarse comparando los valores experimentales y calculados de q_e .

c. *Difusión intrapartícula*

En general, el fenómeno de adsorción sobre un material adsorbente implica las siguientes 4 etapas: i) migración desde la solución a la superficie del adsorbente (difusión externa, por lo general etapa muy corta), ii) difusión a través de la película líquida que rodea las partículas del adsorbente, iii) difusión a través de los poros del adsorbente (difusión intrapartícula) y iv) adsorción sobre los sitios activos de la superficie del adsorbente (gobernado por reacción química como intercambio iónico) [Crini et al., (2007); Ho et al., (2000)].

En sistemas porosos, es necesario tener en cuenta la difusión de las moléculas a través de los poros como un proceso que controle la velocidad de adsorción. Si la difusión intrapartícula es la etapa limitante de la velocidad, el modelo de difusión intrapartícula (DIP) describirá el proceso.

Este modelo es representado de la siguiente manera [Boyd et al., (1947)]:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot n^2 \pi^2}{r^2} \cdot t\right) \quad \text{ec. 4.7}$$

donde D es el coeficiente de difusión intrapartícula y r es el radio de la partícula.

A tiempos cortos, la ecuación 4.7 se reduce a la siguiente expresión [Boyd et al., (1947); Haerifar y Azizian, (2013)]:

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} \quad \text{ec. 4.8}$$

donde k_{ID} es la constante de difusión intrapartícula. A partir de esta ecuación se deduce que si la etapa limitante de la velocidad es la difusión intrapartícula, entonces un gráfico de q_t vs $t^{1/2}$ debe tener una relación lineal que pasa por el origen. Si la recta no pasa por el origen demuestra que la difusión intrapartícula no es la única etapa de control de velocidad, sino que también otros procesos pueden controlar la velocidad de adsorción, la ecuación 4.8 se transforma en:

$$q_t = k_{ID}\sqrt{t} + C \quad \text{ec. 4.9}$$

donde C es una constante.

d. Elovich

El último modelo estudiado fue el modelo de Elovich, el cual inicialmente fue descrito para la adsorción de gases sobre sólidos. Sin embargo, ha sido empleado recientemente por muchos investigadores en la adsorción de diferentes adsorbatos en sistemas acuosos [Ho y McKay, (2002); Inyang et al., (2016); Wu y Tseng, (2008)]. La ecuación de Elovich es la siguiente [Low, (1960)]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta q_t) \quad \text{ec. 4.10}$$

donde α representa la velocidad inicial de adsorción ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$) y el parámetro β ($\text{g}/\mu\text{mol}$) está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción. Asumiendo que $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$ y las condiciones de borde $q_t = 0$ para $t = 0$ y $q_t = q_t$ para $t = t$, se obtiene la forma lineal de la ecuación de Elovich (ec. 4.11):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{ec. 4.11}$$

Los coeficientes α y β pueden determinarse del gráfico de q_t vs $\ln t$. Este modelo no predice ningún mecanismo definido. Sin embargo, es útil para describir la adsorción en adsorbentes altamente heterogéneos como es el caso de la Mt, ya que la ecuación de Elovich supone que las superficies sólidas reales son energéticamente heterogéneas y que ni la desorción ni las interacciones entre las

especies adsorbidas podrían afectar sustancialmente a la cinética de adsorción con baja cobertura superficial [Gupta y Bhattacharyya, (2011)].

Para determinar la validez del ajuste del modelo a los datos experimentales, además del valor de q_e y el R^2 determinado gráficamente, se calculó la desviación estándar porcentual (Δq (%)) a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{q_t - q_t^{cal}}{q_t} \right]^2}{n-1}} \times 100 \quad \text{ec. 4.12}$$

donde q_t y q_t^{cal} son los valores de cantidad de fungicida adsorbido por unidad de masa de adsorbente a tiempo t experimental y calculado, respectivamente; y n es el número de mediciones. Un valor de Δq (%) bajo indica una buena descripción del proceso.

4.2.2. Adsorción-desorción de PRM

Los experimentos de adsorción fueron realizados en *batch* (por duplicado), variando la relación sólido/líquido ($R_{s/l}$) sobre las muestras Mt, OMt150 y DMt150. Para los primeros dos adsorbentes las $R_{s/l}$ ensayadas fueron 0,1 y 1 g/L mientras que para DMt150 también se utilizaron $R_{s/l}$ 0,5 y 5 g/L. El rango de concentraciones iniciales de PRM utilizado fue de 1 a 80 mg/L. Las suspensiones obtenidas adsorbente/adsorbato, se mantuvieron en agitación mecánica (200 RPM) durante 24 h a 20 °C en tubos de vidrio Corex de 30 mL. Luego los sólidos fueron separados del sobrenadante por centrifugación (6000 RPM durante 15 min). El sobrenadante fue filtrado con filtros de nylon de 0,45 μm de tamaño de poro y la concentración de PRM en el equilibrio (C_e) se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) con detección UV ($\lambda=270$ nm). Para ello se utilizó una columna C_{18} (4,6 mm \times 150 mm, 4,6 μm), como fase móvil se empleó una mezcla de acetonitrilo/agua (70/30), flujo de 0,8 mL/min y 20 μL como volumen de inyección. La cantidad de PRM adsorbido se determinó según la ecuación 3.1 detallada en el capítulo 3.

Los límites de detección y de cuantificación fueron calculados de igual manera que la detallada para el caso del FDX en la sección 3.2.2. Los mismos fueron 2,9 y 5,2 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

Por otro lado, se construyeron curvas de eficiencia de remoción en función de la concentración inicial aplicada del fungicida. La eficiencia de remoción (E [%]) corresponde al porcentaje de PRM presente inicialmente en la solución que fue removido durante la adsorción y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad \text{ec. 4.13}$$

Una vez determinada la $R_{s/1}$ a emplear, se realizaron isotermas de adsorción de PRM en el mismo rango de concentraciones mencionadas anteriormente sobre diferentes adsorbentes: Mt, OMt 10, 50 y 150; BMt 50, 150 y 500; y DMt150, utilizando el mismo procedimiento detallado previamente. Los sólidos fueron congelados y luego liofilizados para realizar las caracterizaciones correspondientes que se detallan en secciones posteriores.

Los ensayos de desorción fueron realizados (por triplicado) inmediatamente después de la adsorción a tres concentraciones iniciales ($C_i = 3, 40$ y 80 mg/L). Para ello, luego del proceso de centrifugación post-adsorción, se retiró la mitad del volumen del sobrenadante y se agregó igual volumen de agua. Se agitó (200 RPM) durante 24 h, se centrifugó a 6000 RPM durante 15 min y se analizó por CLAR el sobrenadante. Este procedimiento de desorción fue realizado tres veces en cada punto seleccionado.

Para describir la desorción de PRM, se calculó el coeficiente de histéresis (H) de acuerdo con la ecuación 4.14. Este parámetro ha sido utilizado para describir el comportamiento de histéresis en la desorción de adsorbatos de suelos y de organo-bentonitas [Cruz-Guzmán et al., (2005); Morillo et al., (2004); Undabeytia et al., (2012)].

$$H = \frac{1}{n_a} \bigg/ \frac{1}{n_d} \quad \text{ec. 4.14}$$

donde $1/n_a$ y $1/n_d$ son los parámetros obtenidos a partir del ajuste de Freundlich para las curvas de adsorción y desorción, respectivamente. Cuando el coeficiente H es > 1 indica que la adsorción es irreversible y el grado de irreversibilidad aumenta con el alejamiento de la unidad, mientras que un valor de H igual o cercano a la unidad indica la reversibilidad del sistema, ya que casi no presenta histéresis.

4.2.3. Modelos de las isothermas de adsorción

Los modelos que se emplearon para estudiar las isothermas de adsorción fueron los mismos que se describieron previamente en la sección 3.2.3.

4.2.4. Caracterización de los productos de adsorción

4.2.4.1. DRX

Las muestras analizadas por DRX fueron preparadas en forma de agregados orientados como se detalla en la sección 2.2.2.1. El análisis por DRX fue realizado con el objetivo de detectar cambios en el espaciado interlamilar luego de la adsorción del fungicida y de esta manera determinar su ingreso al mismo.

4.2.4.2. Potencial zeta y Dap

Para la determinación del potencial zeta y el Dap, las muestras post-adsorción fueron re-suspendidas en H_2O desionizada y analizadas en el equipo mencionado en las secciones 2.2.2.2 y 2.2.2.3, sin modificación del pH. Esta caracterización permite determinar los posibles cambios superficiales generados por la adsorción del PRM.

4.2.4.3. Espectroscopía infrarroja

Para el análisis por IR las muestras (pre y post-adsorción) fueron preparadas utilizando la técnica de disco prensado (1 mg de muestra y 100 mg de KBr) utilizando las mismas condiciones detalladas en la sección 2.2.2.6.

4.2.4.4. ATD.TG

Las muestras analizadas por ATD-TG se prepararon con la misma metodología detallada anteriormente (sección 2.2.2.5).

4.3. Resultados y Discusión

4.3.1. Cinética de adsorción de PRM

La cinética de adsorción de PRM, como se indicó precedentemente, permite proporcionar evidencias sobre el mecanismo de adsorción que ocurre en los sistemas estudiados. La figura 4.2 muestra la cinética de adsorción de PRM sobre los adsorbentes Mt, OMt150, BMt500 y DMt150 y la tabla 4.1 los parámetros obtenidos luego de los diferentes ajustes realizados con los modelos cinéticos evaluados.

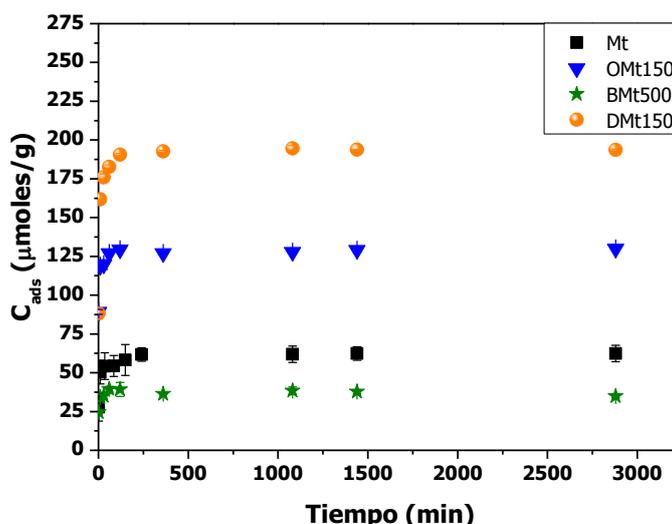


Figura 4.2. Cinéticas de adsorción de PRM para Mt, OMt150, BMt500 y DMt150.

Se observó que el equilibrio se alcanzó aproximadamente a las 3 h de contacto entre el PRM y los adsorbentes, donde DMt150 fue el adsorbente con la capacidad máxima de adsorción (Fig. 4.2). En la tabla 4.1 se indican los valores de la concentración adsorbida en el equilibrio (q_e) obtenidos experimentalmente y a partir de los ajustes a los modelos PPO y PSO (q_e^{cal}) y también los valores ajustados a las ecuaciones de DIP y Elovich.

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos en la adsorción de PRM.

Muestra Modelo		Mt	DMt150	OMt150	BMt500
	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	62 ± 4	195 ± 1	130 ± 1	40 ± 2
PPO	q_e^{cal} ($\mu\text{mol/g}$)	21 ± 6	57 ± 18	26 ± 7	-
	k_1 (1/min)	0,013 ± 0,002	0,024 ± 0,005	0,033 ± 0,004	0,04 ± 0,02
	R ²	0,8661	0,8349	0,9326	0,2129
	Δq (%)	90,8	90,8	99,2	91,2
PSO	q_e^{cal} ($\mu\text{mol/g}$)	62,5 ± 0,1	193,8 ± 0,2	129,8 ± 0,3	35,3 ± 0,6
	k_2 ($\text{g}/\mu\text{mol}\cdot\text{min}$)	0,0027 ± 0,0009	0,003 ± 0,002	0,002 ± 0,001	0,0016 ± 0,0002
	h ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$)	10 ± 3	116 ± 73	34 ± 23	2,0 ± 0,2
	R ²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9978
	Δq (%)	25,5	6,6	26,0	44,0
DIP	k_{DIP} ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)	1,8 ± 0,6	9 ± 3	4 ± 1	1,4 ± 0,4
	C ($\mu\text{mol/g}$)	37 ± 6	109 ± 22	97 ± 8	27 ± 3
	R ²	0,5968	0,5944	0,6162	0,6940
	Δq (%)	19,9	19,8	8,3	9,5
Elovich	α ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$)	(4 ± 3).10 ⁴	(5 ± 3).10 ⁵	(2 ± 1).10 ¹¹	(1 ± 1).10 ¹¹
	β (g/mmol)	0,26 ± 0,04	0,09 ± 0,02	0,24 ± 0,06	0,8 ± 0,3
	R ²	0,8000	0,6975	0,6617	0,3829
	Δq (%)	12,3	15,0	6,7	10,5

Los parámetros q_e^{cal} y k_1 para el modelo PPO se determinaron del gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo, correspondiendo a la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente (figura A3 del anexo A). Los bajos valores de R² y altos valores de Δq (%) obtenidos para el modelo PPO indican que no ajustan con los datos experimentales. Esto se debe a dos desventajas principales de este modelo: (1) la ecuación lineal 4.3 no brinda un valor de q_e cercano al valor obtenido experimentalmente, y (2) el gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo es lineal solo los primeros minutos de contacto (aproximadamente 30 min) [Bulut et al., (2008)].

Dado que el modelo PPO no se pudo utilizar para la comprensión de la cinética de adsorción de PRM en los adsorbentes evaluados, se aplicó el modelo de PSO. En este modelo, la velocidad a la que se cubren los sitios de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios desocupados, y el número de sitios

ocupados es proporcional a la cantidad de PRM adsorbida (ec. 4.5). El gráfico de t/q_t frente al tiempo (Fig. A3 del anexo A) permitió obtener los parámetros q_e y k_2 (Tabla 4.1), donde los altos valores de R^2 ($> 0,9998$) obtenidos indicarían que el proceso de adsorción se rige por una cinética de PSO. Además, los valores de q_e calculados a partir de esta cinética fueron similares a los valores experimentales, contrariamente a lo ocurrido a partir del modelo PPO (Tabla 4.1). Sin embargo, excepto para DMt150, el Δq (%) mostró una desviación $>25\%$ de los puntos experimentales, obteniéndose el mayor valor para el adsorbente BMt500, lo cual está de acuerdo con la mayor diferencia encontrada entre q_e^{exp} y q_e^{cal} para esta muestra. Estos resultados indicarían la existencia de un proceso de quimisorción.

La velocidad inicial de adsorción (h) identifica las cinéticas observadas en la figura 4.2, y sigue el orden DMt150>OMt150>Mt>BMt500, lo cual, cómo se verá en la sección 4.3.2, coincide con la capacidad de adsorción de estos adsorbentes.

Además, para determinar si la adsorción se rige por un proceso de difusión, se incorporó el modelo DIP en el análisis cinético. A partir de este modelo, la obtención de un gráfico q_e versus $t^{1/2}$ lineal que incluye el origen, postula que la etapa limitante de velocidad está gobernada por un proceso de difusión (superficie interna y difusión de poros), mientras que si la función lineal no incluye el origen, otros procesos pueden estar ocurriendo simultáneamente. El gráfico q_e versus $t^{1/2}$ (Fig. A3 del anexo A) mostró un comportamiento multilineal excluyendo el origen para todas las muestras, lo que indicó que el proceso de difusión intrapartícula está involucrado en el proceso de adsorción, pero no es el determinante de la velocidad.

El modelo de Elovich, a pesar de los bajos valores de R^2 obtenidos (Tabla 4.1), presentó buenos ajustes de los puntos experimentales reflejado por los bajos valores de Δq (%), indicando que los sitios activos de los adsorbentes son heterogéneos y por tanto exhiben diferentes energías de activación para la quimisorción (Pérez-Marín et al., (2007)).

Los resultados de la cinética indicarían que el proceso de adsorción está gobernado por quimisorción. Sin embargo, el análisis de las isothermas de

adsorción así como la caracterización de los sistemas adsorbente/adsorbato detallados en las siguientes secciones, no evidenciaron que el proceso de adsorción sea de quimisorción, sino que estaría regido por la existencia de interacciones del tipo hidrofóbicas entre el fungicida y los surfactantes presentes en las Organo-Mt.

4.3.2. Adsorción-Desorción de PRM

En primer lugar, se evaluó la adsorción del PRM a diferentes $R_{s/l}$ con el objetivo de encontrar la $R_{s/l}$ óptima. Los adsorbentes que se eligieron para este ensayo fueron Mt y las dos Organo-Mt con cantidades de surfactante superior a la CIC de la Mt, es decir OMt150 y DMt150. Esta elección de Organo-Mt se realizó considerando que su mayor contenido orgánico podría generar una mayor adsorción. En la figura 4.3 se observan las isothermas obtenidas para los tres adsorbentes a 0,1 y 1 g/L. Se observa que a menor $R_{s/l}$, mayor es la cantidad adsorbida de PRM por unidad de masa, efecto similar a lo encontrado para otros sistemas [Kaya y Ören, (2005); Lombardi et al., (2003b)] y asignado a un incremento de la cantidad de sitios activos que permanecen insaturados durante la adsorción a mayores $R_{s/l}$ [Akpomie y Dawodu, (2014)].

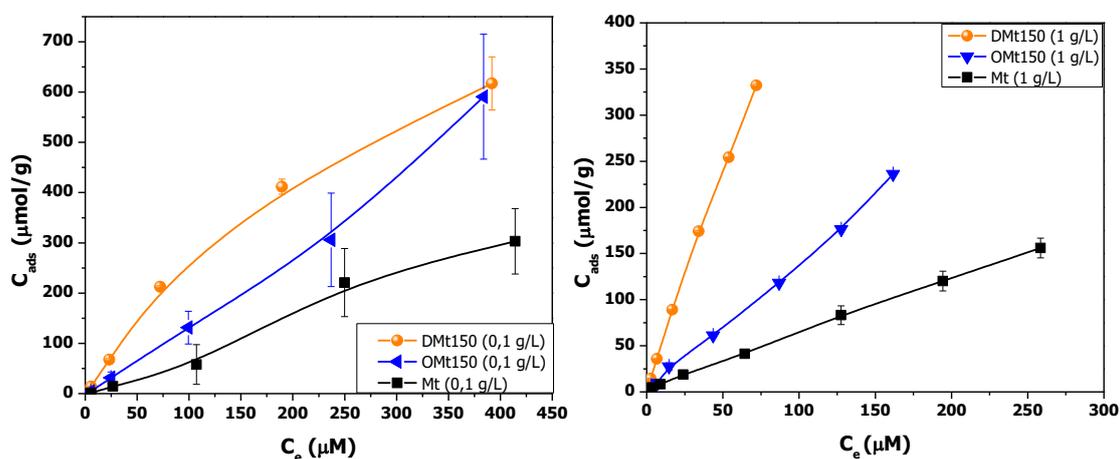


Figura 4.3. Isothermas de adsorción de PRM sobre Mt, OMt150 y DMt150 a diferentes $R_{s/l}$. Izquierda 0,1 g/L y derecha 1g/L.

Las isothermas mostradas en la figura 4.3 fueron ajustadas a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips y sus parámetros se resumen en la tabla 4.2. En la muestra Mt, el ajuste al modelo de Langmuir presenta buenos valores de R^2

(>0,97). Sin embargo, los altos valores del error observado para $Q_{\text{máx}}$ y k_L permiten suponer que la adsorción de PRM sobre Mt no estaría descrita por el modelo de adsorción en monocapa, ni que los sitios de adsorción son homogéneos.

Por el contrario, el modelo de Freundlich presentó buenos ajustes con los puntos experimentales ($R^2 > 0,96$) y una mayor afinidad por el adsorbente se puede inferir del mayor valor de k_F encontrado para $R_{s/1}$ de 1 g/L respecto a 0,1 g/L.

El modelo de Sips presentó también un buen ajuste ($R^2 > 0,99$) a $R_{s/1}$ de 0,1 g/L, mientras que a 1 g/L los valores experimentales no ajustaron a este modelo. Esto probablemente se deba a que a altas $R_{s/1}$ la isoterma de adsorción es prácticamente lineal (no se alcanza el *plateau* de equilibrio).

La adsorción en la muestra OMt150 solamente se ajustó al modelo de Freundlich, indicando la existencia de sitios de adsorción heterogéneos. Además, al igual que para la muestra Mt, el valor de k_F fue mayor a mayor $R_{s/1}$.

La muestra DMt150, si bien la adsorción se ajustó al modelo de Langmuir con valores aceptables de R^2 (>0,98), los parámetros $Q_{\text{máx}}$ y k_L presentaron errores asociados del mismo orden de magnitud que dichos parámetros, principalmente a bajos valores de $R_{s/1}$. En coincidencia con la muestra Mt la adsorción de PRM sobre DMt150, no estaría descrita por este modelo. Por otro lado, los modelos de Freundlich y de Sips aplicados a la adsorción de PRM sobre DMt150, presentaron buenos ajustes a los puntos experimentales R^2 (>0,87), siendo mejores cuando se utilizaron menores valores de $R_{s/1}$. En este adsorbente al igual que en el caso de los otros adsorbentes se observa un aumento del valor de k_F con la $R_{s/1}$, excepto para 5 g/L. Esta excepción podría estar asociada a que para $R_{s/1} = 5$ g/L, se obtuvo el valor más bajo de ajuste ($R^2 < 0,87$).

Tabla 4.2. Parámetros de Langmuir, Freundlich y Sips para las isotermas de adsorción de PRM a diferentes $R_{s/1}$ de Mt, OMT150 y DMt150.

Modelo Muestra		Langmuir			Freundlich			SIPS			
		Q _{máx} (μmol/g)	k _L (L/μmol)	R ²	k _F (L/g)	1/n	R ²	Q _{máx} (μmol/g)	k _s (L/μmol)	1/n	R ²
Mt	0,1 g/L	(0,3 ± 1,0).10 ⁴	(2 ± 7).10 ⁻⁴	0,9702	0,20 ± 0,09	1,23 ± 0,08	0,9623	(3,6 ± 0,3).10 ²	(4,8 ± 0,5).10 ⁻³	2,4 ± 0,3	0,9960
	1 g/L	(1,1 ± 0,3).10 ³	(6 ± 2).10 ⁻⁴	0,9999	0,98 ± 0,09	0,91 ± 0,02	0,9994	na	na	na	na
OMT150	0,1 g/L	na	na	na	0,8 ± 0,1	1,12 ± 0,03	0,9914	na	na	na	na
	1 g/L	na	na	na	1,2 ± 0,2	1,03 ± 0,04	0,9972	na	na	na	na
DMT150	0,1 g/L	(3 ± 3).10 ³	(1 ± 1).10 ⁻³	0,9850	2,9 ± 0,7	0,99 ± 0,06	0,9758	(1,1 ± 0,1).10 ³	(3,4 ± 0,9).10 ⁻³	1,03 ± 0,08	0,9988
	0,5 g/L	(2,0 ± 0,4).10 ³	(1,4 ± 0,4).10 ⁻³	0,9995	2,8 ± 0,4	0,94 ± 0,03	0,9987	(9,6 ± 0,4).10 ²	(4,1 ± 0,3).10 ⁻³	1,10 ± 0,01	0,9999
	1 g/L	(2,0 ± 0,2).10 ³	(2,8 ± 0,4).10 ⁻³	0,9997	6,9 ± 0,4	0,91 ± 0,01	0,9999	(2,2 ± 0,9).10 ³	(2 ± 1).10 ⁻³	0,99 ± 0,04	0,9997
	5 g/L	na	na	na	0,59 ± 0,03	1,54 ± 0,09	0,8690	(5 ± 1).10 ¹	0,11 ± 0,03	2,2 ± 0,2	0,9599

na: no ajusta al modelo

La eficiencia de remoción (E [%]) del PRM se evaluó sobre los mismos adsorbentes previos. La figura 4.4 muestra la variación de E en función de la C_i de PRM a diferentes $R_{s/1}$ ensayadas.

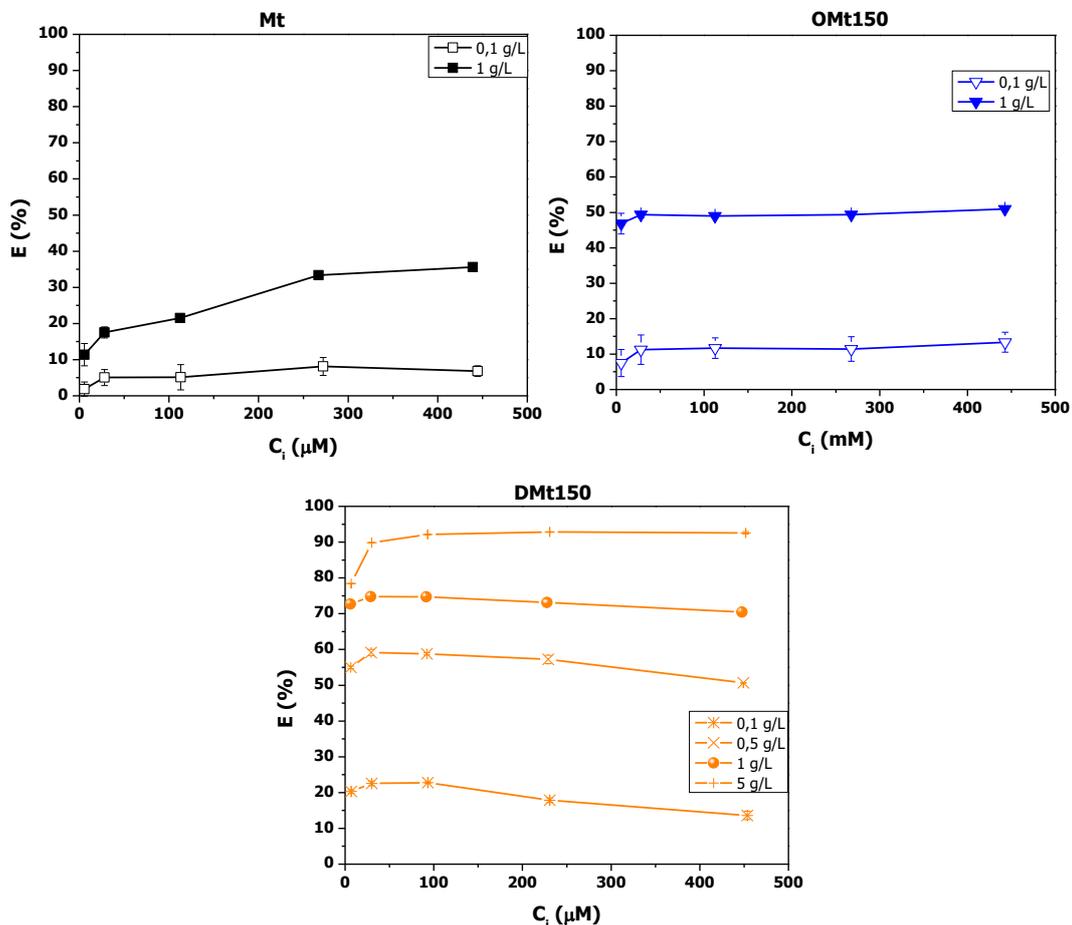


Figura 4.4. Eficiencia en la remoción de PRM sobre Mt, OMt150 y DMt150 a distintas $R_{s/1}$ en función de la concentración inicial del fungicida.

La eficiencia de remoción guarda una relación directa con el valor de $R_{s/1}$, llegando la muestra DMt150 a remover cerca de 90 % de PRM con $R_{s/1} = 5$ g/L (Fig. 4.4). Además, en todos los casos, E prácticamente no varió con la C_i de PRM, inclusive se observó un aumento en el adsorbente Mt con $R_{s/1} = 1$ g/L, lo cual resulta interesante para su aplicación práctica posterior, dado que los efluentes reales pueden tener diferentes concentraciones de este fungicida.

A pesar de la gran eficiencia de remoción de PRM observada para la muestra DMt150 con $R_{s/1} = 5$ g/L, cabe destacar que esta es una concentración

importante de sólido, cuya dispersión implicaría mayores gastos a la hora del escalado a nivel industrial.

En consecuencia y teniendo en cuenta la posible utilización posterior de estos adsorbentes, a pesar de obtener una mayor capacidad de adsorción por unidad de masa para el valor de $R_{s/l} = 0,1$ g/L se decidió definir como el valor óptimo de utilización la $R_{s/l} = 1$ g/L dado que a esta $R_{s/l}$ los adsorbentes presentaron mayor afinidad por el PRM y eficiencia de remoción relativamente altas, principalmente para las muestras OMt150 y DMt150 (≈ 50 y 75 %, respectivamente).

A partir de los resultados obtenidos anteriormente, se realizaron isotermas de adsorción de PRM sobre las muestras OMt10 y 50; BMt50, 150 y 500 empleando un valor de $R_{s/l} = 1$ g/L. De manera de comparar la capacidad de adsorción de todos estos adsorbentes, en la figura 4.5 se agregaron las isotermas de las muestras Mt, OMt150 y DMt150 mostradas previamente en la figura 4.3. La máxima adsorción de PRM siguió el orden: DMt150 (≈ 330 $\mu\text{mol/g}$) > OMt150 (≈ 240 $\mu\text{mol/g}$) > Mt (≈ 156 $\mu\text{mol/g}$) > OMt50 (≈ 113 $\mu\text{mol/g}$) > BMt50 (≈ 105 $\mu\text{mol/g}$) > OMt10 (≈ 94 $\mu\text{mol/g}$) > BMt150 y 500 (≈ 80 $\mu\text{mol/g}$). Particularmente, los valores de adsorción de PRM sobre la muestra Mt fue coincidente con lo encontrado por Baglieri et al., (2009), a bajas concentraciones de PRM, y asignado a la incorporación del fungicida en la intercapa mediante un proceso de intercambio catiónico (como se analiza en la Fig. 4.7). Si bien el pH de la solución de PRM antes y después de la adsorción del mismo se mantuvo constante (Tabla 4.7) indicando que el PRM se encuentra en su forma neutra, existen estudios que evidencian un pH de la superficie de las esmectitas entre 2 y 4 puntos de pH por debajo del pH del seno de la solución [Bailey et al., (1968); Wei et al., (2001)], lo cual está en coincidencia con el carácter fuertemente ácido de la Mt evidenciado mediante IGC en el capítulo 3, por lo que probablemente en la superficie predomine la especie cargada positivamente del PRM y por ende ocurra un intercambio catiónico.

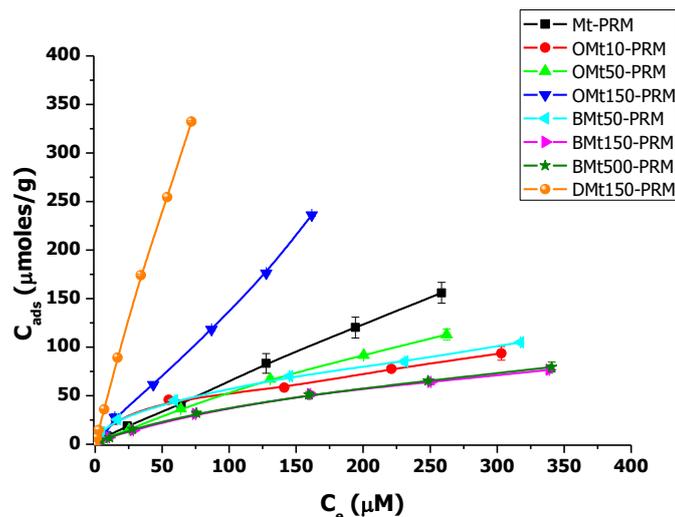


Figura 4.5. Isotermas de adsorción de PRM sobre Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.

El aumento de la capacidad de adsorción de PRM, entre las Organo-Mt con un mismo surfactante, se correlacionó con el tipo y la cantidad de surfactante, lo que podría indicar la presencia de interacciones del tipo hidrofóbicas entre el fungicida y el surfactante previamente incorporado a la Mt [Cruz-Guzmán et al., (2005); Mo et al., (2015); Smith y Galan, (1995)].

En el caso de las muestras de OMt, la capacidad de adsorción del PRM aumentó con la cantidad incorporada del ODTMA, relacionada con la existencia de interacciones del tipo hidrofóbicas entre las dos moléculas orgánicas, como se indicó previamente, mientras que el efecto contrario fue encontrado para las muestras de BMt. Este efecto podría deberse a que hay más superficie disponible para la interacción con los sitios de la arcilla o por interacciones tipo π - π^* con el catión orgánico adsorbido como monómero en BMt50. Al pasar a BMt150 y BMt500, disminuye la superficie de la arcilla y también, cómo se mencionó en el capítulo 2, existe un porcentaje de BTMA adsorbido como dímeros cargados positivamente en estas muestras, en los cuales los anillos aromáticos del BTMA estarían menos accesibles para interactuar con los anillos de las moléculas del fungicida [Nir et al., (2000)].

En particular, la mayor capacidad de adsorción de PRM observada en la muestra DMt150 respecto a OMt 150, podría atribuirse a la presencia de las dos

cadena alquílicas en DDAB, que producen una mayor hidrofobicidad, originada por diferentes estados conformacionales del surfactante en el espacio entre capas [Sagtiova et al., (2009)] y/o a la mayor formación de vesículas con DDAB que micelas con ODTMA dado por el valor más bajo de CVC ($CVC_{DDAB} = 35 \mu\text{M}$, Svitova et al., (1995)) ($CMC_{ODTMA} = 0,34 \text{ mM}$, Rosen, (1989)).

Tabla 4.3. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de PRM sobre Organo-Mt.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	K _L (L/ μmol)	R ²	K _F (L/g)	1/n	R ²
BMt50	(1,3132 ± 0,217).10 ²	0,009±0,003	0,9673	6,0±0,5	0,49±0,01	0,9982
BMt150	(1,26 126± 0,08).10 ²	0,0043±0,0005	0,9973	1,4±0,2	0,69±0,04	0,9681
BMt500	(1,33 ± 0,10).10 ²	0,0041±0,0006	0,9955	2,0±0,2	0,64±0,02	0,9983
OMt10	(1,107 ± 0,13).10 ²	0,013±0,005	0,9525	6±1	0,48±0,04	0,9879
OMt50	(3,45 ± 0,30).10 ²	0,0018±0,0002	0,9991	1,3±0,1	0,81±0,02	0,9989

Todos los adsorbentes estudiados presentaron buenos ajustes con los modelos de Langmuir y Freundlich, excepto la muestra OMt150 que no ajustó a Langmuir (ya mencionado anteriormente). A pesar de no haber alcanzado el *plateau* y que los coeficientes de correlación del ajuste de Langmuir (R²) fueron menores para las muestras OMt10 y BMt50 que los obtenidos con la ecuación de Freundlich (Tabla 4.3), las Q_{máx} obtenidas teóricamente están en línea con la máxima adsorción de PRM encontrada experimentalmente, dentro del rango de C_i evaluado (Fig. 4.5), para todos los adsorbentes.

En el modelo de Freundlich, el parámetro K_F representa la afinidad del adsorbente por el adsorbato, resultando interesante la comparación del mismo entre los diferentes adsorbente. Sin embargo, la comparación de este parámetro es dependiente de valores similares del parámetro 1/n [Maqueda et al., (2013)]. En consecuencia, la mayor afinidad de PRM encontrada (K_F = 6.9, Tabla 4.2) para la muestra DMt150 respecto a Mt apoyaría la presencia de interacciones hidrofóbicas (DDAB/PRM) planteadas anteriormente.

Los parámetros obtenidos de los ajustes Sips y D-R se resumen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros de Sips y D-R para la adsorción de PRM sobre Organo-Mt.

Modelo Muestra	Sips				D-R			
	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	K _s (L/ μmol)	1/n	R ²	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	K _{DR} (mol^2/J^2)	E (KJ/mol)	R ²
Mt		na			(2,3 ± 0,6).10 ³	(8,3 ± 0,3).10 ⁻⁹	7,78	0,9979
BMt50		na			(5,4 ± 0,5).10 ²	(4,2 ± 0,2)x10 ⁻⁹	10,88	0,9945
BMt150	(1,9 ± 0,4).10 ²	(1,8±0,9).10 ⁻³	0,82 ± 0,06	0,9987	(6,9 ± 0,5).10 ²	(5,6 ± 0,2)x10 ⁻⁹	9,45	0,9982
BMt500	(2,7 ± 0,7).10 ²	(9±5).10 ⁻⁴	0,76 ± 0,04	0,9994	(7,3 ± 0,3).10 ²	(5,70 ± 0,09)x10 ⁻⁹	9,37	0,9995
OMt10		na			(4,4 ± 0,4).10 ²	(3,9 ± 0,2)x10 ⁻⁹	11,28	0,9946
OMt50	(5 ± 2).10 ²	(1±6).10 ⁻⁴	0,92 ± 0,06	0,9994	(2,3 ± 0,2).10 ³	(7,2 ± 0,2)x10 ⁻⁹	8,33	0,9991
OMt150		na			(1,5 ± 0,4).10 ⁴	(8,9 ± 0,6).10 ⁻⁹	7,48	0,9937
DMt150	(2,3 ± 0,9).10 ³	(2±1).10 ⁻³	0,99 ± 0,04	0,9997	(1,77 ± 0,09).10 ⁴	(7,13 ± 0,09).10 ⁻⁹	8,37	0,9997

na: no ajusta al modelo

Las isotermas de adsorción de PRM sobre los adsorbentes Mt, BMt50, OMt10 y OMt150 no ajustaron al modelo Sips. Sin embargo, a pesar de las altas desviaciones estándares de los valores de K_s, este modelo ajusta muy bien (R² ≥ 0,999) para los demás adsorbentes (BMt150, BMt500, OMt50 y DMt150). Los valores de Q_{máx} obtenidos a partir del modelo Sips (para las muestras con R² ≥

0,999) fueron ligeramente superiores a los encontrados con el modelo de Langmuir (Tablas 4.2, 4.3 y 4.4).

El modelo de D-R presentó un muy buen ajuste para todos los adsorbentes estudiados ($R^2 > 0,99$). Los valores de $Q_{\text{máx}}$ obtenidos con este modelo fueron más altos que los determinados mediante la aplicación de los modelos de Langmuir y Sips. Los valores de E determinados (Tabla 4.4) podrían indicar diferentes procesos de adsorción, donde valores comprendidos entre 1 y 8 KJ/mol se asignan a procesos de fisisorción, mientras que valores entre 8 y 16 KJ/mol muestran procesos gobernados por reacciones de intercambio iónico o interacciones del tipo electrostáticas [Guégan et al., (2015); Hu et al., (2011); Kilislioglu y Bilgin, (2003); Özcan et al., (2005); Ünlü y Ersoz, (2006)]. En particular, los valores de E obtenidos para las muestras OMt50, OMt150 y DMt150 indican procesos de fisisorción apoyando la idea de la presencia de interacciones hidrofóbicas o fuerzas de Van der Waals previamente sugerida [Özcan et al., (2005)]. Este comportamiento se encuentra en línea con resultados obtenidos en los estudios de desorción que serán discutidos más adelante.

Sorpresivamente, el valor de E obtenido para la muestra Mt se inserta en el mismo rango de valores (1-8 KJ/mol), de las muestras OMt50, OMt150 y DMt150, lo cual está en desacuerdo con la existencia de interacciones electrostáticas entre el PRM y la Mt y también con los resultados de los estudios de desorción de PRM discutido en párrafos posteriores, donde el PRM parece estar fuertemente ligado a la superficie de la Mt. Para evaluar la bondad del ajuste del parámetro E determinado por el modelo D-R, se calculó la desviación estándar porcentual (Δq (%)) para todas las muestras (Tabla 4.5)[Stofela et al., (2015)]. Los altos valores de Δq (%) obtenidos para las muestras Mt y OMt150 (21 y 24, respectivamente), ponen en duda que los valores de E estén en el rango 1-8 KJ/mol y en consecuencia indiquen interacciones electrostáticas entre el PRM y la superficie de Mt.

Tabla 4.5. Valores de Δq (%) calculados del modelo de D-R para las muestras indicadas

Muestra	Δq (%)
Mt	21,0
BMt50	9,2
BMt150	8.1
BMt500	5,7
OMt10	14,8
OMt50	13,0
OMt150	24,0
DMt150	4,0

La desorción de PRM fue determinada en todas las muestras encontrándose diferentes comportamientos, dependiendo del adsorbente utilizado (Fig. 4.6). La muestra Mt presentó los valores más bajos en porcentajes de desorción (% D), siendo mayor con los mayores valores de C_i del PRM. Esta tendencia fue observada en todas las muestras, excepto en la muestra OMt10 con $C_i = 40$ mg/L. Los altos valores del coeficiente de histéresis (H) obtenidos para la muestra de Mt (Tabla 4.6), indicaron una adsorción prácticamente irreversible de PRM por lo que la desorción observada seguiría un proceso diferente al de la adsorción. Los valores de H encontrados, corroboraron la existencia de interacciones más fuertes entre el PRM y la superficie de la Mt que con la fracción orgánica de las Organo-Mt. Esto también explicaría el hecho de que para las muestras BMt50 y OMt10 los valores de H fueron mayores que en otras muestras de Organo-Mt, efecto que se podría asignar a una adsorción parcial de PRM sobre la superficie de Mt que no está completamente cubierta por el surfactante y genera una menor desorción del PRM. El mayor valor de H encontrado para la muestra OMt10 se asignó a una cobertura parcial del surfactante sobre la superficie de la intercapa y por lo tanto origina más superficie libre de Mt disponible para interactuar con PRM. Para la muestra de OMt50, aunque el grado de intercambio del surfactante es solamente del 50%, la superficie de la intercapa de Mt está completamente cubierta por la disposición del surfactante en forma de bicapa, como se observó por DRX (Fig. 2.14).

Tabla 4.6. Porcentaje de PRM desorbido (% D) y coeficiente de histéresis (H) de las muestras indicadas a diferentes concentraciones iniciales de PRM (3, 40 y 80 mg/L).

Muestra	% D			H		
	3 (mg/L)	40 (mg/L)	80 (mg/L)	3 (mg/L)	40 (mg/L)	80 (mg/L)
Mt	13 ± 4	17 ± 3	20 ± 2	6,1 ± 0,4	14 ± 3	15 ± 2
BMt50	14 ± 4	24 ± 3	28 ± 2	3,8 ± 1,0	3,1 ± 0,5	2,8 ± 0,3
BMt150	43±2	45±3	50±4	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,1
BMt500	49 ± 2	49 ± 2	56 ± 2	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,2
OMt10	23,7 ± 0,9	3 ± 2	22 ± 3	1,7 ± 0,5	13 ± 1	6 ± 2
OMt50	52,4 ± 0,7	53 ± 2	70 ± 3	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
OMt150	44 ± 1	46 ± 2	49 ± 1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1
DMt150	21 ± 1	21 ± 1	21 ± 1	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,2

Por el contrario, se encontró un proceso de adsorción reversible para las muestras de Organo-Mt ($H \approx 1$), excepto para las muestras BMt50 y OMt10, debido a lo explicado anteriormente.

En DMt150, a pesar de observarse un proceso de adsorción reversible, el % de desorción fue relativamente bajo comparado con las otras muestras que también presentaron un proceso reversible, lo cual podría deberse a que las interacciones PRM/DDAB serían más fuertes que las PRM/ODTMA.

La reversibilidad mencionada anteriormente se resume gráficamente en la figura 4.6, donde las isotermas de desorción de las Organo-Mt (excepto BMt50 y OMt10) presentan una ligera desviación respecto a las correspondientes isotermas de adsorción.

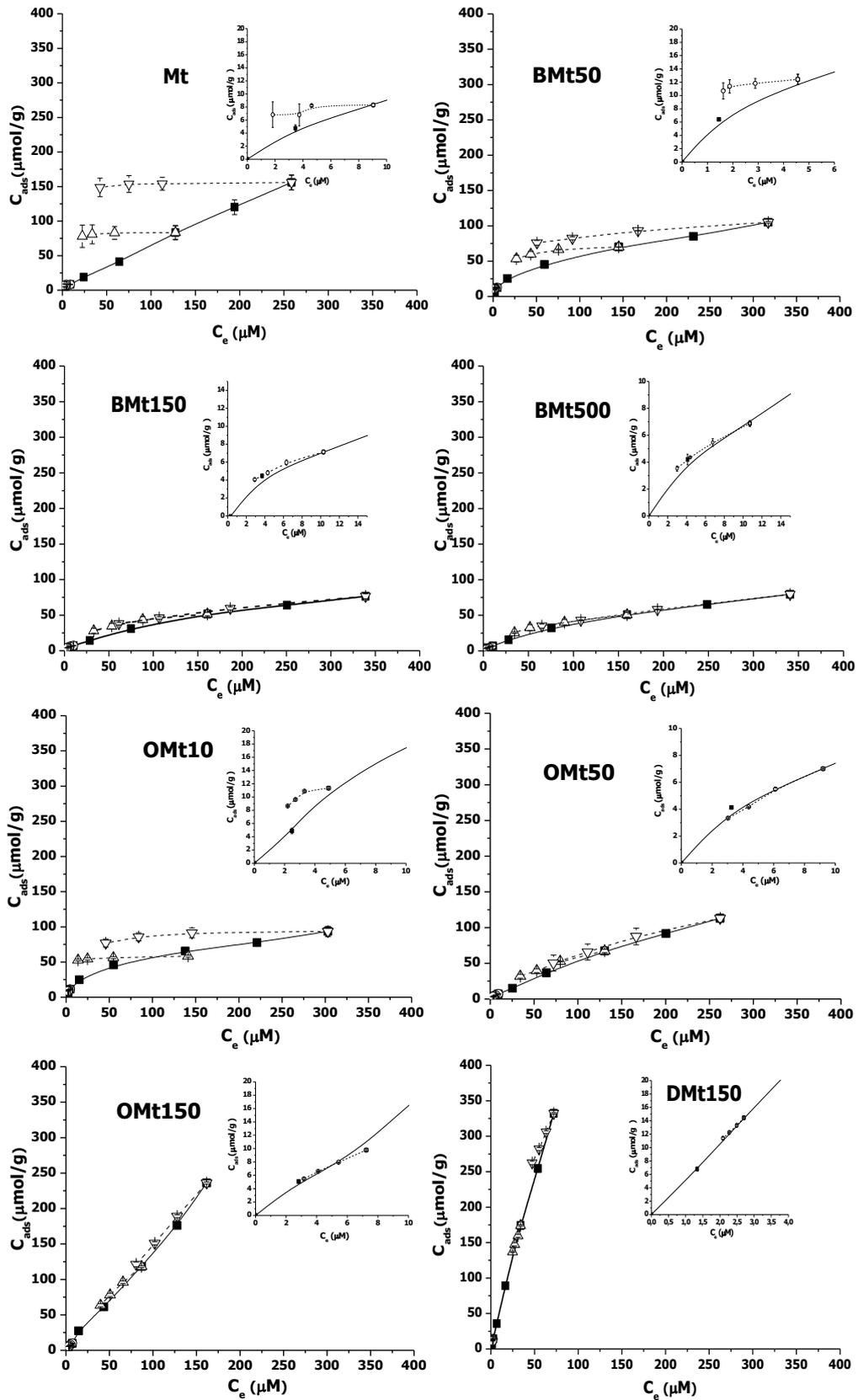


Figura 4.6. Isothermas de adsorción-desorción de PRM sobre la Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.

4.3.3. Caracterización de los productos de adsorción

Los productos de adsorción de PRM sobre los adsorbentes: Mt y las diferentes Organo-Mt, fueron caracterizados mediante DRX, Potencial Zeta, Dap, espectroscopía IR y ATD-TG. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

4.3.3.1. DRX

La adsorción de PRM en la muestra Mt produjo un desplazamiento del espacio basal respecto al obtenido para la Mt natural (Fig. 4.7, líneas de puntos y sólida, respectivamente), evidenciando la entrada del PRM en el espacio interlaminar. Teniendo en cuenta, como se indicó previamente, que el d_{001} de la Mt sin cationes interlaminares hidratados es de 0,96 nm, el ingreso del PRM provocó un aumento total de la intercapa de 0,43 nm lo cual podría coincidir con un arreglo de los anillos del PRM en forma planar en la intercapa, similar a lo observado para BTMA en la sección 2.3.5.

Por otro lado, la adsorción de PRM sobre todas las Organo-Mt (Fig. 4.7, línea de puntos) no modificó el espacio basal de las respectivas muestras iniciales (Fig. 4.7, línea sólida), probablemente debido a que la entrada de PRM puede estar inhibida o apantallada por la presencia del surfactante en la intercapa.

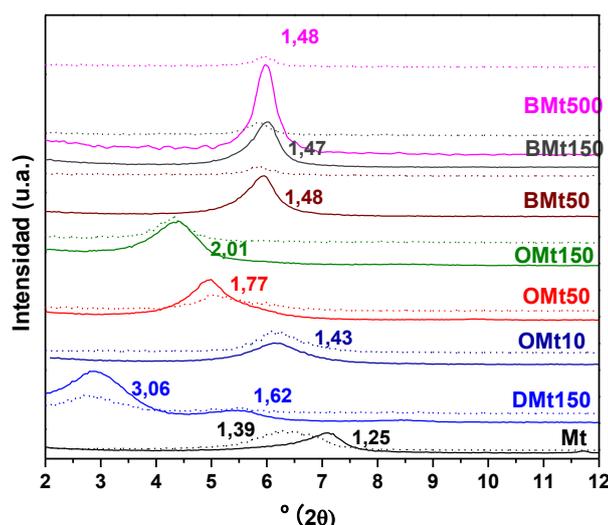


Figura 4.7. Difractogramas de las muestras Mt y diferentes Organo-Mt indicadas. Línea sólida muestras sin PRM adsorbido y línea de punto muestras con PRM adsorbido.

4.3.3.2. Potencial zeta y Dap

Para evidenciar si existe un comportamiento diferente en la superficie externa de las muestras Mt y Organo-Mt luego de la adsorción de PRM, se realizaron medidas del potencial zeta y del diámetro aparente de las partículas antes y después de la adsorción del fungicida. Además, se midió el pH ya que es un indicativo de la existencia de procesos ácido-base durante la adsorción. La tabla 4.7 refleja los resultados obtenidos.

Tabla 4.7. Valores de pH de la suspensión, potencial zeta y diámetro aparente de partícula (Dap) de las muestras Mt y diferentes Organo-Mt indicadas.

Muestra	Antes de la adsorción de PRM			Después de la adsorción de PRM		
	pH	Potencial Zeta (mV)	Dap ^a (nm)	pH	Potencial Zeta (mV)	Dap (nm)
Mt	6,5	-37,0±1,6	674±51	6,4	-34,6±0,5	641±26
BMt50	6,0	-30,6±1,2	1174±72	5,8	-15,9±0,2	1778±32
BMt150	6,2	-29,6±0,6	2043±99	5,6	-21,8±1,2	1698±142
BMt500	6,1	-29,4±0,6	2207±45	5,5	-31±1	2289±108
OMt10	6,4	-34,2±1,4	788±17	5,4	-32,0±0,8	951±22
OMt50	5,9	-17,7±0,8	1515±53	5,0	-15,8±0,4	2134±61
OMt150	5,4	27,9±0,3	3022±97	5,6	28,3±0,9	3778±48
DMt150	5,4	27,3±0,6	4586±106	5,6	26,6±0,6	5634±97

a: datos de la tabla 2.2

Diferentes comportamientos se evidenciaron en la superficie externa de Mt y Organo-Mt luego de la incorporación del PRM.

En el caso de la muestra Mt, se observó que la carga eléctrica superficial negativa fue levemente neutralizada con la adsorción del PRM (Tabla 4.7), apoyando la idea de la existencia de interacciones electrostáticas entre PRM y Mt.

Para las Organo-Mt la cantidad de PRM adsorbida generó dos situaciones diferentes relacionadas con la cantidad de surfactante intercambiado (Tabla 4.7). Con bajos valores de surfactante (muestras OMt10, OMt50 y BMt50), algunos sitios superficiales negativos externos o de borde fueron parcialmente apantallados o neutralizados por adsorción de PRM, disminuyendo las cargas eléctricas superficiales negativas finales. En particular, para las muestras OMt10 y OMt50,

después de la adsorción de PRM, el pH disminuyó una unidad de pH apoyando la idea de la presencia de interacciones electrostáticas entre el PRM y los grupos AlO^- o SiO^- del borde de la Mt (IEP pH = 4-5,3 [Pecini y Avena, (2013)], los cuales no estarían totalmente neutralizados por el ODTMA. Este tipo de interacción también ocurre en los espacios libres generados por la disposición de las moléculas orgánicas en la superficie interna o interlaminar.

Para las muestras con cantidades de surfactante superiores a la CIC (DMt150, OMt150), la adsorción de PRM no generó cambios de la carga eléctrica superficial inicial, reflejando la prevalencia de interacciones hidrofóbicas, lo cual también se evidencia en la constancia del valor de pH con la adsorción del PRM. En el caso de las muestras BMt150 y BMt500, el pH bajó 0,6 unidades de pH con la adsorción del fungicida. Este comportamiento resulta llamativo debido a que, a los pH de equilibrio, el PRM se encuentra como una especie neutra y se esperarían valores de pH constantes.

Los valores de Dap mostraron en general un aumento para las muestras Organo-Mt con PRM adsorbido, con respecto a las muestras correspondientes sin PRM (Tabla 4.7). En particular, la formación de agregados más grandes encontrados con la adsorción del fungicida para las muestras OMt y DMt, respecto a las muestras BMt, podría ser asignada a interacciones hidrofóbicas entre partículas del PRM adsorbido en la superficie externa de las muestras OMt y DMt. Mientras que en las muestras BMt el menor aumento de los valores de Dap con la adsorción de PRM podría asignarse a dos comportamientos diferentes: el PRM no se adsorbe sobre la molécula orgánica y/o el BTMA se intercambió principalmente en la intercapa, como indica el valor casi constante de potencial zeta (Tabla 4.7), y en consecuencia solo una baja cantidad de BTMA podría interactuar con el PRM en la superficie externa para formar agregados más grandes.

4.3.3.3. Espectroscopía IR

La figura 4.8 muestra el espectro parcial de IR ($1750\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) del PRM y las muestras Mt, OMt150, DMt150 y BMt500 con y sin PRM adsorbido.

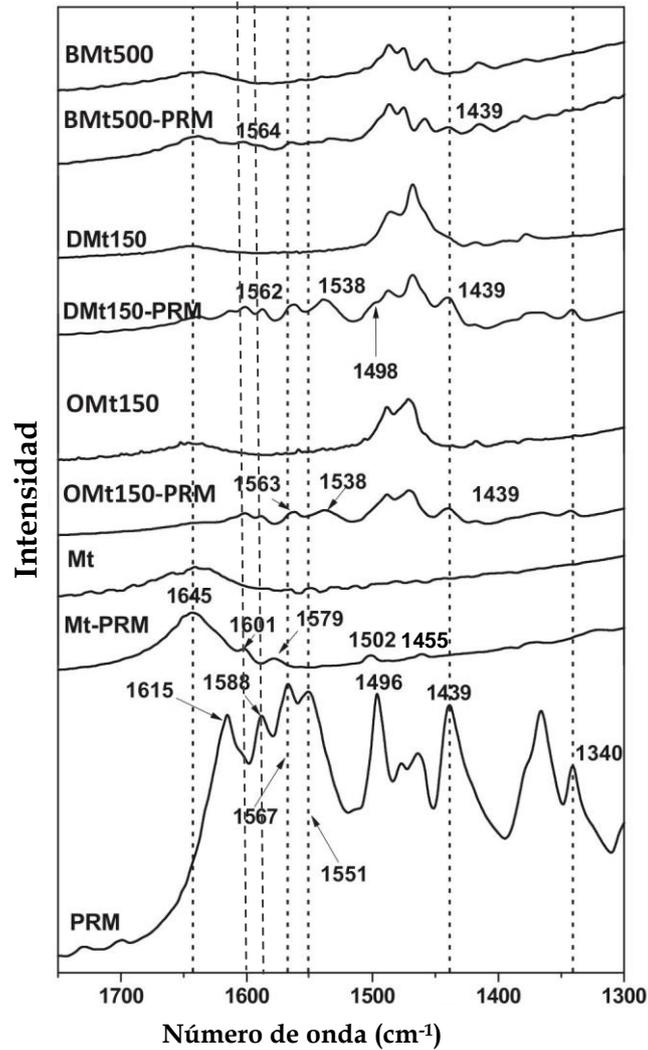


Figura 4.8. Espectros de IR en la región de 1750 a 1300 cm^{-1} del PRM puro, de la muestra Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas, antes y después de la adsorción del PRM.

La banda a 1615 cm^{-1} en el espectro de PRM corresponde a la deformación N-H en el grupo N-fenil pirimidina y, acorde a lo encontrado por Araña et al., (2008), después de la interacción con una superficie esta banda desaparece, apareciendo una nueva banda a 1601 cm^{-1} , lo cual indica que el grupo amino secundario de PRM está involucrado en la interacción. Sin embargo, Carvalho et al., (2003) atribuyó a la banda que aparece entre 1620-1600 cm^{-1} a la adsorción de piridina en sitios ácidos de Lewis de la Mt, por lo que, teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente en los estudios de adsorción-desorción, la banda a 1601 cm^{-1} en Mt-PRM puede ser atribuida a la adsorción del PRM a través de su

átomo de N pirimidínico cargado positivamente en los sitios ácidos de la Mt, mientras que para las Organo-Mt el grupo amino sería el involucrado en la adsorción.

Las bandas a 1588 y 1567 cm^{-1} en el espectro de PRM puro, fueron asignadas al modo de vibración (ν) C=C del anillo pirimidínico de PRM [Akyuz y Akyuz, (2003)], las cuales son muy sensibles a los distintos tipos de sitios de adsorción. En Mt-PRM, estas bandas están ausentes, apareciendo una nueva banda a 1579 cm^{-1} , la cual fue asignada a la adsorción en los sitios ácidos de Brønsted de la Mt a través de uno de los nitrógenos del anillo pirimidínico Carvalho et al., (2003). Por el contrario, en las muestras DMt150-PRM y OMt150-PRM, la posición de estas dos bandas prácticamente permanece constante (a 1587 y 1563 cm^{-1}) confirmando que este grupo no está involucrado en la adsorción. Es importante resaltar que en las muestras de OMt el aumento del contenido de ODTMA generó modificaciones de estas bandas, apareciendo solo una a 1576 cm^{-1} para las muestras OMt10-PRM y a 1563 cm^{-1} para la muestra OMt50-PRM (Fig. 4.9), lo cual se explica por las diferentes coberturas de ODTMA en estas muestras y por ende diferentes mecanismos de adsorción del PRM.

La banda a 1551 cm^{-1} en PRM fue asignada a la deformación N-H del anillo de anilina en una amina secundaria. Esta banda se desplazó a 1538 cm^{-1} en las muestras DMt150-PRM y OMt150-PRM (Fig. 4.8), corroborando que este grupo está involucrado en la adsorción del PRM sobre las Organo-Mt.

En el espectro de Mt-PRM se observó una banda a 1502 cm^{-1} , la cual también fue asignada a la adsorción del anillo pirimidínico en los sitios ácidos de la Mt, tal como encontró Carvalho et al., (2003) para la adsorción de piridina sobre Mt. Esta banda no distingue si la adsorción es en los sitios ácidos de Lewis o de Brønsted de la Mt. Para distinguirlas se pueden mencionar las bandas a 1579 y 1455 cm^{-1} , que corresponderían a la adsorción en los sitios de Brønsted y de Lewis, respectivamente.

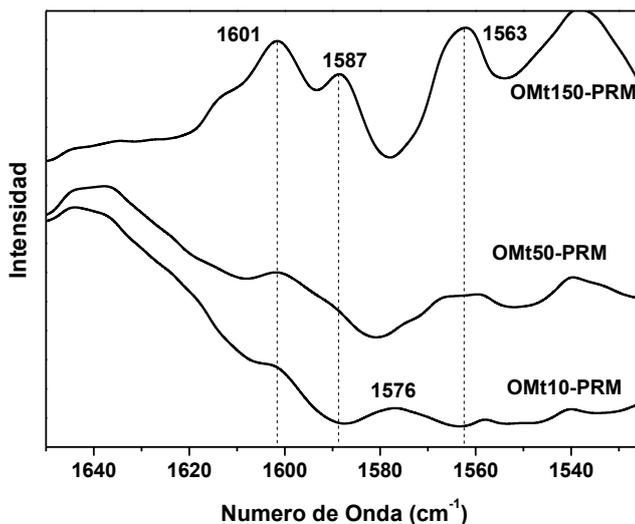


Figura 4.9. Espectros de IR en la región de 1650 a 1525 cm^{-1} de las OMT indicadas, después de la adsorción de PRM.

La banda a 1496 cm^{-1} corresponde a ν C=C del anillo anilínico del PRM, y sufre solamente un leve corrimiento luego de la interacción del fungicida con las muestras Mt ó DMt150 (1502 y 1498 cm^{-1} , respectivamente).

La banda a 1439 cm^{-1} en el espectro de PRM puede ser asignada al estiramiento C-N de la amina secundaria del anillo pirimidínico. Luego de la interacción con Organo-Mt esta banda no cambia, pero en la muestra Mt-PRM está ausente.

La banda a 1340 cm^{-1} en el espectro de PRM puede ser asignada al estiramiento C-N del grupo arilamino del anillo anilínico. En las muestras DMt150-PRM y OMT150-PRM esta banda no cambia pero en la muestra Mt-PRM está ausente.

4.3.3.4. ATD-TG

En la tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis térmico de las muestras con el PRM adsorbido. Se puede observar un aumento en el % de pérdida de masa para todas las muestras con el PRM adsorbido, en las regiones donde ocurre la descomposición del PRM (región II), respecto a las observadas por el adsorbente sin fungicida (Tablas 2.3, 2.4 y 2.5). Estos aumentos fueron asignados a la descomposición del PRM que se encuentra adsorbido en la

estructura de la Mt y las Organo-Mt y siguieron el orden encontrado en la adsorción del PRM, excepto para DMt150: OMt150 ($\approx 4,2$ %) > Mt ($\approx 3,1$ %) > OMt50 ($\approx 2,9$ %) > OMt 10 y BMt50 ($\approx 1,8$ y $1,6$ %, respectivamente) > BMt500 y BMt150 ($\approx 0,5$ y $0,2$ %, respectivamente).

Tabla 4.8. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD ($^{\circ}\text{C}$) de Mt, y Organo-Mts con PRM adsorbido y PRM puro.

Muestra	Región I (20-150 $^{\circ}\text{C}$)			Región II (150-550 $^{\circ}\text{C}$)			Región III (550-1000 $^{\circ}\text{C}$)		
	Pérdida de masa (%)	DTG ($^{\circ}\text{C}$)	ATD ($^{\circ}\text{C}$)	Pérdida de masa (%)	DTG ($^{\circ}\text{C}$)	ATD ($^{\circ}\text{C}$)	Pérdida de masa (%)	DTG ($^{\circ}\text{C}$)	ATD ($^{\circ}\text{C}$)
Mt	11,9	82 150	82 (en) 150 (en, h)	3,1	n.d.	n.d.	3,9	652 (d)	652 (en, d) 800 (ex) 921 (ex, h)
BMt50	10,1	58	68 (en)	7,5	350	350 (ex)	7,7	618 (d)	825 (ex) 901 (ex, h)
BMt150	4,4	48	72 (en)	9,1	347 412 (h)	347 (ex)	7,7	596 (d) 658 (h)	838 (ex) 903 (ex)
BMt500	5,3	32 143	n.d.	10,2	340	342 (ex)	7,2	594 (d) 665 (h)	842 (ex)
OMt10	11,8	42 142	53 (en)	6	334	310 (ex)	6,4	631 (d)	800 (ex)
OMt50	5,3	56	56 (en)	12	229 (h) 294 327 (h)	302 (ex) 327 (ex, h)	8,8	611 (d)	838 (ex) 927 (ex)
OMt150	2,2	45	58 (en)	24,8	258 331 (h)	283 (en) 331 (ex)	9	574 (d) 672	834 (ex) 927 (ex)
DMt150	2,1	35 57	n.d.	31,5	268 354	283 (ex) 354 (ex)	9,6	577 (d) 676	840 (ex) 920 (ex)
PRM	7	n.d.	97 (en)	93	205	205 (en)	n.c.	n.c.	n.c.

n.c.: no corresponde; n.d.: no detectado; (h): hombro; (d): deshidroxilación; (en): endotérmico; (ex): exotérmico.

En el caso del adsorbente DMt150 luego de la adsorción de PRM se observó una pérdida de masa $1,2$ % mayor que la obtenida en la misma muestra sin

fungicida, la cual no está de acuerdo con la tendencia encontrada en la adsorción ya que este adsorbente fue el que mostró mayor capacidad de adsorción. Este efecto podría indicar una parcial desorción del surfactante adsorbido inicialmente en la muestra DMt150.

Sin embargo, no fueron detectados los picos en el ATD correspondientes al PRM adsorbido en las Organo-Mt, probablemente debido a que el rango de temperaturas donde ocurren los procesos de oxidación térmica del fungicida sea similar al del surfactante y los picos queden solapados. La temperatura de descomposición del PRM puro fue detectada a 205 °C mediante un proceso endotérmico, cercana a las obtenidas por los surfactantes puros.

La aparición de un hombro a 229 °C en el DTG de la muestra OMt50 con PRM adsorbido podría ser asignada a la descomposición del PRM ya que este hombro no aparece en la misma muestra sin el PRM. En los demás adsorbentes este hombro no fue visualizado probablemente debido a la cantidad de surfactante presente en el caso de DMt150 y OMt150, y a una menor adsorción de PRM en el caso de OMt10 y BMt50, 150 y 500.

4.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió el comportamiento de adsorción de PRM sobre una muestra de Mt natural de la Patagonia Argentina, y sobre tres Organo-Mt modificadas con tres distintos surfactantes y diferentes porcentajes de los mismos respecto a la CIC de la Mt. Además se estudió el efecto de la relación sólido/líquido ($R_{s/l}$) en la adsorción del fungicida encontrándose que a medida que aumenta la misma, disminuye la capacidad de adsorción por unidad de masa. Sin embargo, el aumento de $R_{s/l}$ produjo mayores eficiencias en la remoción del PRM, encontrándose un valor óptimo para $R_{s/l}=1$ g/L.

Los datos experimentales de adsorción de PRM, a $R_{s/l}=1$ g/L, indicaron un aumento de adsorción del fungicida con la cantidad de surfactante presente en las Organo-Mt, lo cual fue asignado a interacciones del tipo hidrofóbicas entre el fungicida y los surfactantes. Este efecto no se cumplió para muestras de BMT,

debido a la menor superficie de Mt para interactuar con PRM y/o a la presencia de dímeros cargados positivamente en las muestras con mayor contenido orgánico, donde los anillos aromáticos del BTMA se encuentran menos accesibles para interactuar con los del PRM. La cinética de adsorción de PRM se ajustó al modelo de PSO, estando también involucrado el proceso de difusión intrapartícula en el proceso de adsorción. La desorción de PRM mostró un comportamiento irreversible en la muestra Mt, que cambió a reversible con el aumento del surfactante en su estructura. La irreversibilidad encontrada en la muestra Mt se debería a la adsorción del PRM en los sitios ácidos (Lewis y Brønsted) de la Mt, mediante interacciones electrostáticas más fuertes que las hidrofóbicas presentes en las muestras Organo-Mt, en las cuales se observó un proceso de adsorción reversible.

El ingreso del PRM en el espacio interlaminar solo pudo determinarse en la muestra Mt, con una modificación del espacio basal de 0,43 nm respecto a la Mt sin fungicida. En las Organo-Mt, la presencia de los distintos surfactantes genera un ensanchamiento de la intercapa por lo que la entrada del fungicida se vería apantallada, impidiendo la identificación de este proceso. La caracterización superficial de los complejos formados después de la adsorción de PRM en las muestras Organo-Mt mostró que a bajo contenido de surfactante, el fungicida apantalla parcialmente la carga negativa de la superficie externa de la arcilla, mientras que a mayor contenido de surfactante la constancia de los valores de potencial zeta, permiten indicar que la adsorción se produzca entre las moléculas neutras del PRM a través de interacciones hidrofóbicas con el surfactante. Mediante la espectroscopía infrarroja, se corroboró que en la muestra de Mt la adsorción se origina a través de interacciones del anillo pirimidínico en los sitios ácidos de la Mt, mientras que en las Organo-Mt el grupo amino es el que está involucrado en el proceso de adsorción. El análisis térmico, permitió determinar un aumento del % de pérdida de masa en las muestras con el fungicida adsorbido respecto a los adsorbentes iniciales, pero no se evidenciaron picos en el ATD debido a que la descomposición del PRM ocurre a temperaturas similares a la del surfactante.

Capítulo 5.

Adsorción de metil-tiofanato en montmorillonita y organo-montmorillonitas.

5.1. Introducción y objetivos específicos

Siguiendo las mismas líneas de investigación del capítulo anterior, en este capítulo se abordará el estudio de la adsorción-desorción de metil-tiofanato (TM) en muestras de Mt y diferentes Organo-Mt.

El TM, es un fungicida sistémico perteneciente a la familia de los bencimidazoles, los cuales aparecieron en el mercado en la década del 60 [Bovi Mitre et al., (2004)] y actúa como inhibidor de la mitosis celular [INTA, (2016)]. Es considerado por la Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos como “Clase II-moderadamente peligroso”. Se han encontrado pruebas de su toxicidad para la vida acuática [Hanlon et al., (2015); PPDB, (2011)], producción de efectos pro-oxidantes y genotóxicos en ratas [Feki et al., (2017)] y que afecta la fertilidad de conejos machos [Bououza et al., (2014)]. En su formulado comercial se lo puede encontrar en mezclas junto con otros fungicidas como: el tebuconazol y el metalaxil, utilizados para terapia de semillas, o de manera individual para el tratamiento post-cosecha.

El TM, de nombre IUPAC dimetil 4,4'-(o-fenilen) bis (3-tioalofanato) y peso molecular de 342,39 g/mol, presenta una baja solubilidad en agua (26,6 mg/L a 25°C) y es fotosensible presentando nueve productos de degradación cuando es

irradiado por luz UV [Chayata et al., (2016)]. En la figura 5.1 se muestra la estructura de la molécula y el equilibrio ácido-base del TM.

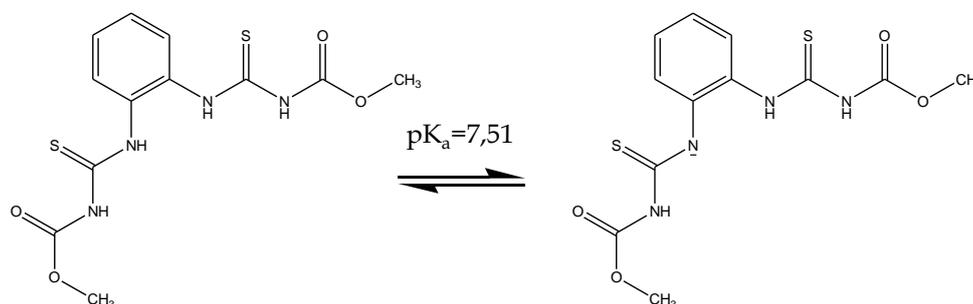


Figura 5.1. Equilibrio ácido-base de TM.

La adsorción de fungicidas pertenecientes a la familia de los bencimidazoles empleando como adsorbentes Mt y Organo-Mt, ha sido estudiada en tiabendazol y bencimidazol [Aharonson y Kafkafi, (1975); Gamba et al., (2017a); Lombardi et al., (2003b); Lombardi et al., (2006); Torres Sánchez et al., (2011)], donde el carácter catiónico de estas moléculas permitió obtener mayores rendimientos de adsorción en la Mt natural respecto a las Organo-Mt. Por este motivo, se prevé que el TM, al presentar un carácter aniónico, se adsorba más eficientemente en las muestras de Organo-Mt que en Mt, brindando una mejora también desde el punto de vista tecnológico según una de las hipótesis planteadas en esta tesis respecto a la coagulación de las Organo-Mt.

Los objetivos específicos de este capítulo son:

- ✓ Estudiar la cinética de adsorción de TM sobre muestras de Mt y diferentes Organo-Mt.
- ✓ Estudiar la adsorción de TM sobre los mismos adsorbentes intentando elucidar el mecanismo de adsorción que experimentan cada uno de ellos.
- ✓ Estudiar la desorción del fungicida previamente adsorbido evaluando la reversibilidad del proceso de adsorción.
- ✓ Caracterizar los productos de adsorción mediante diferentes técnicas.

5.2. Materiales y Métodos

5.2.1. Cinética de adsorción de metil-tiofanato (TM)

La cinética de adsorción de TM fue estudiada sobre los siguientes adsorbentes: DMt150, OMt150 y BMt500. Para ello, se empleó una solución inicial de TM de 10 mg/L y se mantuvo en contacto con cada adsorbente a diferentes tiempos de contacto desde 0,25 min. hasta 4 h. Los datos experimentales se ajustaron a los mismos 4 modelos cinéticos detallados en la sección 4.2.1.1.

5.2.2. Adsorción-desorción de TM

Al igual que en el caso del PRM, los experimentos de adsorción fueron realizados en *batch* (por duplicado), empleando una $R_{s/1} = 1$ g/L de solución y el rango de concentraciones iniciales (C_i) de TM utilizadas fue de 1 a 20 mg/L. Las suspensiones obtenidas adsorbente/adsorbato, se mantuvieron en agitación mecánica (200 RPM) durante 3 h a 20°C en tubos de vidrio Corex de 30 mL. El pH de las suspensiones se dejó evolucionar naturalmente. Alcanzado el equilibrio de adsorción, los sólidos fueron separados del sobrenadante por centrifugación (6000 RPM durante 15 min). El sobrenadante fue filtrado con filtros de nylon de 0,45 μm de tamaño de poro y la concentración de TM en el equilibrio (C_e) se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) con detección UV ($\lambda=262$ nm), empleando la misma columna detallada en capítulos anteriores. En este caso, la fase móvil que se empleó fue: acetonitrilo/agua (70/30), flujo de 1 mL/min y 20 μL como volumen de inyección. La cantidad de TM adsorbido se determinó según la ecuación 3.1.

Las isotermas de adsorción fueron analizadas empleando los modelos teóricos descritos en la sección 3.2.3.

Los sobrenadantes fueron congelados y luego liofilizados para realizar las caracterizaciones correspondientes que se detallan en secciones posteriores.

Los ensayos de desorción fueron realizados (por triplicado) inmediatamente después de la adsorción a tres concentraciones iniciales ($C_i = 3, 10$

y 20 mg/L). Para ello, luego del proceso de centrifugación, se retiró la mitad del volumen del sobrenadante y se agregó igual volumen de agua. Se agitó (200 RPM) durante 3 h, se centrifugó a 6000 RPM durante 15 min y se analizó por CLAR el sobrenadante. Este procedimiento de desorción fue realizado tres veces por cada punto seleccionado.

5.2.3. Caracterización de los productos de adsorción

5.2.3.1. DRX

Las muestras analizadas por DRX fueron preparadas de forma orientada como se detalla en la sección 2.2.2.1.

5.2.3.2. Potencial zeta y Dap

Para la determinación del potencial zeta y el Dap, las muestras post-adsorción fueron re-suspendidas en H₂O desionizada y analizadas en el equipo mencionado en la sección 2.2.2.2 y 2.2.2.3, sin modificación del pH.

5.2.3.3. Espectroscopía IR

Al igual que en el capítulo anterior, las muestras fueron preparadas formando una pastilla conteniendo un 1 % de la muestra diluida en KBr. El equipo y condiciones utilizadas fueron las mismas que las detalladas en la sección 2.2.2.6.

5.2.3.4. ATD.TG

Las muestras analizadas por ATD-TG se prepararon con la misma metodología detallada anteriormente (sección 2.2.2.5).

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Cinética de Adsorción de TM

Se realizó la cinética de adsorción de TM sobre las muestras DMt150, OMt150 y BMt500 cuantificando la concentración del fungicida en el sobrenadante

a diferentes intervalos de tiempo. En la figura 5.2 se muestran las curvas de C_{ads} en función del tiempo para los tres adsorbentes empleados. Los puntos representados corresponden a la media de dos réplicas.

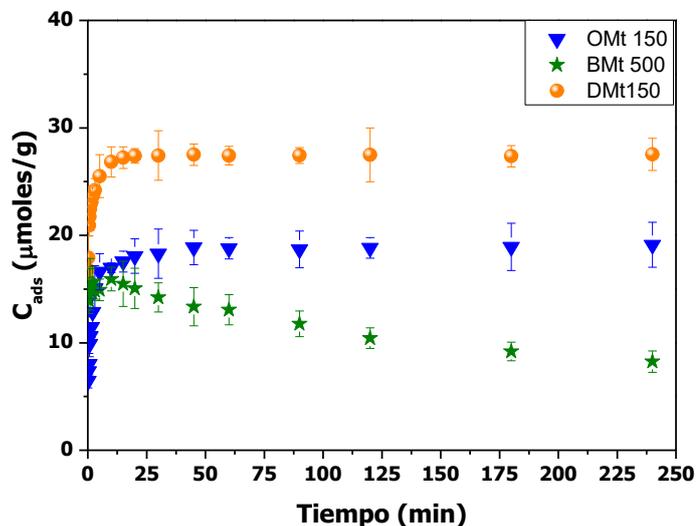


Figura 5.2. Cinéticas de adsorción de TM para las muestras DMt150, OMt150 y BMt500.

Como puede observarse en la figura 5.2, la adsorción de TM para OMt150 y DMt150 alcanza el equilibrio a los 25 min aproximadamente y ambas curvas siguen una tendencia exponencial. En el caso de la adsorción del fungicida sobre BMt500, se observa una rápida adsorción a tiempos muy cortos alcanzando un máximo a los 10 min. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, comienza a observarse una disminución de la cantidad adsorbida indicando que el fungicida se desorbe de BMt500 hasta llegar a un equilibrio luego de 180 min de contacto.

Los puntos experimentales de la figura 5.2 fueron ajustados a cuatro modelos cinéticos (detallados en la sección 4.2.1.1), los parámetros obtenidos y los ajustes realizados para cada modelo se muestran en la tabla 5.1 y figura A4 del Anexo A, respectivamente. Los valores de q_e fueron obtenidos experimentalmente a tiempos de contacto donde se alcanzó el equilibrio.

En las muestras DMt150 y OMt150, el modelo de PPO predijo capacidades de adsorción (q_e^{calc}) bastante más bajas que las obtenidas experimentalmente, coeficientes de correlación relativamente bajos y Δq (%) altos, indicando que este

modelo no es adecuado para describir la cinética de adsorción de TM en ninguno de los tres adsorbentes (BMt500 no ajustó con este modelo, $R^2 \ll 0,1$).

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos.

Muestra / Modelo		DMt150	OMt150	BMt500
	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	28 ± 1	$19,2 \pm 0,8$	9 ± 1
PPO	q_e^{cal} ($\mu\text{mol/g}$)	6 ± 1	8 ± 1	-
	k_1 (1/min)	$0,16 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	-
	R^2	0,9174	0,8206	-
	Δq (%)	84,6	86,02	-
PSO	q_e^{cal} ($\mu\text{mol/g}$)	$27,5 \pm 0,2$	$19,1 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,3$
	k_2 ($\text{g}/\text{mmol}\cdot\text{min}$)	$0,2 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$
	h ($\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{min}$)	131 ± 4	21 ± 4	$1,6 \pm 0,9$
	R^2	0,9999	0,9999	0,9815
	Δq (%)	12,18	20,61	70,37
DIP	k_{DIP} ($\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$)	$1,8 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$	-
	C ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	$19,6 \pm 0,8$	$4,7 \pm 0,3$	-
	R^2	0,7378	0,9816	-
	Δq (%)	89,1	3,99	-
Elovich	α ($\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{min}$)	$(13 \pm 3) \cdot 10^6$	$(8 \pm 4) \cdot 10^2$	-
	β ($\text{g}/\mu\text{mol}$)	$0,73 \pm 0,07$	$0,55 \pm 0,04$	-
	R^2	0,8603	0,9027	0,4954
	Δq (%)	5,57	10,33	13,93

El modelo de PSO presentó para los tres adsorbentes valores de q_e^{calc} similares a los obtenidos experimentalmente y buenos factores de correlación ($R^2 > 0,98$). Sin embargo, para la muestra BMt500 se observó un alto valor de Δq (%) probablemente debido a la desorción del TM mencionada anteriormente. En el caso de las muestras DMt150 y OMt150 el modelo de PSO podría representar la adsorción de TM sobre estos adsorbentes, involucrando un proceso de quimisorción. Además, el modelo de PSO puede ser interpretado como un tipo especial de cinética de Langmuir [Gupta y Bhattacharyya, (2011)], asumiendo que todos los sitios de adsorción son energéticamente iguales.

El modelo de DIP también presentó un buen ajuste con los datos experimentales para la muestra OMt150 a tiempos muy cortos de reacción (5 min.), indicando que, en ese período, el proceso de difusión intrapartícula podría ser el que gobierne la cinética de adsorción. Sin embargo, debido a que la recta obtenida del ajuste lineal en el gráfico de q_t frente a $t^{1/2}$ no pasa por el origen, la difusión intrapartícula no puede ser asignada como la etapa limitante de la velocidad, y serían otros procesos los que controlan la velocidad de adsorción.

Por último, el modelo de Elovich, ajustó bastante bien a los datos experimentales obtenidos para las muestras OMt150 y DMt150, dado por los bajos valores de Δq (%) determinados. Esto indicaría la presencia de sitios de adsorción heterogéneos con diferentes energías de activación. En el caso de la muestra BMt500, el proceso de desorción afecta la cinética de adsorción, contrario a lo que predice el modelo de Elovich.

El parámetro h en PSO y α en Elovich indicaron que la muestra DMt150 presenta una mayor velocidad inicial de adsorción que las OMt150 y BMt500, lo cual coincide con lo observado en la figura 5.2.

5.3.2. Adsorción-Desorción de TM

Las isothermas de adsorción de TM sobre los diferentes adsorbentes se muestran en la figura 5.3. Se observa que la adsorción de TM es mayor para las muestras Organo-Mt que para la Mt (adsorción prácticamente nula) y aumentó con el contenido de surfactante en las muestras BMt y OMt. Este último efecto indicaría la existencia de interacciones hidrofóbicas entre el TM y el surfactante de las Organo-Mt. Además, la muestra DMt150 presentó mayor adsorción que la OMt150, a pesar de que ambos tienen cantidades similares de surfactante respecto a la CIC (Tabla 2.2), revelando que la adsorción del fungicida depende también del tamaño de la molécula del surfactante empleado [Park et al., (2014); Toledo-Jaldin et al., (2017)]. El hecho de que las moléculas de DDAB presenten dos cadenas hidrocarbonadas le conferirían mayores interacciones hidrofóbicas entre las mismas (menor CMC o CVC, Xie et al., (2013)). Este efecto brindaría a la fracción

orgánica de la Organo-Mt intercambiada con DDAB mayor hidrofobicidad que aquellas muestras intercambiadas con ODTMA, aumentando la intensidad de las interacciones hidrofóbicas entre el TM y el surfactante. La capacidad de adsorción de TM mostró el siguiente orden: DMt150 ($\approx 60 \mu\text{mol/g}$) > OMt150 ($\approx 54 \mu\text{mol/g}$) > BMt500 ($\approx 19 \mu\text{mol/g}$) > BMt150 ($\approx 16 \mu\text{mol/g}$) \geq OMt50 ($\approx 15 \mu\text{mol/g}$) > BMt50 ($\approx 11 \mu\text{mol/g}$) > OMt10 ($\approx 5 \mu\text{mol/g}$) > Mt (esta última muestra prácticamente no adsorbe TM).

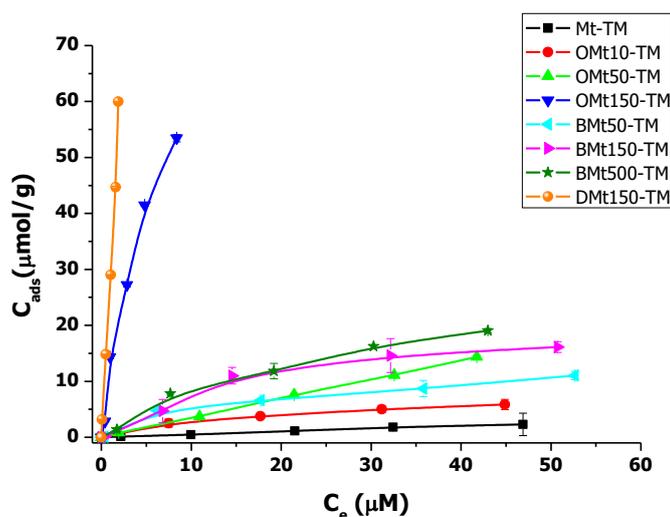


Figura 5.3. Isotermas de adsorción de TM sobre la muestra Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.

Para las muestras DMt150 y OMt150 (Fig. 5.3) la adsorción es prácticamente lineal y el equilibrio no fue alcanzado en el rango de concentraciones iniciales de TM empleadas. A pesar de este comportamiento, se realizaron ajustes de los datos experimentales con diferentes modelos matemáticos para intentar elucidar el mecanismo de adsorción de TM, sin perder de vista que para DMt150 y OMt150 podrían no ser adecuados los ajustes, debido a que se trabajó en la parte lineal de la isoterma.

Los parámetros obtenidos mediante el ajuste de los puntos experimentales a los modelos planteados se detallan en las tablas 5.2 y 5.3.

El ajuste de los datos experimentales con el modelo de Langmuir presentó buenos valores de R^2 para todos los adsorbentes ($R^2 > 0,96$), excepto para OMt50 y DMt150. Para las muestras donde el modelo de Langmuir ajusta bien, la

comparación de los valores de $Q_{\text{máx}}$ obtenidos, indica que a medida que aumenta la concentración del surfactante en OMt y BMt, aumenta también la cantidad de TM adsorbida (en coincidencia con lo encontrado para los puntos experimentales) lo cual, sumado a la casi nula adsorción de TM por parte de la Mt natural, reafirmaría la idea de la existencia de interacciones hidrofóbicas entre la fase orgánica presente en estas Organo-Mt y el fungicida.

Tabla 5.2. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de TM sobre la muestra Mt y las Organo-Mt indicadas.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\text{máx}}$ ($\mu\text{mol/g}$)	k_L (L/ μmol)	R^2	k_F (L/g)	$1/n$	R^2
OMt10	$8,1 \pm 0,5$	$0,054 \pm 0,008$	0,994	$0,9 \pm 0,1$	$0,50 \pm 0,04$	0,991
OMt50	na			$0,37 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,02$	0,999
OMt150	98 ± 15	$0,15 \pm 0,04$	0,987	14 ± 2	$0,66 \pm 0,08$	0,971
BMt50	13 ± 2	$0,07 \pm 0,03$	0,961	$1,7 \pm 0,4$	$0,47 \pm 0,07$	0,967
BMt150	23 ± 3	$0,05 \pm 0,02$	0,976	$2,3 \pm 0,9$	$0,5 \pm 0,1$	0,931
BMt500	30 ± 4	$0,04 \pm 0,01$	0,985	$2,0 \pm 0,5$	$0,60 \pm 0,07$	0,978
DMt150	na			28 ± 2	$1,1 \pm 0,1$	0,964

na: no ajusta al modelo

La aplicación del modelo de Freundlich indicó un buen ajuste ($R^2 > 0,93$) para todos los adsorbentes evaluados, por lo que los datos experimentales pueden ser descriptos por este modelo. Se observó que el valor de k_F es mayor para DMt150 y OMt150 lo cual indica una mayor afinidad de estos adsorbentes por el adsorbato, y que también se ve reflejado en el valor de la capacidad máxima de adsorción.

El modelo de Sips también mostró buenos ajustes con los datos experimentales ($R^2 > 0,97$) excepto, como en el caso del ajuste con Langmuir, para las muestras OMt50 y DMt150. El ajuste a este modelo indicaría que a bajas concentraciones del adsorbato las isothermas serían del tipo Freundlich, con sitios de adsorción heterogéneos, mientras que a altas concentraciones del adsorbato existiría una formación de monocapa como plantea el modelo de Langmuir.

El ajuste de los puntos experimentales al modelo de D-R permitió obtener la energía libre media de la adsorción (E , kJ/mol), la cual está dentro del rango de energía: $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ para todas las muestras (Tabla 5.3). Los valores

determinados de E indican que la adsorción del TM sobre estas muestras estaría gobernada por procesos de intercambio iónico.

Tabla 5.3. Parámetros de Sips y D-R para la adsorción de TM sobre las muestras de Organo-Mt indicadas.

Modelo Muestra	Sips				D-R		
	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	k _s (L/ μmol)	1/n	R ²	Q _{máx} ($\mu\text{mol/g}$)	E (KJ/ mol)	R ²
OMt10	11 \pm 3	0,02 \pm 0,01	0,8 \pm 0,1	0,998	57 \pm 8	11,6	0,996
OMt50	na				(1,5 \pm 0,3).10 ³	8,2	0,998
OMt150	(9 \pm 3).10 ¹	0,2 \pm 0,1	1,0 \pm 0,2	0,989	(2,0 \pm 0,8).10 ³	10,8	0,978
BMt50	(2 \pm 2).10 ¹	0,02 \pm 0,02	0,6 \pm 0,3	0,977	(8 \pm 2).10 ¹	12,2	0,974
BMt150	16,5 \pm 0,5	0,094 \pm 0,005	2,0 \pm 0,2	0,997	(1,6 \pm 0,8).10 ²	11,5	0,945
BMt500	(4 \pm 2).10 ¹	0,03 \pm 0,02	0,9 \pm 0,2	0,989	(3,0 \pm 0,9).10 ²	10,6	0,984
DMt150	na				(6 \pm 1).10 ⁴	8,7	0,981

na: no ajusta al modelo

Con el objetivo de obtener evidencias del mecanismo de adsorción del TM sobre estas muestras, se monitorearon los cambios en los valores de pH durante las adsorciones. Inicialmente, el pH de las soluciones de TM fue de $7,9 \pm 0,1$ (Tabla 5.4), lo cual indicó, considerando el $pK_a = 7,28$ del fungicida [PPDB, (2011)], que más de la mitad de las moléculas de TM se hallan cargadas negativamente. En la suspensión adsorbato/adsorbente, el pH se dejó evolucionar naturalmente hasta el equilibrio de la adsorción. En la tabla 5.4 se resumen los valores de pH iniciales y finales de las suspensiones, así como el pH de una suspensión del adsorbente en ausencia de TM y el pH de la solución de TM inicial. Para todas las muestras, se observó que el pH evolucionó prácticamente hasta el mismo valor de los adsorbentes iniciales luego de la adsorción del TM. Particularmente, para las muestras intercambiadas con ODTMA y DDAB, el pH inicial de la adsorción fue cercano al pH de la solución de TM. La disminución de pH encontrada luego de la adsorción de TM sobre las muestras OMt150 y DMt150 podría indicar que, además de las interacciones hidrofóbicas mencionadas anteriormente, ocurren también interacciones electrostáticas entre el TM cargado negativamente y la superficie de estas muestras cargadas positivamente.

Tabla 5.4. Valores de pH de los adsorbentes sin fungicida, y de los sistemas adsorbente/adsorbato inicial y final de la adsorción de TM sobre Mt y Organo-Mt.

Muestra	pH sin TM	pH inicial	pH final	pH TM
BMt50	6,3	6,6	6,7	
BMt150	6,7	6,8	6,7	
BMt500	6,7	6,9	6,7	7,89
OMt10	6,4	7,4	6,6	
OMt50	6,5	7,4	6,5	
OMt150	5,4	7,4	5,2	
DMt150	5,3	7,4	5,1	

Por otro lado, se evaluó la eficiencia de cada adsorbente en la remoción de TM (de acuerdo a la ecuación 4.13), en función de la concentración inicial aplicada (C_i), empleando una relación sólido-líquido de 1g/L. En la figura 5.4 se muestran estos resultados.

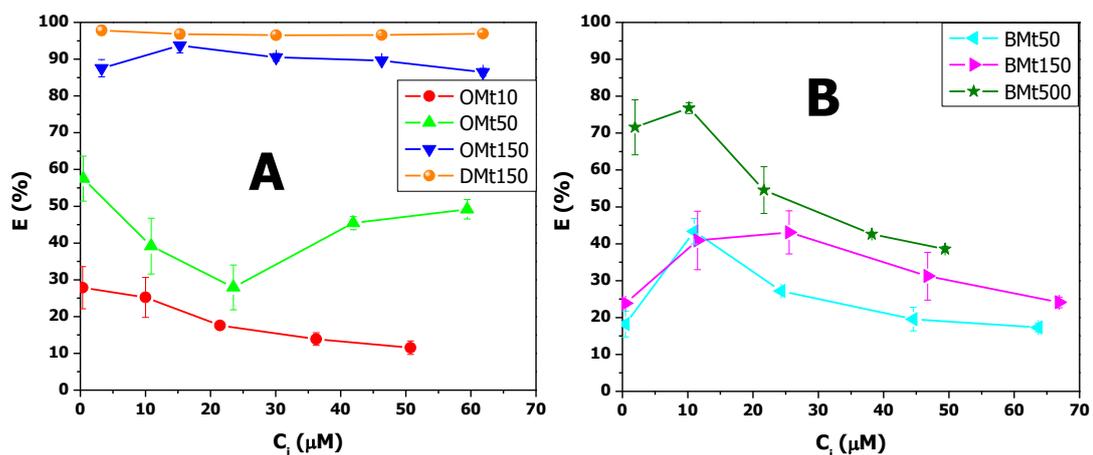


Figura 5.4. Eficiencia en la remoción de TM de las diferentes Organo-Mt en función de la concentración inicial del fungicida. A: adsorbentes con surfactantes lineales y B: adsorbentes con surfactante aromático.

Cómo se puede observar en la figura 5.4 A, DMt150, además de presentar la mayor $Q_{máx}$ (Fig. 5.3), presenta también una constancia en la eficiencia de remoción con la C_i de TM siendo mayor al 95 %. Similarmente, la muestra OMt150 también presentó gran eficiencia de remoción (≈ 90 %) para todas las C_i . Se observó además, que E (%) varía directamente con el contenido de ODTMA y que, para estas Organo-Mt, existe una dependencia con la C_i . En el caso de BMt se observaron tendencias similares a las encontradas para OMt, donde a mayores

contenidos orgánicos mayor E (%) de remoción y esta disminuye con la C_i del fungicida.

Es importante resaltar que tanto en DMt150 como en la muestra OMt150 el contenido orgánico supera la CIC de la Mt (Tabla 2.2) indicando que podría haber diferentes tipos de interacciones entre el TM y los adsorbentes dependiendo del porcentaje de surfactante respecto a la CIC de la Mt. Por lo tanto, se infiere que la concentración del surfactante juega un rol crucial en la adsorción del fungicida.

Los estudios de desorción del TM (Fig. 5.5) mostraron que el proceso es prácticamente irreversible para las muestras OMt150 y DMt150 dado por los altos valores de H y por los bajos porcentajes de desorción obtenidos (Tabla 5.5). Esta irreversibilidad fue menor (y mayor % de desorción) cuanto menor fue el contenido orgánico en el caso de las OMt lo cual podría sugerir diferentes tipos de adsorción.

Tabla 5.5. Porcentaje de TM desorbido (% D) y coeficiente de histéresis (H) de las muestras indicadas a diferentes concentraciones iniciales de TM (3, 10 y 20 mg/L).

Muestra	C_{ads} máxima (μ moles TM/g Mt)	% D			H		
		3 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	3 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
Mt	-	-	-	-	-	-	-
OMt10	5,8 \pm 0,9	40,9	35,7	38,8	1,6 \pm 0,4	2,1 \pm 0,3	1,9 \pm 0,7
OMt50	14,4 \pm 0,3	19,1	59,2	41,3	7 \pm 2	1,5 \pm 0,1	2,8 \pm 0,6
OMt150	53,4 \pm 0,6	14,6	10,1	5,8	10 \pm 3	3,5 \pm 0,8	10 \pm 3
BMt50	11,0 \pm 0,7	69,6	40,4	50,8	0,6 \pm 0,2	1,4 \pm 0,7	1,1 \pm 0,3
BMt150	16 \pm 1	53	41,1	30,0	1,1 \pm 0,3	1,2 \pm 0,3	2,4 \pm 0,8
BMt500	19,0 \pm 0,4	41	29,9	29,6	2,4 \pm 0,9	2,5 \pm 0,8	3 \pm 1
DMt150	59,96 \pm 0,04	0,9	2,4	3,9	173 \pm 81	37 \pm 11	8 \pm 3

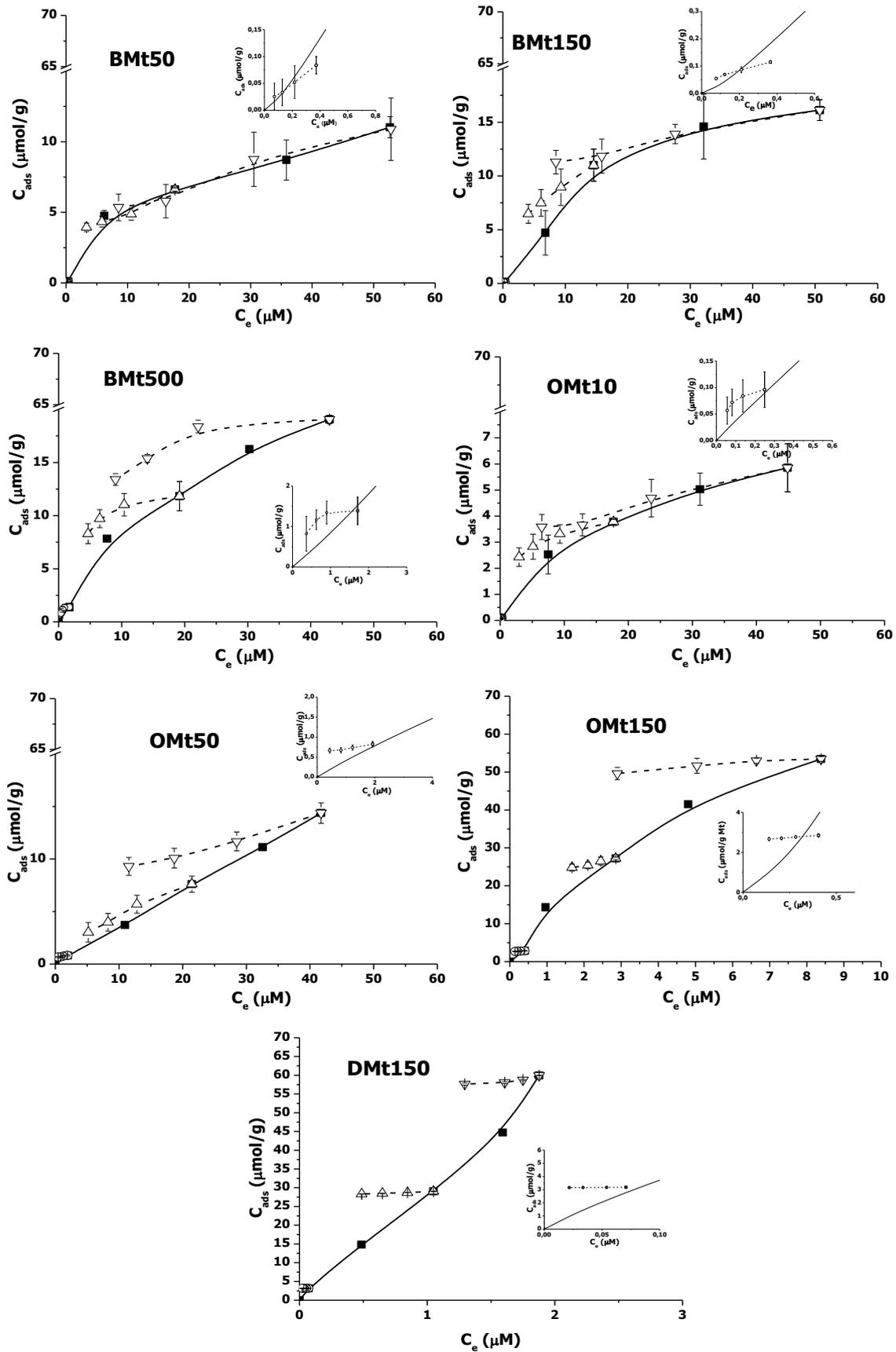


Figura 5.5. Isothermas de adsorción-desorción de TM sobre la muestra Mt y las Organo-Mt indicadas.

Frente a estos resultados, lo que se propone es que a bajos contenidos de surfactante la adsorción del TM se produce principalmente por la existencia de interacciones hidrofóbicas entre el fungicida y las micelas presentes en el espacio interlaminar, mientras que a mayores contenidos de ODTMA, además de estas interacciones, existirían otras más fuertes que las hidrofóbicas tales como las interacciones electrostáticas mencionadas anteriormente.

Además, en los adsorbentes con mayor contenido de surfactante se observó que a bajas concentraciones de fungicida, hay menor desorción indicando que el TM se encuentra más fuertemente adsorbido. A medida que aumenta la concentración del TM, la interacción se hace cada vez más débil y por ello el valor de H disminuye.

5.3.3. Caracterización de los productos de adsorción

5.3.3.1. DRX

En la tabla 5.6 se exponen los valores de espaciado interlaminar de las muestras antes y después de la adsorción de TM. Al igual que lo mencionado en el caso del PRM, no se observan cambios significativos en el d001 probablemente debido a que la baja cantidad adsorbida del TM no es suficiente para generar cambios superiores a la sensibilidad de la técnica ($\pm 0,01$ nm) y/o a que la entrada del TM al espacio interlaminar podría estar inhibida o apantallada por la presencia del surfactante.

Tabla 5.6. Variación del espacio interlaminar con la adsorción del TM para la muestra Mt y las diferentes Organo-Mt indicadas.

Muestra	Espacio Interlaminar adsorbente crudo (nm) ^a	Espacio Interlaminar Post Adsorción (nm)
Mt	1,25	1,25
OMt 10	1,43	1,44
OMt 50	1,77	1,77
OMt 150	2,01	2,01
BMt 50	1,48	1,48
BMt 150	1,47	1,48
BMt 500	1,48	1,48
DMt 150	3,06	3,06

a: datos de las figuras 2.14, 2.15 y 2.16

5.3.3.2. Potencial Zeta y Dap

Los valores de potencial zeta obtenidos (Tabla 5.7), muestran que la adsorción de TM, aumenta la carga eléctrica superficial negativa en las muestras intercambiadas con BTMA, lo cual se debe al carácter aniónico del fungicida. Este aumento fue mayor para las muestras con mayor cantidad adsorbida de TM.

Tabla 5.7. Variación del potencial zeta (PZ) y diámetro aparente de partículas (Dap) con la adsorción del TM para las diferentes Organo-Mt. Los valores de pH mostrados son los obtenidos naturalmente al suspender las muestras en una solución de KCl 1.10^{-3} M.

Muestra	Antes de la adsorción de TM			Después de la adsorción de TM		
	pH	PZ (mV)	Dap (nm)	pH	PZ (mV)	Dap (nm)
BMt50	6,3	-30,6 ± 1,2	1174 ± 72	6,4	-30,8 ± 0,4	1283 ± 65
BMt150	6,7	-29,6 ± 0,6	2043 ± 99	6,4	-34,7 ± 1,2	2056 ± 200
BMt500	6,7	-29,4 ± 0,6	2207 ± 45	6,4	-37,4 ± 1,9	2264 ± 171
OMt10	6,4	-34,2 ± 1,4	788 ± 17	6,6	-33,0 ± 0,5	1056 ± 41
OMt50	6,5	-17,7 ± 0,8	1515 ± 53	6,4	-28,7 ± 1,8	2710 ± 172
OMt150	5,4	27,9 ± 0,3	3022 ± 97	5,5	33,7 ± 1,3	14337 ± 5082
DMt150	5,3	27,3 ± 0,6	4586 ± 106	5,8	38,9 ± 1,3	32682 ± 7592

En el caso de las muestras intercambiadas con ODTMA y DDAB, solo en la muestra OMt50 se observó un aumento de la carga eléctrica superficial negativa con la adsorción de TM. En la muestra OMt10 el PZ permaneció prácticamente constante (al igual que en BMt50) debido probablemente a la baja cantidad adsorbida del fungicida. Por el contrario, para las muestras con mayor cantidad de TM adsorbida, se observó un aumento de la carga eléctrica superficial positiva, lo cual no resulta consistente con la existencia de interacciones electrostáticas entre el TM y el adsorbente, propuesto anteriormente. Con el objetivo de comprender estos resultados, se estudió la variación del PZ y del Dap, de una suspensión de DDAB 6 mM (concentración empleada en la obtención de DMt150), con la concentración del TM (Fig. 5.6).

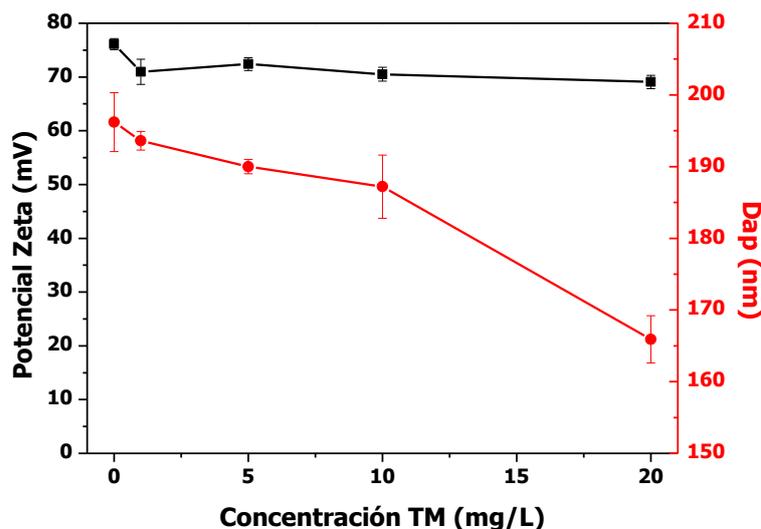


Figura 5.6. Variación del PZ y el Dap de DDAB 6 mM con la concentración del fungicida ($\text{pH} = 6,9 \pm 0,1$).

Cómo era de esperar, el PZ del surfactante es altamente positivo y se observó que disminuye con la concentración del TM debido al carácter aniónico de este. Además, se evidenció también que el Dap de las vesículas de DDAB presentes en la suspensión ($\text{CVC}_{\text{DDAB}} \ll 6 \text{ mM}$) disminuyó con el aumento de la concentración de TM, evidenciando la existencia de interacciones hidrofóbicas propuestas anteriormente. Estos resultados podrían sugerir que el aumento de PZ observado para la muestra DMt150 luego de la adsorción del TM, respecto a la misma sin el fungicida, podría deberse a que parte de las vesículas del DDAB con el TM se estarían liberando al seno de la suspensión, elevando así el PZ. Debido a que los estudios de desorción indicaron una baja desorción del TM, solo una pequeña parte de las vesículas se estarían liberando pero, dado al alto valor de PZ que estas tienen, serían suficientes para elevar el PZ de DMt150 post-adsorción del TM. Si bien no pudo estudiarse la variación de PZ con la concentración del TM en una suspensión de ODTMA (cristaliza a $T < 40^\circ\text{C}$), esta discusión puede hacerse extensiva a lo ocurrido en la muestra OMt150. Además, mediante la determinación del %C total de los sólidos, se obtuvo que la desorción de ODTMA y DDAB en las muestras OMt150 y DMt150 fue de 3,2 y 2,6 %, respectivamente, teniendo en cuenta un blanco (sin fungicida) tratado en las mismas condiciones de la adsorción. Si bien estos compuestos podrían representar un nuevo foco de

contaminación, el bajo porcentaje liberado y que, debido a su carga positiva, son fuertemente retenidos en los coloides presentes en aguas y suelos cargados negativamente disminuyendo su toxicidad, no presentarían un riesgo alguno.

La variación del Dap con la adsorción del fungicida (Tabla 5.7), evidenció un aumento general para las muestras OMt y DMt con TM adsorbido, con respecto a las muestras correspondientes sin el fungicida. Este aumento de Dap, fue mayor para las muestras con mayor contenido de TM y podría ser asignado a las diferentes interacciones del TM con la superficie externa de los adsorbentes. En el caso de las muestras BMt, el Dap se mantuvo constante luego de la adsorción del fungicida y esto podría deberse a la menor hidrofobicidad de estas muestras ya que la molécula de BTMA no presenta una cadena alquílica larga como las moléculas de ODTMA y DDAB, y por ende, es menos hidrofóbica que estas.

5.2.3.3. Espectroscopía IR

La espectroscopía IR se utilizó para intentar elucidar cambios en los grupos funcionales del TM, Mt y/o surfactante luego del proceso de adsorción del fungicida. Debido a que la cantidad adsorbida de TM es muy baja respecto a la cantidad del adsorbente, solo fue posible visualizar bandas correspondientes al TM adsorbido en la muestra DMt150. En la figura 5.7 se observa el espectro de IR entre 1900 y 1500 cm^{-1} del TM, DMt150-TM y DMt150. Cabe aclarar que, para poder visualizar las bandas en DMt150-TM, la escala antes del corte es de dos órdenes de magnitud menor que la escala posterior al mismo. Se utilizó esta región porque fue en la única donde se pudieron evidenciar bandas correspondientes al TM en el sistema adsorbente/adsorbato.

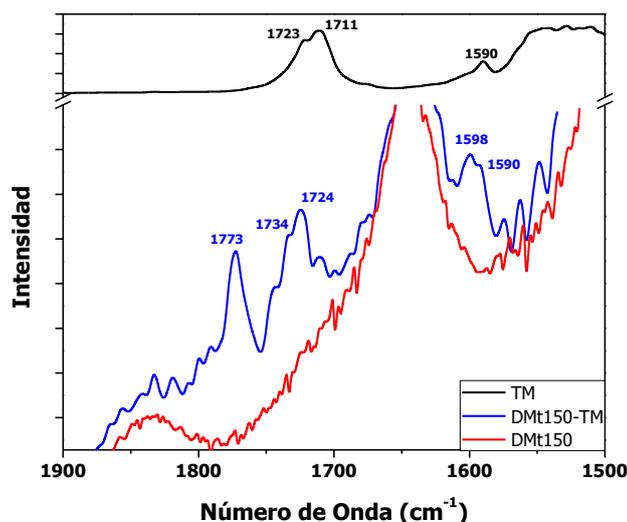


Figura 5.7. Espectro de IR en la región de 1900 a 1500 cm^{-1} de TM, DMt150 y DMt150-TM.

En el espectro del TM puro, la banda a 1711-1723 cm^{-1} es la banda típica asociada al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carbonilo y la banda a 1590 cm^{-1} está asociada al estiramiento C=C del anillo aromático. En el espectro de la muestra DMt150-TM se observan tres bandas nuevas respecto al espectro de DMt150 sin TM. Las mismas son a 1590-1598 cm^{-1} , 1724-1734 cm^{-1} y a 1773 cm^{-1} . La banda a 1590 cm^{-1} corresponde al estiramiento C=C del anillo aromático del TM y pareciera estar solapada con otra banda a 1598 cm^{-1} a la cual no se logró asignar interacción de algún grupo funcional. En cambio, la banda correspondiente al carbonilo sufrió un desplazamiento de 1711-1723 cm^{-1} hasta 1724-1734 cm^{-1} , lo cual indicaría que este grupo participa en la adsorción del TM. Celis et al., (2000) observaron un corrimiento similar del grupo carbonilo del triadimefón, cuando este se adsorbió sobre una Mt intercambiada con octadecilamonio, y lo asignaron a la existencia de enlaces de hidrógeno entre el grupo carbonilo y el grupo amino monosustituido. En el caso de la interacción del TM con el DDAB presente en DMt150, no hay posibilidades de formar enlaces de hidrógeno debido a que el grupo amino del surfactante se encuentra tetra-sustituido. Sin embargo, el desplazamiento de esta banda indicaría la existencia de algún tipo de interacción entre el grupo carbonilo del TM y el grupo amino del surfactante que podrían ser del tipo de Van der Waals o de dispersión de London. Si bien estas interacciones

son débiles, el aumento de las mismas debido al aumento del contenido orgánico de la DMt150, sumado a las interacciones iónicas e hidrofóbicas mencionadas con anterioridad, explicaría la baja desorción encontrada para esta muestra. Este efecto probablemente se podría hacer extensivo al adsorbente OMt150, que presentó menor adsorción debido quizás a la menor cantidad de micelas respecto a la concentración de vesículas de DMt150 (CMC_{ODTMA} : 0,34 mM; CVC_{DDAB} : 35 μ M).

5.2.3.4. ATD-TG

En la tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos del análisis térmico de las muestras Organo-Mt con adsorción de TM.

Para el caso de la Mt que no adsorbe el fungicida se observaron los picos característicos de la Mt natural junto con las pérdidas de masa correspondientes a sus procesos de deshidratación y deshidroxilación descritos en el Capítulo 2.

En lo que respecta a las muestras Organo-Mt, la menor pérdida de masa en la región I respecto a la Mt, está asignada a la presencia de los distintos surfactantes (sección 2.3.5). En la región II se observó un aumento del porcentaje de pérdida de masa para las muestras con adsorción de TM, debido a la descomposición de este. Además, si bien se observó un aumento en el porcentaje de pérdida de masa en la muestra DMt150 con TM, el mismo corresponde a 2,3 %. Este porcentaje no está de acuerdo con la máxima adsorción observada en los estudios de adsorción, ya que para OMt150 la pérdida de masa es 4,1 % mayor que la misma muestra sin el fungicida adsorbido. Estos resultados podrían estar relacionado con lo mencionado anteriormente respecto a la pequeña desorción del surfactante en esta muestra. Excepto para la muestra DMt150, el aumento en el porcentaje de pérdida de masa de las demás muestras siguió prácticamente el mismo orden que el encontrado en la adsorción de TM: OMt150 (\approx 4,1 %) > BMt500 (1%) > BMt150 y BMt150 (\approx 0,8 % ambas) \geq OMt50 (\approx 0,7 %) > OMt10 (\approx 0,5 %). Cabe destacar que para las muestras de BMt y de OMt con contenido orgánico inferior a la CEC, la cantidad adsorbida en masa de TM representa una fracción muy pequeña respecto al total de la muestra y por ello es que los porcentajes de pérdida de masa son similares entre sí.

Al igual que lo encontrado para el caso del PRM, no se detectaron los picos de ATD correspondientes a la descomposición del fungicida adsorbido en las Organo-Mt. Cabe destacar que el TM puro presentó una temperatura de descomposición, a partir del DTG, de 185 °C asociado a un proceso endotérmico, el cual podría estar superponiéndose al pico de descomposición de los surfactantes presentes en las Organo-Mt o, como ya se mencionó, a la poca cantidad adsorbida (en masa) del TM.

Tabla 5.8. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de Mt, y Organo-Mts con TM adsorbido y TM puro.

Muestra	Región I (20-150 °C)			Región II (150-550°C)			Región III (550-1000°C)		
	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)
Mt-TM	14,3	68 143	75 (en) 150 (en)	n.c.	n.c.	n.c.	3	658 (d)	652 (en)
BMt50-TM	9,3	62 133 (h)	68 (en)	6,7	348	354 (ex)	6	619 (d)	828 (ex) 927 (ex, h)
BMt150-TM	6,4	48	58 (en)	9,7	348	348 (ex)	8	600 (d)	828 (ex) 927 (ex, h)
BMt500-TM	4,4	46	56 (en)	10,7	340 415 (h)	344 (ex)	6,3	609 (d)	826 (ex) 929 (ex, h)
OMt10-TM	12	73 141	75 (en) 148 (en)	4,7	328	317 (ex)	5	636 (d)	815 (ex)
OMt50-TM	5,4	52 91 (h) 136 (h)	56 (en)	9,8	299 330 (h)	302 (ex) 332 (ex, h)	8,7	605 (d)	840 (ex) 927 (ex)
OMt150-TM	4,4	38 52 135	56 (en)	24,7	253 291 (h) 336 (h)	247 (ex, h) 273 (ex, h) 330 (ex)	9,3	591(d) 664	838 ex 923 (ex)
DMt150-TM	2,4	38 127	46 (en)	32,6	253 287 (h)	273 (ex, h) 338 (ex)	8,9	589 (d) 676	834 (ex) 920 (ex)
TM	n.c.	n.c.	n.c.	100	185	185 (en)	n.c.	n.c.	n.c.

n.c.: no corresponde; (h): hombro; (d): deshidroxilación; (en): endotérmico; (ex): exotérmico.

5.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió la adsorción del TM sobre muestras de Mt y tres Organo-Mt intercambiadas con distintos surfactantes y diferentes % respecto a la CIC.

La cinética de adsorción evidenció que el equilibrio fue alcanzado a los 25 min. de contacto para las muestras OMt150 y DMt150, y que en BMt500 se llega a un máximo a los 10 min y luego el TM comienza a desorberse. Esta desorción afecta a la cinética de adsorción y por ello este adsorbente no ajustó a ninguno de los 4 modelos cinéticos estudiados. PSO y Elovich evidenciaron un alto R^2 para OMt150 y DMt150 indicando la existencia de sitios de adsorción homogéneos (PSO) y heterogéneos (Elovich). En OMt150 se evidenció también que la difusión intrapartícula del TM está presente a tiempos cortos de contacto (5 min.).

Se observó que la adsorción de TM se ve favorecida por la presencia de los surfactantes ya que en la Mt natural no se observa adsorción del fungicida, indicando que el surfactante juega un rol crucial en dicha adsorción (interacciones hidrofóbicas entre la fracción orgánica de las Organo-Mt y el TM) y además es dependiente de la concentración del mismo en las Organo-Mt. Las muestras que presentaron mayor capacidad de adsorción fueron OMt150 y DMt150, indicando que la formación de micelas/vesículas favorecería la adsorción (concentraciones muy elevadas respecto a la CMC y CVC).

En todas las muestras los datos experimentales de las adsorciones ajustaron al modelo de Freundlich, indicando la presencia de sitios de adsorción heterogéneos. Mientras que los modelos de Langmuir y Sips describieron bastante bien el proceso de adsorción, excepto para las muestras OMt50 y DMt150. El modelo de D-R permitió obtener los valores de la energía de adsorción, los cuales indicarían la presencia de interacciones iónicas en la adsorción del TM. La evaluación de la evolución del pH durante la adsorción, permitió inferir la presencia de interacciones electrostáticas, entre el TM y la superficie cargada positivamente de los adsorbentes OMt150 y DMt150.

Las muestras OMt150 y DMt150, además de presentar las mayores capacidades de adsorción, presentaron porcentajes de eficiencias de remoción del TM superiores al 90 % para todas las concentraciones iniciales empleadas.

Se obtuvieron bajos porcentajes de desorción y altos valores del coeficiente de histéresis para las muestras con altos contenidos orgánicos (superiores a la CIC de la Mt), mientras que mayores porcentajes de desorción fueron alcanzados a medida que disminuyó el contenido orgánico. Por lo tanto, se propone que a bajos contenidos de surfactante la adsorción del TM se produce principalmente por interacciones hidrofóbicas entre el fungicida y el surfactante presente en el espacio interlamilar, mientras que a mayores contenidos de surfactante, además de las interacciones hidrofóbicas, existirían otras más fuertes tales como las interacciones electrostáticas o del tipo iónicas.

Mediante DRX no se logró determinar si el TM adsorbido ingresa al espacio interlamilar debido a que no se evidenciaron cambios en el valor del plano d001 de los adsorbentes iniciales y los sistemas adsorbente/adsorbato.

Las medidas de potencial zeta indicaron una disminución de la carga eléctrica superficial negativa luego de la adsorción del fungicida sobre las muestras con contenido de surfactante menor a la CIC de la Mt debido al carácter aniónico del TM. A pesar de esto, en las muestras cuyo contenido orgánico superó la CIC de la Mt, la adsorción del TM produjo un aumento del potencial zeta y podría ser asociado a la desorción de micelas del surfactante, las cuales presentan un potencial zeta altamente positivo. Por otro lado, la adsorción del TM provocó un aumento del diámetro aparente de los aglomerados probablemente debido a los cambios observados en la carga superficial.

La espectroscopía infrarroja evidenció que el grupo carbonilo del TM está implicado en el proceso de adsorción ya que la banda asociada a este grupo presentó un corrimiento hacia frecuencias mayores cuando el TM se encontraba adsorbido sobre DMt150.

En el análisis térmico de las muestras estudiadas, el aumento en el porcentaje de pérdida de masa en la región II (150-550°C) de las muestras con el TM adsorbido respecto a las respectivas iniciales, fue asociado a la

descomposición térmica del fungicida adsorbido. Sin embargo, estos procesos no pudieron ser identificados en el ATD debido probablemente a que la cantidad adsorbida en masa representa una fracción muy pequeña respecto a las muestras y a que los surfactantes presentes en los adsorbentes se descomponen térmicamente en la misma región que el fungicida.

Los resultados obtenidos en este capítulo, a pesar de que una fracción del surfactante inicial se desorba, las bajas cantidades desorbidas y la alta adsorción en los coloides presentes en suelo y agua a los que quedan fuertemente retenidos permiten inferir un bajo riesgo de contaminación y así tener expectativas en el empleo de Organo-Mt para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria frutícola.

Capítulo 6.

Adsorción de mezclas de fungicidas, efecto de los coadyuvantes, estudios de floculación y filtración en columna.

6.1. Introducción y objetivos específicos

Hasta aquí se ha analizado la adsorción de los diferentes fungicidas (de alta pureza) individualmente y sus interacciones con diferentes adsorbentes. Sin embargo, en los sistemas reales suelen aplicarse mezclas de agroquímicos donde en los formulado de estos suelen existir los siguientes componentes [Cid, (2014b)]:

- ✓ Ingrediente activo (IA): es el que posee la actividad pesticida.
- ✓ Sustancias inertes: no interaccionan con el IA pero permiten aumentar su volumen y controlar la dosificación.
- ✓ Aditivos: tampoco interaccionan con el IA (colorantes, espesantes, odorizantes, etc.)
- ✓ Coadyuvantes: se adicionan al formulado con el fin de mejorar la actividad de los agroquímicos o facilitar su aplicación.

Por lo tanto, en los efluentes reales la situación es bastante diferente a lo estudiado en el laboratorio con los fungicidas puros. Generalmente, las empresas que comercializan los fungicidas no informan el tipo de coadyuvantes empleado en cada formulación pero suelen clasificarse como muestra la figura 6.1.

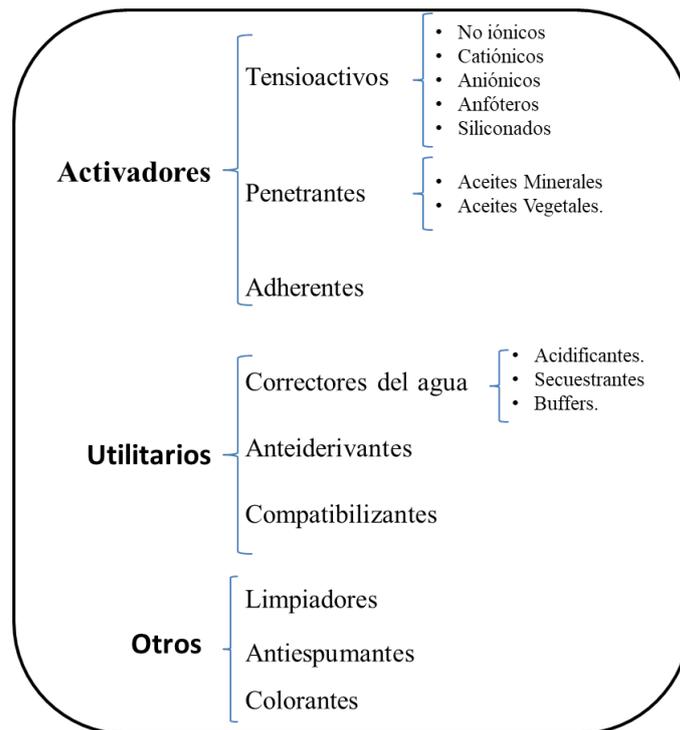


Figura 6.1. Clasificación de los coadyuvantes [Cid, (2014b)].

Los formulados comerciales de los agroquímicos suelen comercializarse bajo diferentes “formatos o aspectos”. En el caso particular del PRM comercial (PRMc), una de sus formulaciones comerciales es el Pyrus® SC 400, el cual se presenta en forma de suspensión concentrada, donde el ingrediente activo está como cristales poco solubles en agua, encontrándose suspendido mediante la presencia de coadyuvantes. El TM comercial (TMc), en su formulación denominada Enovit® Metil, se encuentra como un polvo dispersable en agua de color blanco amarillento cuyo IA se encuentra en un 70 % P/P.

Diversos estudios han sido realizados evaluando el efecto de los coadyuvantes en distintos pesticidas. En el caso del PRMc, se ha demostrado que la presencia de coadyuvantes reduce la volatilidad del IA [Houbraken et al., (2015)], evitando la contaminación en cultivos cercanos y residentes de la zona donde se aplica. Para el formulado comercial de fludioxonil, la presencia de coadyuvantes incrementa cinco veces la solubilidad del mismo en agua pura, generando un aumento de la adsorción del fungicida en suelos [Pose-Juan et al., (2011)]. De manera similar, el efecto de la presencia de coadyuvantes en el formulado de penconazol genera un aumento de adsorción en suelos [Pose-Juan et

al., (2010)], mientras que para el triticonazol, la adsorción no se ve modificada a pesar del aumento de la solubilidad [Beigel y Barriuso, (2000)].

Además, en los sistemas agrícolas, cuando se mezclan diferentes productos para su pulverización, se pueden observar distintos efectos: aditivo (cada uno de los productos produce el mismo resultado que si hubiera sido aplicado individualmente), sinérgico (la mezcla supera el efecto de cada uno de los productos aplicados de manera individual) o antagónico (contrario al sinérgico) [Cid, (2014a)].

La primera parte de este capítulo está centrada en la adsorción de mezclas de PRM y TM empleando la misma nomenclatura utilizada en el ambiente agro-productor para evaluar la existencia de un efecto aditivo, sinérgico o antagónico en la adsorción conjunta de ambos fungicidas, y en evaluar el efecto de los coadyuvantes en la adsorción del principio activo.

Además, la utilización de las montmorillonitas como coagulantes en tratamientos de clarificación de jugos de frutas y vino como floculante simple [Savic et al., (2014)] y su capacidad para la coagulación-floculación en combinación con otros agentes tales como polímeros en pre-tratamientos de residuos acuosos [Rytwo et al., (2013)], ha sido puesta de manifiesto. Asimismo, las Organo-Mt han mostrado un efecto de coagulación debido a que la incorporación de una amina cuaternaria provoca una menor hidrofiliidad de la Mt [Hojiyev et al., (2016)], mientras que en los tratamientos de aguas su uso como agente floculante simple no ha sido bien estudiado todavía. Por todo ello en este capítulo, también se realizará un estudio de floculación de los adsorbentes con mejores capacidades de adsorción de PRM y TM mediante el análisis de la turbidez. Una buena y rápida coagulación-floculación luego del tratamiento de aguas contaminadas, sería importante desde el punto de vista tecnológico ya que facilitaría la separación del sólido conteniendo al contaminante por simple decantación.

Debido a que todos los estudios evaluados previamente fueron desarrollados en sistemas en *batch*, su aplicación a nivel industrial implicaría un importante gasto en sistemas de mezclado y de separación del sólido y el líquido. Los antecedentes de sistemas de filtración en columnas, empleando mezclas de

arena con Organo-Mt, han sido informados para la retención de perclorato [Nir et al., (2015)], de cromo [Qurie et al., (2013)], de ciano-bacterias y ciano-toxinas en muestras de lago [Sukenik et al., (2017)] y para diferentes tipos de pesticidas [Nir et al., (2012); Qurie et al., (2016); Undabeytia et al., (2008)]. Asimismo, el carbón activado (CA) ha sido empleado generalmente en columnas de lecho fijo para el tratamiento de aguas residuales, siendo eficiente en la eliminación de ciertos pesticidas, surfactantes y cloro [Paune et al., (1998)]. Por ello, en este capítulo se desarrollará un estudio preliminar de un sistema continuo (filtración en columna), empleando mezclas de arena con bajos contenidos de Organo-Mt como adsorbente. Además, se ha demostrado que las Organo-Mt compiten con el CA para la retención de una variedad de contaminantes orgánicos [Ake et al., (2003); Beall, (2003)]. Por todo esto, se incluyó en este capítulo la comparación en las eficiencias de remoción de TM empleando Organo-Mt y CA.

Por último, este capítulo abordará una posible aplicación de los residuos generados en los estudios de filtración, permitiendo su disposición final. Para ello se mezclarán los rellenos de las columnas con cementos comerciales y se realizarán estudios de lixiviación en sistemas que simulan condiciones ambientales.

Por ende, los objetivos específicos de este capítulo son:

- ✓ Estudiar el efecto en la adsorción de mezclas de PRM y TM en Mt y Organo-Mt.
- ✓ Evaluar el efecto de los coadyuvantes presentes en los formulados comerciales de PRM y TM (PRMc y TMc) sobre la adsorción de los principios activos en Mt y Organo-Mt.
- ✓ Estudiar la floculación de los sistemas adsorbato/adsorbente mediante medidas de turbidez.
- ✓ Evaluar la remoción de TM en un sistema continuo (en columna) empleando mezclas de Organo-Mt y arena y comparar dicha eficiencia con el empleo de CA.
- ✓ Estudiar, de manera preliminar, la disposición de los residuos sólidos generados post-adsorción.

6.2. Materiales y Métodos

6.2.1. Adsorción de PRM-TM

Las adsorciones de las mezclas de PRM-TM fueron estudiadas en muestras de Mt, OMt150 y DMt150. Las mismas fueron realizadas con una relación sólido-líquido de 1 g/L y con concentraciones iniciales de los fungicidas en el mismo rango de concentraciones que el empleado en la adsorción de los fungicidas individuales (1-80 mg/L para PRM y 0,25-20 mg/L para TM), en las cuales la relación PRM/TM es de 4:1, similar a la relación de solubilidad máxima en agua de cada fungicida. Además, los límites máximos de residuos (LMR) de peras y manzanas varían dependiendo de la regulación de cada país, siendo siempre mayor la cantidad permitida de PRM. Particularmente en la Argentina los LMR son de 5 mg/Kg para PRM y 1 mg/Kg para TM [INTA, (2016)]. Las cantidades adsorbidas fueron cuantificadas de acuerdo a lo detallado en los capítulos 4 y 5 para PRM y TM, respectivamente.

6.2.2. Caracterización de los productos de adsorción

La caracterización de los productos de adsorción fue realizada por DRX y ATD-TG de igual manera que lo presentado para los productos de adsorción de los fungicidas adsorbidos de manera individual (capítulos 4 y 5), mientras que el potencial zeta fue determinado en función del pH utilizando KCl 10^{-3} M como electrolito soporte.

6.2.3. Efecto de los coadyuvantes presentes en el formulado comercial en la adsorción de PRM y TM sobre las Organo-Mt.

Los estudios de adsorción descriptos en los capítulos 4 y 5 fueron realizados empleando una solución de PRM y de TM a partir de estándares de alto grado de pureza > 99%. Esto fue de utilidad para realizar los estudios con diferentes modelos matemáticos e intentar elucidar los procesos de adsorción en los diferentes adsorbentes, pero está claro que no es la situación que se plantea en la

aplicación real de cada fungicida. Para acercarse al escenario real, se emplearon los formulados comerciales de PRM y TM (Pyrus® 400 SC y Enovit® Metil 70 WP, respectivamente) para realizar la adsorción de los principios activos sobre DMt150 y OMt150, en los mismos rangos de concentraciones iniciales que los empleados en los estándares, y así analizar si existe un efecto sinérgico o antagónico de los coadyuvantes presentes.

6.2.4. Estudios de floculación

Los estudios de floculación se realizaron determinando la turbidez de los sobrenadantes luego del contacto de los adsorbentes con suspensiones de cada fungicida, empleando un equipo de determinación de la turbidez en solución (Turbiquant 1500IR). Para los experimentos de floculación, se utilizaron los formulados comerciales de PRMc y TMc.

El procedimiento de agitación, fue similar al informado por Ghimici y Nichifor, (2012) para la floculación de un polielectrólito anfifílico en una suspensión de arcilla. El mismo consistió en añadir la suspensión del fungicida a una dada cantidad de adsorbente (en polvo) agitando durante 5 min a 800 RPM para romper los flóculos que pudieran generarse al principio, luego a 400 RPM durante 15 min para la adsorción del fungicida y finalmente las suspensiones se mantuvieron en reposo durante 5 min.

Para la adsorción de PRMc se evaluaron dos procedimientos diferentes: el primero fue manteniendo constante la dosis del adsorbente (Mt y DMt150) en 0,7 g/L y variando la concentración de PRMc (0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20; 50 y 100 mg/L) y en el segundo se mantuvo constante la concentración de PRMc (250 mg/L) y se varió la dosis del adsorbente (Mt, OMt150 y DMt150) entre 0,1 y 5 g/L. En el primer caso se expresó la turbidez en unidades nefelométricas de turbidez (NTU) y se graficó frente a la concentración de PRMc y, en el segundo, se expresó el % de turbidez relativa a un blanco de PRMc en función de la dosis del adsorbente empleado.

En el caso del TMc sólo se realizó el segundo procedimiento, donde se mantuvo constante la concentración de TMc (250 mg/L) y se varió la dosis del adsorbente de igual manera que lo detallado previamente para el PRMc.

Para ambos fungicidas se determinó la cantidad adsorbida en función de la dosis empleada, utilizando la CLAR-UV como técnica cuantitativa, en las mismas condiciones utilizadas para los fungicidas individuales (secciones 4.2.2 y 5.2.2). Además, se determinó el potencial zeta de los flóculos obtenidos dispersándolos a una concentración de 1 g/L en H₂O, empleando el mismo equipo detallado en el capítulo 2.

En el caso particular de los flóculos obtenidos para TMc, se determinó también la distribución de tamaño de partículas empleando un analizador de tamaño de partículas Mastersizer 2000 de Malvern. Este equipo, a diferencia del utilizado para la determinación del diámetro aparente (Dap) de partículas, brinda una distribución del tamaño de partículas en donde la suspensión a analizar se encuentra circulando constantemente a través del sistema y no de manera estática. En las determinaciones aquí realizadas, se utilizó un modelo que asume que las partículas son esféricas [*Single narrow mode (spherical)*].

6.2.5. Estudios de filtración en columna

Los estudios de filtración en columna fueron realizados solamente para el TM debido a que, como se evidenció en el capítulo anterior, este fungicida casi no presentó desorción. La solución de TM a filtrar, fue preparada a partir de su formulado comercial con una concentración de 5 mg/L.

La filtración fue llevada a cabo sobre las muestras OMT150 y DMt150 debido a que presentaron las mayores capacidades de adsorción del TM. Los resultados sobre estas muestras no fueron comparadas con la Mt por dos razones principales: la primera fue que la Mt no presentó adsorción del TM y la segunda, debido a que la Mt natural tiene gran capacidad de hinchamiento en medio acuoso lo cual podría generar una obturación de la columna. A modo de comparación, se estudió la filtración del TM en columna utilizando un carbón activado (carbon

black Printex 60, CA) como adsorbente, debido a su amplia utilización como adsorbente de compuestos orgánicos [Crini et al., (2017); Hu et al., (1997); Paune et al., (1998)].

Las columnas fueron rellenas con arena de mar (Cicarelli, tamaño de partícula 0,106-0,850 mm) y diferentes % de los adsorbentes.

El procedimiento empleado para la filtración en columna, de 2 cm de diámetro (Fig. 6.2), fue el siguiente: se colocó 0,25 g de lana de vidrio en la parte inferior de la columna, para evitar que el relleno obture los poros de la placa porosa de vidrio. Luego se agregó lentamente la mezcla de arena con los diferentes porcentajes de adsorbente (1 y 2 %), previamente mezclados de forma manual (en todos los casos la masa de la mezcla final fue de 35 g y la longitud del lecho de 7 cm). Finalmente, en la parte superior se colocó 0,25 g de lana de vidrio para evitar dispersión del relleno cuando cae la gota de la solución a filtrar.

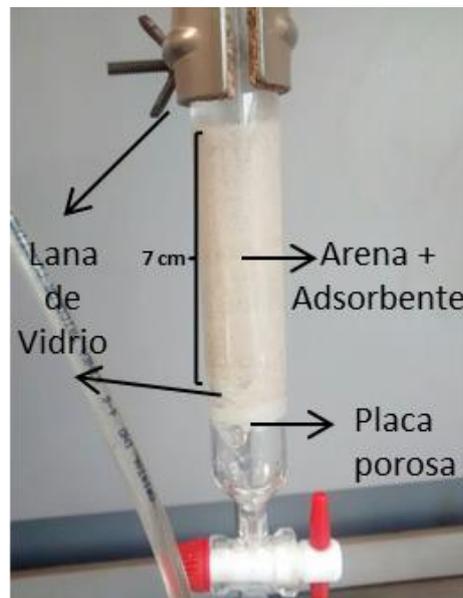


Figura 6.2. Diseño de la columna de filtración utilizada.

Antes de iniciar la filtración del TMc, la columna fue acondicionada mediante el pasaje de un flujo de H₂O destilada (de abajo hacia arriba), empleando una bomba peristáltica a una velocidad de 1,4 mL/min.

Una vez acondicionada la columna, se comenzó con el goteo de una solución de TMc de 5 mg/L a un flujo constante de 7,6 mL/min y se tomaron alícuotas a diferentes volúmenes filtrados para evaluar la remoción del TM.

El contenido de TM no retenido fue determinado mediante CLAR-UV, y se calculó por diferencia el contenido retenido en cada volumen filtrado.

6.2.6. Estudio preliminar de una posible aplicación y/o disposición de los residuos sólidos generados

En esta sección, se abordó una posible solución para la disposición de los residuos sólidos generados luego de la filtración en columna. Para ello, el relleno de la columna fue secado por 48 h en estufa a 80 °C y luego mezclado con cemento (Loma Negra CPC 40) en relación 3:1 (arena:cemento). A la mezcla resultante se le agregó la cantidad necesaria de agua para que la relación H₂O/cemento fuese de 0,5. Se procedió a realizar las probetas (Fig. 6.20) con una presión de 1 ton/m². Las probetas se realizaron por triplicado para cada mezcla, las cuales se dejaron fraguar durante 28 días a temperatura ambiente.

Una vez transcurrido este período, se continuó con los estudios de lixiviación, empleando el Método 1312 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos [EPA, (1990)]. Para ello, las probetas fueron molidas en mortero de ágata y se formó una suspensión con una solución diluida de H₂SO₄/HNO₃ (60/40) a pH 4,2. La relación sólido-líquido empleada fue de 50 g/L. Se mantuvo en agitación esta suspensión toda la noche a 25 °C, luego se centrifugó y el TM lixiviado se cuantificó por CLAR. Este procedimiento fue realizado por duplicado y los valores promedios obtenidos fueron expresados como porcentajes respecto del contenido inicial de TM en la muestra sólida. El mismo procedimiento fue realizado para las mezclas de arena con los diferentes adsorbentes.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Adsorción de PRM-TM

En las figuras 6.3 y 6.4 se muestran las isothermas de adsorción de PRM y TM, respectivamente, como adsorbatos individuales y como mezclas de ambos.

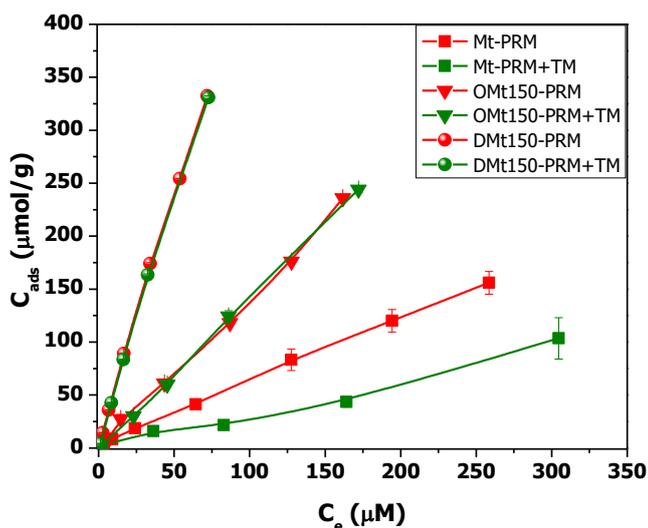


Figura 6.3. Isothermas de adsorción de PRM como adsorbato individual y como mezcla con TM, para las muestras Mt y Organo-Mt indicadas.

En el caso de la adsorción del PRM por parte de las Organo-Mt, la presencia de TM no influyó en la adsorción de PRM permaneciendo la misma cantidad adsorbida que cuando se realizó la adsorción de manera individual. Esto indica que el TM no afecta a las interacciones del tipo hidrofóbicas que existen entre el PRM y los surfactantes de las Organo-Mt y ambos fungicidas no compiten por los mismos sitios de adsorción.

Por el contrario, en Mt la presencia de TM provocó un efecto antagónico en la adsorción del PRM, ya que la cantidad adsorbida de PRM disminuyó aproximadamente un 35% respecto al valor obtenido para la adsorción del PRM de manera individual. Como se vio en el capítulo 4, el PRM se adsorbe en los sitios ácidos de la Mt y, si bien el TM no se adsorbe en la Mt, la menor adsorción del PRM observada en presencia de TM respecto a la observada como adsorbato individual podría indicar que el TM afecta estos sitios ácidos haciéndolos menos reactivos.

Respecto a la adsorción del TM en presencia del PRM, se observó una pequeña disminución respecto a la adsorción de manera individual en las Organo-Mt. Evidentemente, la presencia del PRM también afecta un poco la interacción del TM con los surfactantes de las Organo-Mt, a pesar de no competir por los mismos sitios de adsorción (Fig. 6.4).

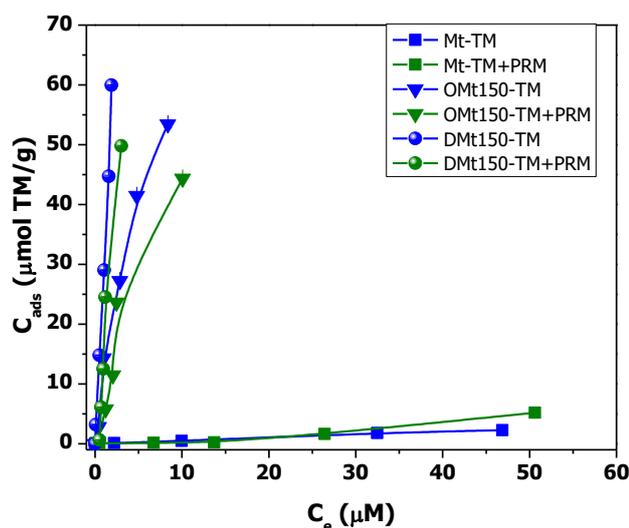


Figura 6.4. Isothermas de adsorción de TM como simple adsorbato y en mezcla con PRM, para las muestras Mt y Organo-Mt indicadas.

En el caso de la Mt, la mezcla de fungicidas no produjo cambio alguno en la adsorción del TM.

Con el objetivo de evaluar la presencia de interacciones moleculares entre PRM y TM, se realizó una curva espectral de los fungicidas individuales y de la mezcla equimolar de ellos, en el rango de $\lambda = 190-700$ nm (Fig. 6.5).

En la curva espectral del PRM individual se observó un máximo de absorbancia a 269 nm mientras que el TM presentó dos bandas de absorción, una a 208 nm y otra a 263 nm (Fig. 6.5). La curva espectral de la mezcla equimolar de PRM y TM, no mostró un corrimiento significativo de las bandas de absorción respecto a las de los fungicidas individuales (Fig. 6.5), lo que podría indicar que no existen interacciones intermoleculares entre ellos. Además, el espectro suma de las absorbancias de los fungicidas individuales concuerda en gran medida con el obtenido experimentalmente para la mezcla equimolar (Fig. no mostrada), lo que corroboraría la no existencia de interacciones intermoleculares entre los

fungicidas. Por lo tanto, la disminución de la adsorción de TM en presencia de PRM observada en las dos Organo-Mt, podría deberse a que el PRM se encuentra en una relación 4 veces mayor que el TM (ambos tienen altas eficiencias de adsorción (Fig. 4.4 y 5.4)) y no a interacciones intermoleculares entre ellos.

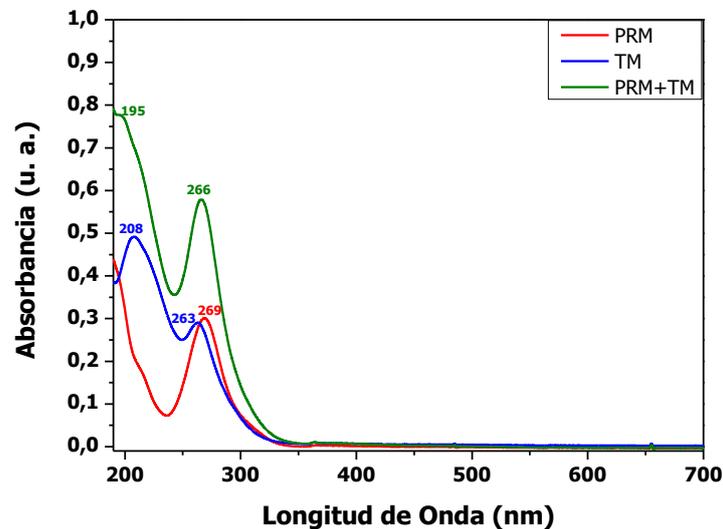


Figura 6.5. Curva espectral en el rango de $\lambda = 190-500$ nm de los fungicidas individuales y de la mezcla equimolar (0,0015 mM) de ellos.

6.3.2. Caracterización de los productos de adsorción

El aumento del espaciado interlamilar con la adsorción de ambos fungicidas en la mezcla respecto a los mismos independientemente, fue de 0,09 y 0,18 nm (Tabla 6.1) para las muestras OMt150 y DMt150, respectivamente, lo cual evidenció la incorporación de ambos fungicidas en la intercapa.

Tabla 6.1. Efecto en el espacio interlamilar en las muestras Mt, OMt150 y DMt150 sin adsorción y con la adsorción de PRM y TM de manera individual y con mezcla de ambos.

Muestra	d001 (nm)			
	Crudo ^a	PRM ^b	TM ^c	PRM+TM
Mt	1,25	1,39	1,25	1,42
OMt150	2,01	2,01	2,01	2,10
DMt150	3,06	3,06	3,06	3,24

a: datos de las figuras 2.14 y 2.15

b: datos de la figura 4.7

c: datos de la tabla 5.6

En el caso de la Mt, como era de esperarse, el valor de d_{001} obtenido para la adsorción de la mezcla de fungicidas es similar al observado en el producto de adsorción del PRM individual ya que el TM no se adsorbió sobre Mt (capítulo 5).

Mediante medidas del PZ (Fig. 6.6) se detectó en la muestra Mt, una pequeña disminución de la carga eléctrica superficial negativa en todo el rango de pH, luego de la adsorción de los fungicidas individuales y de la mezcla de los mismos. En el caso del PRM adsorbido de manera individual, como ya se discutió en el capítulo 4, esta variación podría deberse a la existencia de interacciones electrostáticas entre el fungicida y la superficie de la Mt. Mientras que, a pesar de que el TM no se adsorbe en la Mt, se observa una leve disminución del PZ negativo lo cual evidenciaría que afecta los sitios de carga variable, provocando además que la curva de potencial zeta de la mezcla de fungicidas esté por debajo de la correspondiente al PRM individual.

En el caso de las Organo-Mt, se observó que la adsorción de los fungicidas (de manera individual y como mezclas) provocó una leve disminución del PZ positivo en todo el rango de pH, siendo mayor esta disminución a pH alcalinos. La menor disminución del PZ fue observada para la adsorción del PRM individual lo cual evidenciaría que, además de la existencia de interacciones hidrofóbicas entre el fungicida y la fracción orgánica de las Organo-Mt discutidas en el capítulo 4, existirían interacciones del PRM con los bordes de la Organo-Mt, produciendo la mencionada disminución del PZ a pH alcalino. Cabe destacar que las medidas de PZ analizadas en el capítulo 4 fueron realizadas en agua y al pH natural de la suspensión y por ello no fue evidenciado el rol de los bordes en ese capítulo. Del mismo modo, la adsorción del TM produjo una leve disminución del PZ debido a su carácter aniónico. En el capítulo 5, el aumento de PZ luego de la adsorción del TM en las Organo-Mt se asignó al PZ del surfactante removido de las Organo-Mt que se encontraba en suspensión. En este caso, el empleo de electrolito soporte para la determinación de estas muestras, podría apantallar el PZ del surfactante debido probablemente a la formación de par iónico con los iones Cl^- en suspensión, y por ello es que no se observa el mismo comportamiento. Por lo tanto, el PZ determinado aquí correspondería a las partículas

adsorbato/adsorbente y no a la suma de estas y las micelas del surfactante como se mencionó en el capítulo 5.

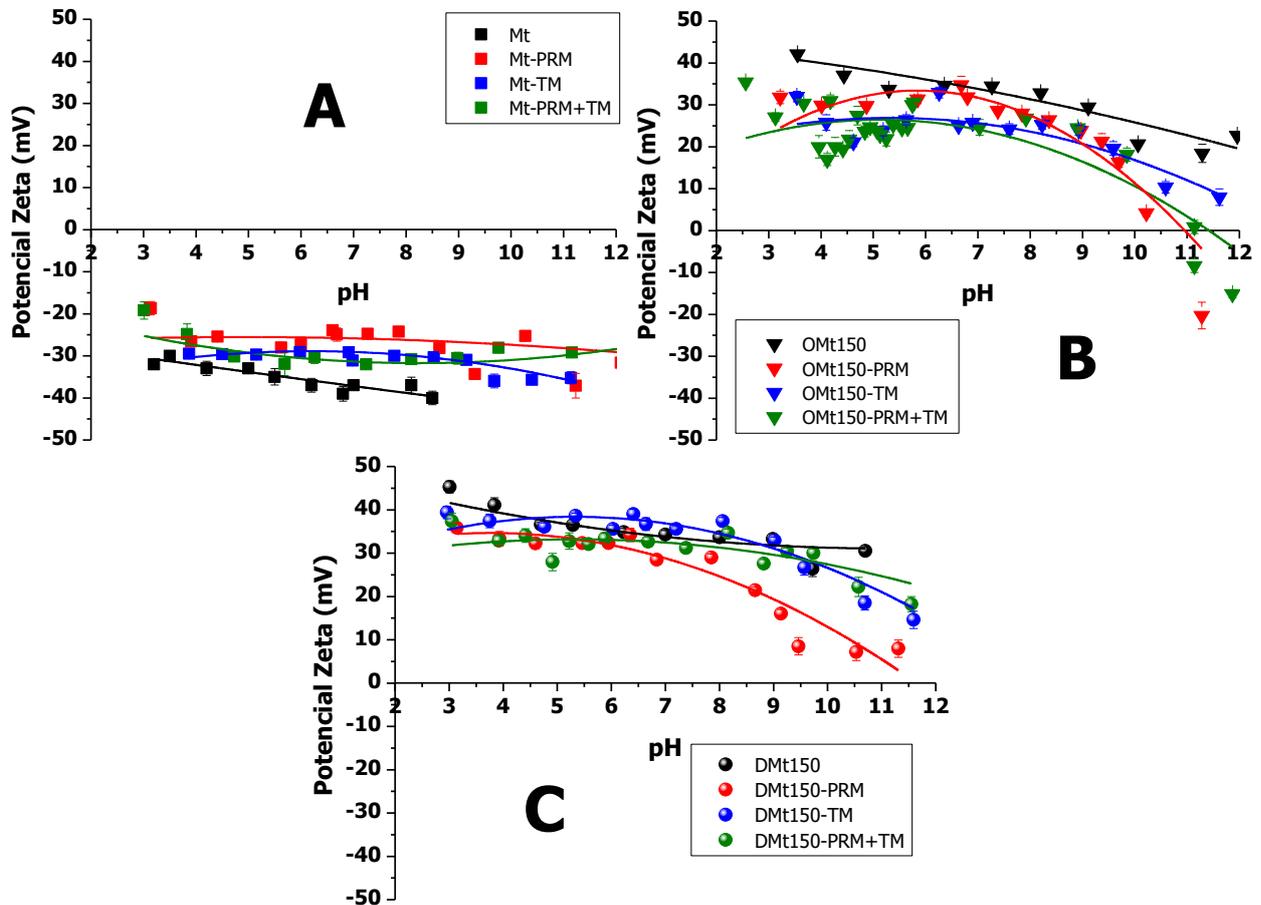


Figura 6.6. Potencial zeta en función del pH para las muestras Mt, OMt150 y DMt150 sin fungicidas adsorbidos, con PRM y TM adsorbidos de manera individual y como mezclas de ellos. A: Mt, B:OMt150 y C: DMt150.

En la tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos por análisis térmico (ATD-TG) de los sólidos post-adsorción de la mezcla de fungicidas. Allí se observa que la muestra de Mt-PRM+TM presenta una pérdida de masa en la región II más baja que la observada para Mt-PRM (tabla 4.8) corroborando el efecto antagónico encontrado. Por otro lado, en las muestras OMt150 y DMt150 luego de la adsorción de la mezcla de fungicidas, se esperaría una mayor pérdida de masa respecto a las mismas muestras luego de la adsorción de los fungicidas por separado. Esto fue evidenciado para la muestra DMt150 que presentó una pérdida de masa de un 2,8% mayor que la obtenida con DMt150-PRM y 3,7 % mayor para el caso de DMt150-TM. No obstante, por ATD no se pudo discriminar entre los

procesos de oxidación del surfactante previamente adsorbido con la oxidación de los fungicidas. Para el caso de la muestra OMt150, no se observó un aumento de la pérdida de masa luego de la adsorción de la mezcla de fungicidas respecto a las muestras con las respectivas adsorciones de los fungicidas individuales, lo cual no es coherente con los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción. Sin embargo, la pérdida de masa si resultó mayor respecto a la pérdida de masa del adsorbente puro.

Tabla 6.2. Porcentajes de pérdida de masa y picos de DTG y ATD (°C) de Mt, OMt150 y DMt150 con la mezcla de PRM+TM adsorbida.

Muestra	Región I (20-150 °C)			Región II (150-550°C)			Región III (550-1000°C)		
	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)	Pérdida de masa (%)	DTG (°C)	ATD (°C)
Mt	9	38 (h) 57 131	64 (en)	1,6	n.d.	n.d.	3,1	642 (d)	799 (ex)
OMt150	3,4	56	65 (en)	22	263 295 (h) 345 (h)	287 (ex, h) 335 (ex)	9,4	583 (d) 691	840 (ex) 924 (ex)
DMt150	4	36 47 (h) 129 (h)	44 (en)	34,3	259 289 (h)	277 (ex, h) 313 (ex, h) 340 (ex)	10,4	590 (d) 670	838 (ex)

n.d.: no detectado; (h): hombro; (d): deshidroxilación; (en): endotérmico; (ex): exotérmico.

6.3.3. Efecto de los coadyuvantes presentes en el formulado comercial en la adsorción de PRM y TM sobre las Organo-Mt.

En la figura 6.7 se muestran las isotermas de adsorción de PRM a partir del estándar y del formulado comercial.

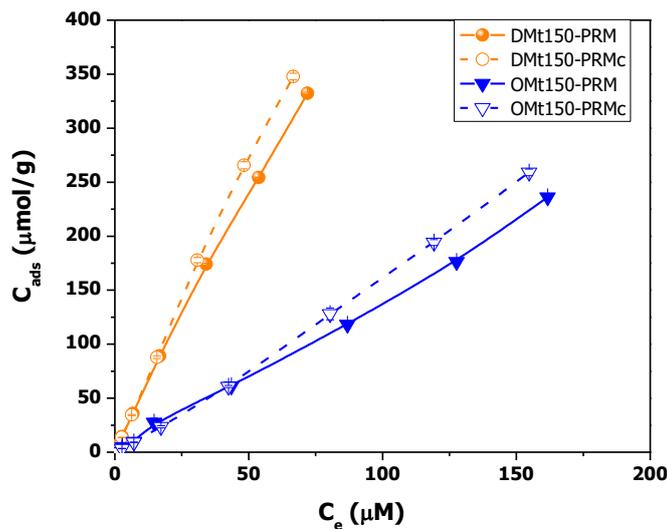


Figura 6.7. Isotermas de adsorción de PRM a partir del estándar (PRM) y del formulado comercial (PRMc) para las muestras DMt150 y OMt150.

Se observó un efecto sinérgico en la adsorción del fungicida para ambas Organo-Mt cuando se empleó el formulado comercial. Esto probablemente se deba a la presencia de surfactantes aniónicos (ver potencial zeta negativo en figura 6.11) en el formulado comercial, y/o a un posible aumento de la solubilidad del PRM por estos coadyuvantes como se determinó para el FDX [Pose-Juan et al., (2011)].

A diferencia de lo encontrado con PRM, la presencia de coadyuvantes en el formulado comercial de TM, ejercería un efecto antagónico en la adsorción del principio activo (Fig. 6.8), probablemente debido a la naturaleza de estos coadyuvantes. Al no ser informados por el proveedor, no se puede hacer un análisis en profundidad, solo suponer que existiría algún tipo de competencia por los sitios de adsorción entre el TM y los coadyuvantes.

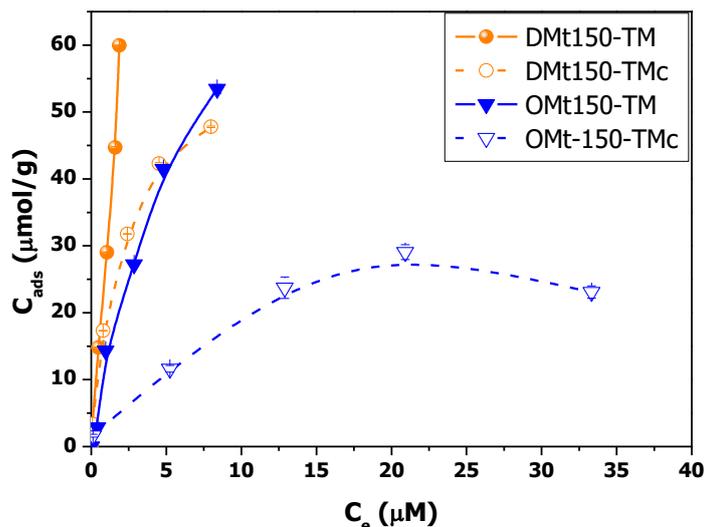


Figura 6.8. Isothermas de adsorción de TM a partir del estándar (TM) y del formulado comercial (TMc) para las muestras DMt150 y OMt150.

6.3.4. Estudios de floculación

6.3.4.1. Pyrus (PRMc)

Para evaluar la potencial aplicación tecnológica, en el tratamiento de efluentes agrícolas, de la muestra de Mt y las Organo-Mt que revelaron mayor capacidad de adsorción del PRM (DMt150, OMt150), se realizaron estudios en sistemas tipo *batch* de la floculación del PRMc, lo cual se evaluó mediante mediciones de turbidez.

En primer lugar, se estudió la variación de la turbidez en función de la concentración del principio activo en suspensiones de PRMc. En la figura 6.9 se muestran los valores de turbidez obtenidos cuando dosis de 0,7 g/L de Mt y DMt150 fueron puestas en contacto con diferentes suspensiones de PRMc.

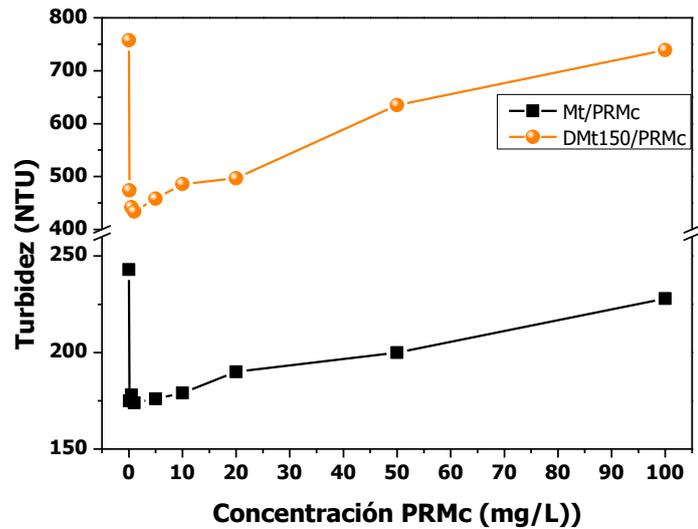


Figura 6.9. Turbidez de la suspensión frente a la concentración de PRMc de las muestras de Mt y DMt150.

La primera observación que se infiere de la figura 6.9, es que para ambas muestras (Mt/PRMc y DMt150/PRMc), la turbidez disminuye cuando se pone en contacto el adsorbente con la suspensión de PRMc evidenciando una floculación del sistema adsorbente/adsorbato. A su vez la disminución de la turbidez, a bajas concentraciones del fungicida, es mayor para la muestra DMt150/PRMc (43%) que para Mt/PRMc (28%), probablemente debido a interacciones del tipo electrostáticas ya que, la DMt150 presenta cargas eléctricas superficiales positivas y, como se verá más adelante, el PRMc presenta coadyuvantes cargados negativamente. A medida que aumenta la concentración del PRMc, se observa que la turbidez comienza a aumentar en ambas muestras debido probablemente a una saturación en la adsorción del fungicida por parte de los adsorbentes y la turbidez observada se debe a la turbidez intrínseca de la suspensión de PRMc utilizada.

Con el fin de encontrar la dosis óptima de adsorbente para el tratamiento de efluentes, se analizó la influencia de la dosis de adsorbente empleada en las muestras estudiadas, sobre la adsorción de PRMc manteniendo la concentración inicial de PRMc en 250 mg/L (Fig. 6.10). La adsorción máxima por gramo de adsorbente se encontró para una dosis de 1 y 0,1 g/L, para las Organo-Mt y Mt, respectivamente.

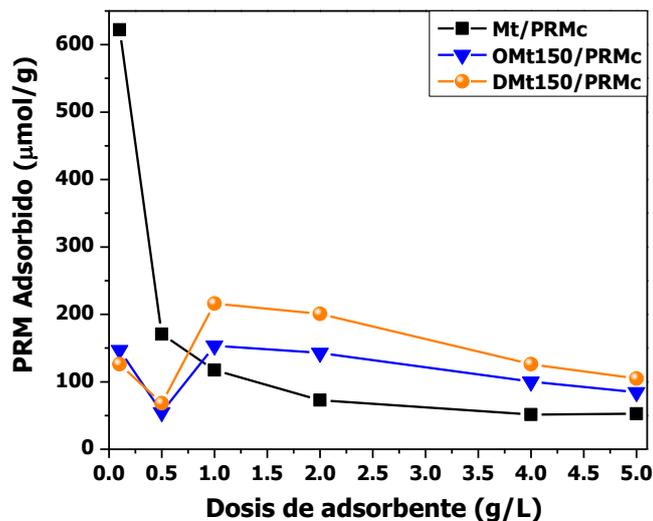


Figura 6.10. Cantidad adsorbida de PRMc frente a la concentración adsorbida de las muestras Mt, OMt150 y DMt150.

Además, fue evidenciada una disminución en la turbidez relativa a la suspensión inicial de PRMc de las muestras DMt150/PRMc y OMt150/PRMc para las dosis de 0,5 y 1 g/L, respectivamente (Fig. 6.11), lo que indicó una buena y rápida floculación. El aumento de turbidez, a mayores dosis, es debido al aumento de la repulsión entre las partículas de Organo-Mt cargadas positivamente. Por el contrario, la muestra de Mt/PRMc mostró mayor turbidez que la suspensión PRMc inicial para todas las dosis evaluadas, excediendo el límite superior del equipo para dosis superiores a 1 g/L (datos no mostrados).

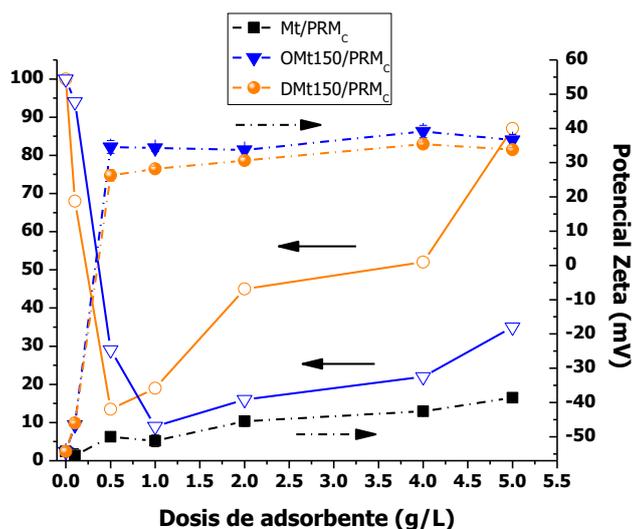


Figura 6.11. Turbidez relativa (símbolos vacíos y línea continua) y potencial zeta (símbolos completos y línea de cortada) frente a la dosis de Mt, OMt150 y DMt150 luego de la floculación con PRMc.

El valor negativo de potencial zeta de la suspensión inicial de PRMc (-54,3 mV) sufrió una inversión a positivo y constante (40 mV) para muestras de Organo-Mt/PRMc cuando las dosis alcanzaron alrededor de 0,5 g/L. Debido a que la adsorción de PRM en estas Organo-Mt no modificó los valores de potencial zeta (Tabla 4.7), el comportamiento mostrado por la adsorción de PRMc indicó la interacción electrostática entre las superficies de las Organo-Mt (carga positiva) y las moléculas cargadas negativamente de los coadyuvantes presentes en el PRMc, que producen la floculación del sistema. Por el contrario, la repulsión entre las moléculas de coadyuvantes y las láminas cargadas negativamente de Mt impidió su floculación y produjo un incremento en la turbidez, como se mencionó anteriormente.

Además, cuando se utilizó la muestra de Mt/PRMc, se observó una disminución de la carga eléctrica superficial negativa (sin inversión de carga, Fig. 6.11), alcanzando valores de potencial zeta cercanos a los de la Mt con el aumento de las dosis empleadas.

6.3.4.2. Enovit-Metil (TMc)

El estudio en sistema *batch* de la floculación de las Organo-Mt en presencia del TM comercial (TMc) mostró, para ambas Organo-Mt evaluadas, una disminución de la turbidez relativa a la del TMc, lográndose un mínimo de turbidez para la dosis de 0,5 g/L (Fig. 6.12), lo cual puede estar relacionado con el menor valor de potencial zeta (en valor absoluto) obtenido para estas muestras (≈ 17 mV). Esta rápida y efectiva floculación plantea su posibilidad de aplicación tecnológica, ya que facilita la separación del fungicida como complejo sólido luego del tratamiento con las Organo-Mt.

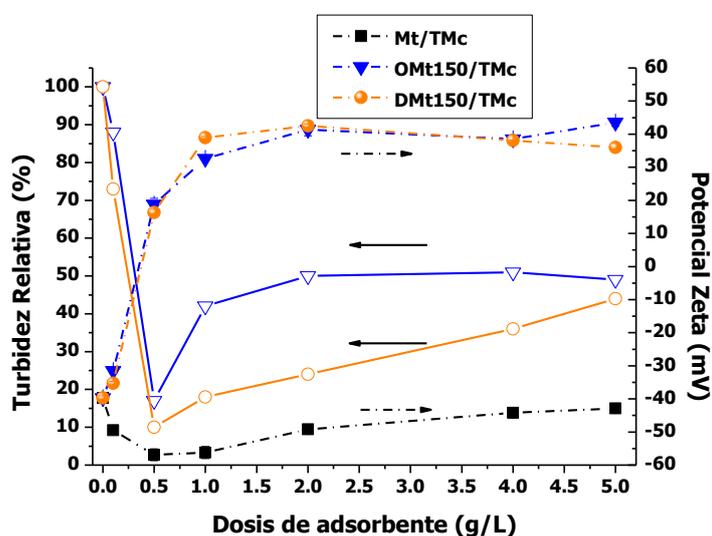


Figura 6.12. Turbidez relativa (símbolos vacíos y línea continua) y potencial zeta (símbolos completos y línea cortada) frente a la dosis de Mt, OMt150 y DMt150 luego de la floculación con TMc.

Al igual que en la adsorción de PRMc se midió el potencial zeta de los sobrenadantes, generados por la adsorción de TMc, encontrándose resultados similares a los obtenidos con el PRMc (Fig. 6.12).

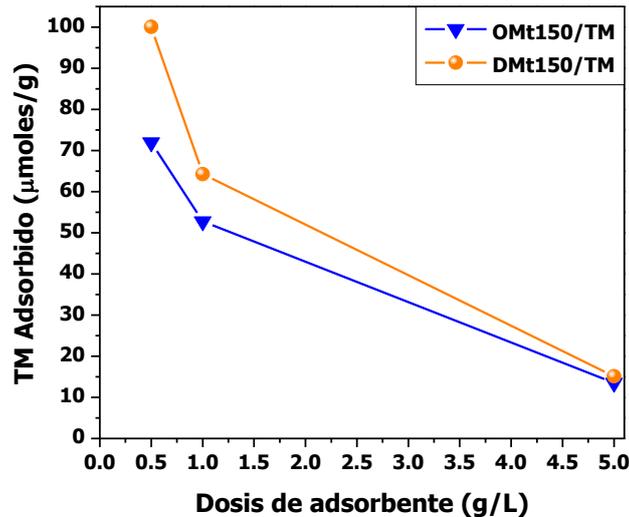


Figura 6.13. Cantidad adsorbida de TMC en función de la dosis de OMt150 y DMt150.

Además de la baja turbidez obtenida para dosis de 0,5 g/L, se obtuvo la mayor capacidad de adsorción de TMC respecto a las dosis mayores, indicando una mayor eficacia con el empleo de una baja cantidad de adsorbente (Fig. 6.13).

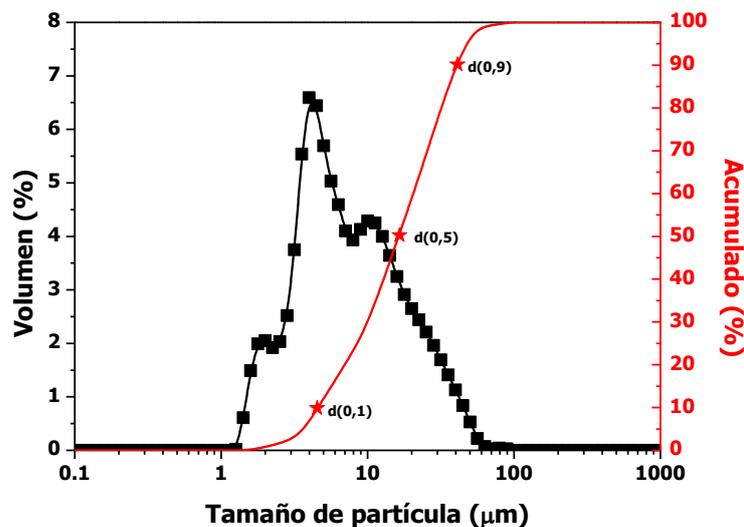


Figura 6.14. Distribución del tamaño de partículas (en negro) y el total acumulado (en rojo) de Mt. Las ★ indican el d(0,1), d(0,5) y d(0,9).

La distribución de tamaño de partículas de los agregados obtenidos, fue analizada con el objetivo de evaluar cómo afecta su tamaño en la floculación del sistema. En primer lugar, se muestra la distribución del tamaño de partículas de la Mt natural (Fig. 6.14) la cual presentó una distribución trimodal y valores de d(0,1), d(0,5) y d(0,9) de 2,809, 7,048 y 25,364 µm, respectivamente. El valor de

d(0,1) indica que un 10% del volumen total acumulado de partículas tienen un tamaño menor que este valor, mientras que el d(0,5) y d(0,9) se refieren a un 50 y 90% del acumulado (Fig 6.14).

En el caso de las muestras OMt150 y DMt150, la distribución del tamaño de partícula fue monomodal (Fig. 6.15, A y B, respectivamente), los valores de d(0,1), d(0,5) y d(0,9) resumidos en la tabla 6.3, indican la formación de aglomerados más grandes que aquellos obtenidos para la Mt natural.

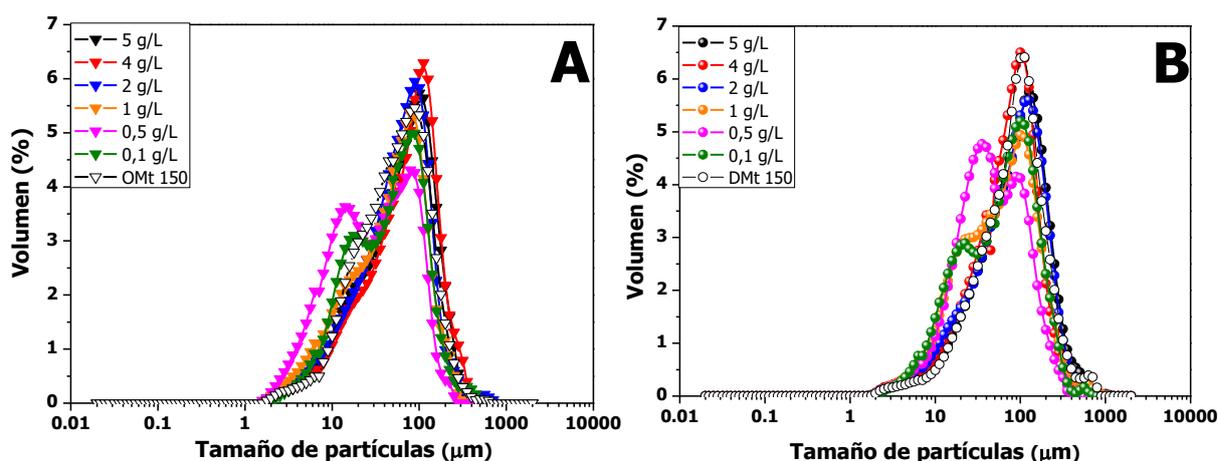


Figura 6.15. Distribución del tamaño de partículas a diferentes R_{S-L} . (A: OMt150 y B: DMt150).

Tabla 6.3. Valores de d(0,1), d(0,5) y d(0,9) de las muestras Mt, OMt150 y DMt150.

Muestra	R_{S-L}	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)	Residuo Ponderado (%)
Mt	Sin TM	2,809	7,048	25,364	0,897
OMt150	Sin TM	14,012	54,393	138,344	0,258
	0,1	10,826	48,667	136,072	1,331
	0,5	6,758	29,381	98,25	0,403
	1	9,612	50,882	134,207	0,32
	2	11,862	55,009	130,033	0,279
	4	13,684	69,091	161,432	0,277
DMt150	5	12,572	61,396	151,591	0,286
	Sin TM	20,817	82,177	202,809	0,329
	0,1	12,197	60,275	163,319	0,345
	0,5	13,496	43,961	144,368	0,245
	1	12,894	59,246	177,101	0,266
	2	15,761	79,71	200,314	0,225
DMt150	4	16,934	70,022	157,528	0,247
	5	19,521	85,654	214,766	0,207

Cuando las muestras OMt150 y DMt150 fueron adicionadas en diferentes dosis a la suspensión de TMc (Fig. 6.15 A y B respectivamente), se observó una distribución monomodal para las dosis superiores a 1 g/L, mientras que a menores dosis, la distribución fue bimodal con una población de tamaños de partículas menores a los observados para los adsorbentes iniciales. Younker y Walsh, (2016) estudiaron el efecto de la adición de adsorbentes tales como las Organo-Mt, en la formación de flóculos en procesos de coagulación con FeCl_3 y encontraron una disminución en el tamaño medio de los flóculos con el aumento de dosis de adsorbente de hasta 1 g/L. Similares resultados se encontraron en este estudio para dosis de hasta 0,5 g/L mientras que el $d(0,5)$ mostró una tendencia en aumento con el incremento de la dosis de adsorbente (Fig. 6.16). Estos resultados evidenciaron que una mayor floculación ocurre cuanto menor es el tamaño del agregado.

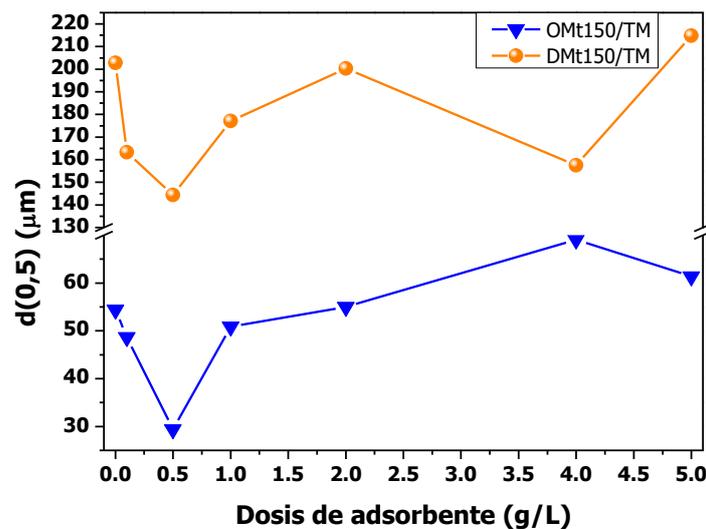


Figura 6.16. Variación del $d(0,5)$ en función de la dosis de OMt150 y DMt150 empleadas. Los puntos correspondientes a 0 en el eje de las abscisas pertenecen a los adsorbentes iniciales.

6.3.5. Estudios de filtración en columna

Los resultados del paso de sucesivos volúmenes de TMc a través de los filtros en columna de arena/Organo-Mt y arena/CA se muestran en la figura 6.17 A y B, para 1 y 2 % de adsorbente, respectivamente. El filtro de arena luego del

pasaje de 3 L de suspensión de TMc, no mostró remoción del mismo, por lo que no fue presentado en la figura 6.17.

Para cada columna se filtró el volumen de TMc que permitió alcanzar la saturación de las mismas. Empleando un 1 % de adsorbente, la saturación de las columnas fue alcanzada a los 3; 6,5 y 8 L para las muestras OMt150, CA y DMt150, respectivamente. Mientras que con un aumento de la cantidad de adsorbente (2 %), la saturación fue alcanzada a 5,3 L para la muestra OMt150 y 15 L de filtrado fueron necesarios para CA y DMt150.

En todos los filtros estudiados se observa una retención de 100 % de TM en los primeros volúmenes filtrados. A medida que aumenta la cantidad filtrada disminuye el % de retención según cada sistema analizado.

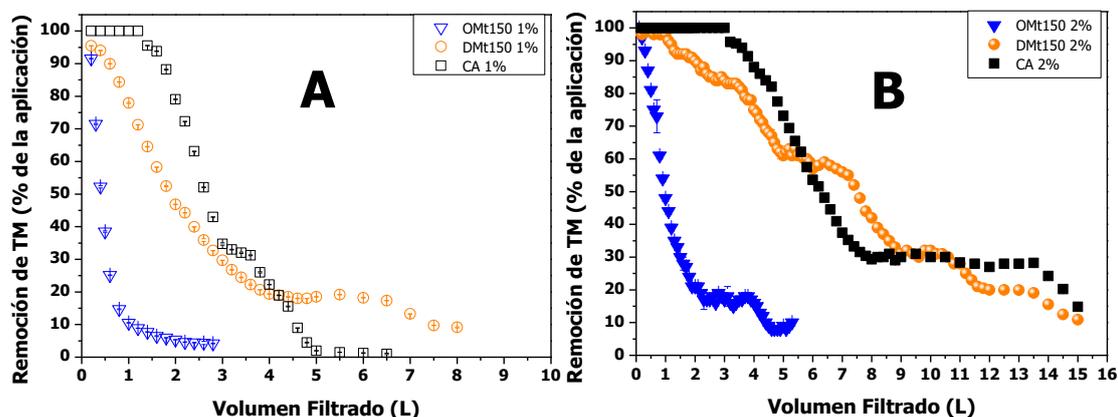


Figura 6.17. Remoción de TM por filtros de columna basados en OMt150, DMt150 y CA (A. 1% adsorbente y B. 2 % de adsorbente). Sucesivos volúmenes de TM 5mg/L fueron filtrados.

En el caso de 1 % de adsorbente, se observa que luego de aproximadamente 1 L de solución filtrada, se obtiene 100 % de remoción para CA mientras que solo se alcanza el 78 y 11 % de remoción para las muestras DMt150 y OMt150, respectivamente. Evidentemente, el CA se comporta como mejor adsorbente en los primeros volúmenes filtrados. Sin embargo, la saturación de este filtro fue alcanzada a los 6,5 L mientras que el filtro basado en DMt150 mantiene un 10 % de remoción luego de 8 L de suspensión filtrada. Estos valores indican que el filtro de la muestra OMt150 es menos adecuado que los de las muestras DMt150 y CA para la efectiva remoción de TM.

Cuando se empleó un 2 % de adsorbente se observó que tanto los filtros de DMt150 como los de CA logran la saturación alrededor de los 15 L filtrados. Sin embargo, al igual que en el caso anterior, el CA es más eficiente a bajos volúmenes.

En la tabla 6.4 se muestran los porcentajes de remoción para el total del volumen filtrado. En ella se observa que utilizando un 2 % de DMt150 o CA los porcentajes de remoción total son bastantes similares, lo cual indica que ambos filtros pueden resultar adecuados para remover alrededor de un 50 % de TM luego de un pasaje de 15 L de solución.

Tabla 6.4. Porcentajes de remoción por cada filtro para el total del volumen filtrado

Filtro	% Remoción	
	1%	2%
OMt150	17,5 ± 0,2	32,6 ± 0,8
DMt150	32,3 ± 0,3	50,7 ± 0,3
CA	44,6 ± 0,1	56,4 ± 0,5

En la figura 6.18 se muestra la cantidad adsorbida acumulada de TM por gramo de cada adsorbente, donde para un total de 15 L filtrados se alcanzaron cantidades adsorbidas de TM similares para DMt150 (56 mg TM/g DMt150) y CA (63 mg TM/ g CA). Una mayor diferencia fue obtenida entre los filtros basados en DMt150 y CA, cuando se empleó un 1 % de adsorbente, donde el filtro con CA a pesar de lograr la saturación a menor volumen filtrado que el de DMt150, presenta mayor porcentaje de retención de TM que el filtro basado en DMt150.

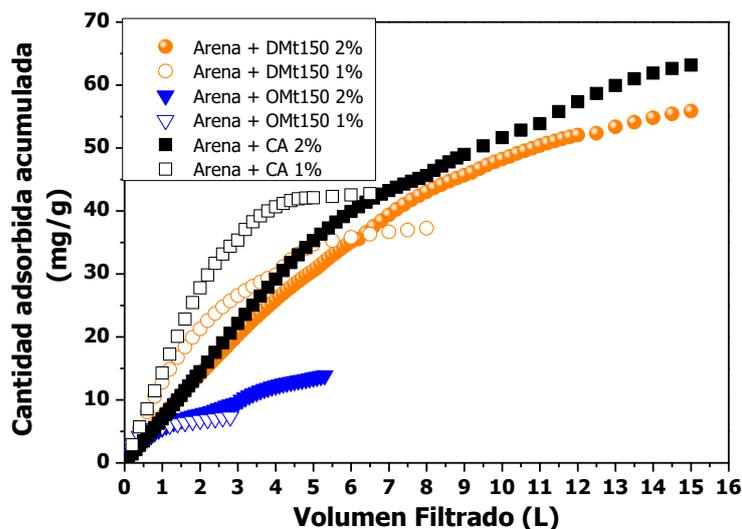


Figura 6.18. Cantidad adsorbida de TM acumulada frente al volumen filtrado por los filtros de columna indicados. Sucesivos volúmenes de TM 5mg/L fueron filtrados.

Cómo se mostró en el capítulo 5, la Mt no adsorbe TM por lo que la presencia del catión orgánico en la estructura de la Mt sería la responsable de la adsorción del fungicida. Por este motivo, resultaría más adecuado comparar la eficiencia del filtro basado en la muestra DMt150 con una relación de 2 % con uno con la misma cantidad de CA que el surfactante. La columna preparada con 2 % de DMt150 contiene 0,7 g de DMt150, lo cual corresponde a 0,25 g de DDAB (según lo determinado por TOC en la sección 2.3.5). Por ello, se preparó una columna siguiendo el mismo procedimiento detallado anteriormente, con la diferencia que se utilizó 34,75 g de arena y 0,25 g de CA. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.19.

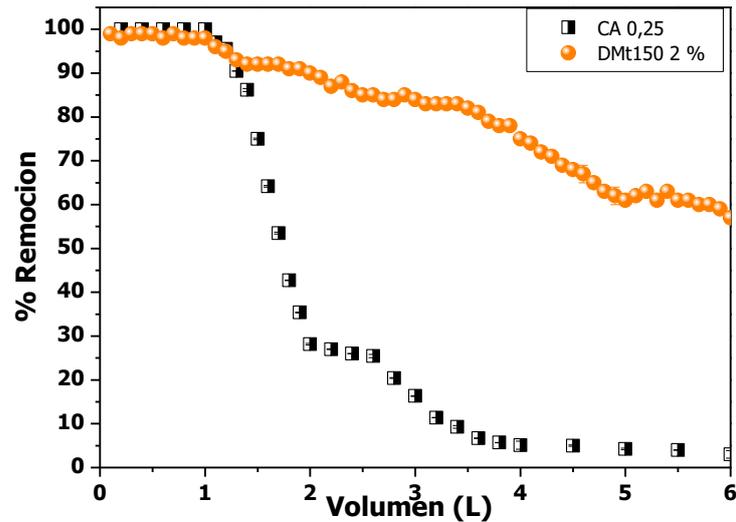


Figura 6.19. Remoción de TM por filtros de columna basados en CA 0,25 y DMt150 2%. Sucesivos volúmenes de TM 5mg/L fueron filtrados.

La saturación del filtro con CA 0,25 ocurre, luego de filtrar aproximadamente 4 L de solución mientras que para el filtro basado en DMt150 2 % presenta un 75 % de remoción luego de filtrado el mismo volumen. La mejora de la eficiencia encontrada por el filtro con DMt150 2 %, respecto al de CA, coincidió con lo observado por Undabeytia et al., (2008) para la retención de otros pesticidas a partir de filtros basados en mezclas de arena y Organo-Mt.

6.3.6. Estudio preliminar de una posible aplicación y/o disposición de los residuos sólidos generados

Como se indicó en la sección anterior, los filtros basados en arena/Organo-Mt presentaron importantes porcentajes de remoción del TM luego de pasajes de diferentes volúmenes de una suspensión del formulado comercial Enovit® Metil. La utilización tecnológica de este procedimiento generaría grandes volúmenes de residuos sólidos, por lo que en esta sección se abordó una posible aplicación de los residuos generados, como metodología para su disposición.

En las últimas décadas, la industria del hormigón “verde o ecológico” ha tomado gran relevancia con el objetivo de reducir el impacto ambiental en este sector. Para ello tres diferentes categorías principales pueden ser aplicadas: i) el reemplazo del cemento “Portland” por otros materiales cementosos (cenizas

volantes, escoria, humo de sílice, etc); ii) el agregado de diferentes materiales (hormigón reciclado, vidrio post-consumo, plásticos, etc.) para reducir gastos y/o mejorar las propiedades del hormigón; y iii) otras como la reducción de la cantidad de agua, el aumento de la durabilidad, etc. [Meyer, (2009)].

En particular, el reemplazo de diferentes porcentajes de arena por residuos sólidos provenientes de plantas de fabricación de plásticos fueron exitosamente empleados en la generación de concreto [Ismail y Al-Hashmi, (2008)]. Por lo tanto, se propone en esta sección, el empleo de los residuos generados en la filtración en columna para aplicaciones en la industria de la construcción, lo cual permitiría también su disposición.

Para ello, se realizaron probetas de cemento/arena/agua (Fig. 20) donde la arena fue reemplazada por el relleno obtenido luego de la filtración de TM, detallada en la sección anterior. En la generación de hormigones y/o cementos es importante estudiar las propiedades mecánicas de los mismos, pero éstas exceden el alcance de esta tesis por lo que solo se evaluó la lixiviación del TM en condiciones que simulan las ambientales, con el objetivo de evaluar si representan un posible nuevo foco de contaminación.



Figura 6.20. Probetas de cemento/arena/agua realizadas con los rellenos de las columnas post-filtración del TM. OMt150 (1-3), DMt150 (4-6), CA (7-9) y blanco (10-12).

En la figura 6.21 se representa el % del TM lixiviado por cada uno de los materiales presentados, donde se observa que todos tienen porcentajes muy bajos de lixiviación de TM (<1,6 %).

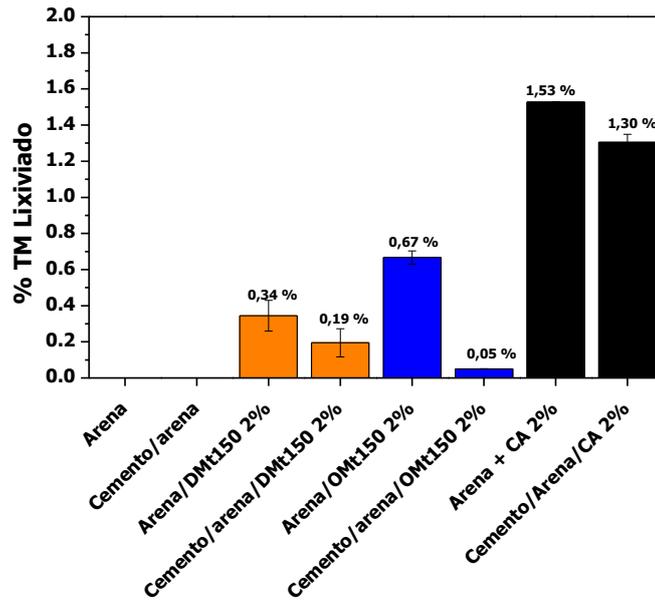


Figura 6.21. Porcentajes de TM lixiviado por parte de los rellenos de las columnas de filtración y de las probetas realizadas con ellos.

A pesar de la baja lixiviación, el mayor porcentaje de lixiviación fue observado para los materiales que contenían CA, por lo cual el empleo de Organo-Mt utilizada en el proceso de filtración refleja una ventaja sobre el CA. El bajo porcentaje de lixiviación observado resultaba esperable debido a lo discutido en el capítulo 5, originado en la baja desorción del TM. Sin embargo, se observó también que luego del fraguado de las probetas, el % de lixiviación disminuyó para todos los materiales, resultando en una mejora extra desde el punto de vista ambiental y que plantea esta aplicación para la disposición final de estos residuos.

6.4. Conclusiones parciales

Las dos Organo-Mt utilizadas en la adsorción de una mezcla de PRM y TM mostraron un aumento en la cantidad de fungicida adsorbida por gramo del adsorbente. Este efecto podría indicar que el PRM y el TM no compiten por los mismos sitios de adsorción en las Organo-Mt, contrariamente a lo actuado por la Mt, la cual evidenció una disminución de la adsorción del PRM en presencia del TM. Mediante la espectroscopía Uv-visible, se evidenció que no existen interacciones intermoleculares entre el PRM y TM por lo que la menor adsorción

del TM en las Organo-Mt en presencia de PRM, fue asignado a la mayor cantidad de PRM presente en la mezcla (4 veces mayor en masa). La difracción de rayos X permitió corroborar el ingreso de ambos fungicidas en el espacio interlamina de las Organo-Mt mientras que los valores de potencial zeta indicaron un apantallamiento de la carga eléctrica superficial con la presencia de la mezcla de ambos fungicidas.

La presencia de coadyuvantes en el formulado comercial de PRM provocó un incremento en su adsorción debido probablemente a un posible aumento de la solubilidad del PRM. En el formulado comercial de TM, los coadyuvantes produjeron un efecto antagónico en la adsorción del fungicida, lo cual podría indicar o bien que compiten por los sitios de adsorción o bien que reducen la disponibilidad del TM.

Para evaluar la potencial aplicación en sistemas tecnológicos de tratamiento de aguas contaminadas, se estudió la floculación de las muestras que alcanzaron máxima adsorción de los fungicidas (DMt150 y OMt150) y Mt en presencia de los respectivos formulados comerciales. La mayor floculación se logró para muestras de DMt150 y OMt150 con PRM adsorbido con dosis de aproximadamente 0,5 y 1 g/L, respectivamente, donde la interacción electrostática entre las superficies de Organo-Mt y las moléculas de coadyuvantes de PRMc invirtieron el potencial zeta del sistema, de valores negativos a positivos. Además, a dosis de 1 g/L de estos adsorbentes se encontraron las máximas cantidades adsorbidas de PRMc/g. Similares resultados se encontraron para la floculación de las Organo-Mt empleando TMc donde la máxima floculación y adsorción fue lograda a dosis de 0,5 g/L. Por lo tanto, el uso en sistemas tipo *batch* de estas Organo-Mt (DMt150 y OMt150) podría plantearse para el tratamiento de efluentes conteniendo PRM y TM, debido a su gran eficacia de remoción a dosis bajas (0,5-1 g/L).

Los resultados del estudio de filtración en columna evidenciaron que en el filtro basado en OMt150, a pesar de tener gran capacidad de adsorción del TM (capítulo 5), la saturación ocurre a menores volúmenes filtrados que DMt150 y por ende los bajos % de remoción del fungicida observados con este adsorbente. Por otro lado, los filtros con 1 y 2 % de DMt150 o CA presentaron altos y similares

porcentajes de remoción del fungicida, logrando la saturación de los filtros a volúmenes casi 3 veces mayor que para el OMt150. Cuando se compararon filtros con iguales contenidos en masa de CA o de DDAB (0,25 g), ambos presentan una eficiencia de retención cercana al 100% hasta 1,5 L filtrados. Sin embargo, a mayores volúmenes filtrados, el filtro de CA se satura a los 4 L, mientras que el filtro basado en DMt150 mantiene un 75 % de remoción a ese volumen y alcanza su saturación a los 15 L.

Los resultados preliminares de la comparación de los filtros basados en DMt150 con los de CA evidenciaron que pequeños porcentajes de DMt150 mezclado con arena compite con la misma mezcla con CA en la remoción de TM de efluentes del tratamiento post-cosecha de peras y manzanas. Esto indica una ventaja desde el punto de vista tecnológico debido a que hay una mejora tanto en los costos como en la efectividad de la remoción de TM.

En cuanto a los residuos sólidos generados en la etapa de filtración y para su disposición final, se planteó su aplicación en mezclas con cemento y agua. Los materiales obtenidos mostraron muy bajos porcentajes de lixiviación de TM en condiciones que simulan las ambientales. Por lo tanto, si las propiedades mecánicas de estos materiales son aceptables, podrían ser empleados en la industria de la construcción con muy bajo riesgo de liberación del fungicida retenido.

Capítulo 7.

Conclusiones finales

En este trabajo de tesis se obtuvieron y caracterizaron organo-montmorillonitas (Organo-Mt) mediante intercambio catiónico con bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA, amina cuaternaria con una cadena alquílica de 18 carbonos), bromuro de didodecildimetilamonio (DDAB, amina cuaternaria con 2 cadenas alquílicas de 12 carbonos) y cloruro de benciltrimetilamonio (BTMA, amina cuaternaria con un anillo aromático) en una montmorillonita de origen nacional (Mt). El objetivo principal de la obtención de estas Organo-Mt, fue para evaluar su empleo como adsorbentes de fludioxonil (FDX), pirimetanil (PRM) y metil-tiofanato (TM), fungicidas empleados en el tratamiento post-cosecha de peras y manzanas en plantas de empaque de la Patagonia Argentina.

Para lograr la caracterización, tanto de las Organo-Mt obtenidas, como de los productos de adsorción, se utilizaron a lo largo de esta tesis, las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), potencial zeta (PZ), determinación del diámetro aparente de partículas (Dap) y del ángulo de contacto (AC), análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG), espectroscopía infrarroja, determinación del contenido de carbono total (TOC) y cromatografía gaseosa inversa en condiciones de dilución infinita (IGC-ID). Como técnica cuantitativa para la determinación de los fungicidas, se empleó la cromatografía líquida de alta resolución con detección UV (CLAR-UV).

En el capítulo 2, se estudiaron diferentes variables de síntesis de una Organo-Mt intercambiada con ODTMA (OMt), con el objetivo de optimizar dicha síntesis. Se observó que la incorporación del ODTMA en cantidades que excedieron la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la Mt, provocó un aumento del espacio interlamilar y una inversión de la carga eléctrica superficial (de negativa a positiva) respecto a la Mt, lo cual evidenció la formación de la OMt, mediante el ingreso del surfactante en la intercapa y su distribución en la superficie externa, respectivamente. El análisis de distintos parámetros involucrados en el proceso de obtención de OMt, permitió probar que la variación del tiempo de contacto (2 y 6 h) y la temperatura (40, 60 y 80°C) no afectan la síntesis, mientras que el empleo de ultrasonido y solvente no acuoso (5% de etanol) originó una mayor delaminación de la Mt, a través de una mayor inserción del ODTMA en el espacio interlamilar. La evaluación del efecto de lavados posteriores de la OMt obtenida, en medio acuoso indicó la remoción del surfactante no retenido, mientras que el lavado con etanol al 50%, removió el ODTMA adsorbido más débilmente por la superficie de la Mt. Este último efecto permitió identificar que el surfactante se estaría adsorbiendo de dos maneras diferentes: mediante intercambio catiónico (fuerte) con los iones Na^+ , en los sitios de carga permanente y mediante interacciones de Van der Waals (débil), entre las cadenas de las moléculas de ODTMA adsorbidas previamente tanto en la intercapa como en la superficie. Estos dos mecanismos de adsorción, fueron confirmados mediante análisis térmicos (ATD-TG). Dado que las concentraciones utilizadas de ODTMA para la obtención de las OMt, superan la capacidad crítica micelar (CMC) del surfactante, se evaluó la presencia de micelas en la modificación del espaciado interlamilar y la carga eléctrica superficial. La variación de la concentración de ODTMA en solución (con igual porcentaje respecto a la CIC de la Mt), con la consecuente presencia de micelas no afectó a la síntesis, mientras que la exclusión las mismas (empleando una membrana de diálisis) provocó un menor aumento del espacio interlamilar (respecto a la misma síntesis sin el empleo de la membrana de diálisis) y persistencia de la carga eléctrica superficial negativa de la Mt inicial.

Debido a la importancia de la evaluación exacta del contenido orgánico real en cada una de las Organo-Mt, este fue determinado por análisis de carbono total y por pérdida de masa por TG. Los valores obtenidos por análisis de carbono total permiten una evaluación directa del contenido de carbono, sin las aproximaciones necesarias para su determinación por % de pérdida de masa realizado por TG, y en consecuencia el resultado podría ser más próximo al real.

La caracterización de las Organo-Mt con diferentes cantidades de ODTMA incorporadas, con las técnicas indicadas precedentemente, permitió evidenciar que cuando los porcentajes de intercambio reales son inferiores al 90% respecto de la CIC, la incorporación del ODTMA se produce preferentemente en los sitios de carga permanente en la intercapa mediante intercambio catiónico con los iones Na^+ . Mientras que a contenidos reales superiores al 90% existe además un recubrimiento de la superficie externa mediante interacciones entre las moléculas de ODTMA previamente adsorbidas. Además, el aumento del contenido de ODTMA modifica su arreglo en la intercapa, como monocapa, bicapa o pseudo-tricapa. Del mismo modo, el tamaño de partículas (determinado como diámetro aparente) aumentó con el contenido orgánico, facilitando su separación posterior por decantación de la solución acuosa. Las medidas de ángulo de contacto, permitieron evidenciar el aumento de la hidrofobicidad superficial de OMT con el contenido orgánico hasta un intercambio cercano al 100% CIC, mientras que la hidrofobicidad disminuyó a valores de intercambio superiores al 100% CIC, debido probablemente a un diferente ordenamiento de las moléculas de surfactante en la superficie externa. Una de las posibilidades que podría explicar este comportamiento, es la orientación de parte de las moléculas de surfactante con el grupo amonio en dirección contraria a la superficie, generando así la carga eléctrica superficial positiva evidenciada.

En el caso de las Organo-Mt intercambiadas con BTMA (BMt), la incorporación del mismo ocurrió principalmente mediante intercambio catiónico, ya que no se alcanzó a intercambiar un 100% real respecto a la CIC, ni siquiera con el agregado de 500 % inicial de BTMA. El arreglo de las moléculas del catión orgánico en el espacio interlaminar, en este caso, sería en forma de monocapa

acomodándose el anillo bencénico de manera plana. Además, a mayores contenidos orgánicos, un bajo porcentaje de moléculas de BTMA interactúan con moléculas previamente adsorbidas mediante interacciones π - π^* , formando dímeros cargados positivamente.

Los corrimientos de las bandas de absorción observadas por IR, al igual que el ensanchamiento de intercapa encontrado por DRX, inversión de carga eléctrica superficial evidenciada por medidas de PZ, corrimiento de picos en el ATD y pérdida de masa (TG), permitieron corroborar la formación de las distintas Organo-Mt.

En los capítulos 3, 4 y 5 se describió la adsorción de FDX, PRM y TM, respectivamente, sobre muestras de Mt y Organo-Mt. Para los tres fungicidas estudiados, el empleo de Organo-Mt produjo un aumento en la adsorción de cada uno de ellos, respecto a lo observado con la Mt, apoyando la hipótesis general planteada en esta tesis.

Particularmente, en el capítulo 3, debido a la baja solubilidad del FDX, se describió la adsorción de FDX sobre Mt y OMt en una mezcla de Metanol/H₂O (50/50). El uso de contenidos inferiores al 50% de metanol, generó que parte del FDX (altamente hidrofóbico) interactuara con las paredes de los tubos de polipropileno dificultando así su análisis. A pesar de que el empleo de OMt produjo un aumento en la adsorción del FDX respecto a la Mt, el porcentaje máximo de adsorción encontrado para este fungicida fue solamente del 25%. Además, la presencia de metanol como solvente provocó la remoción de una parte del ODTMA adsorbido débilmente, induciendo cambios a nivel superficial respecto al adsorbente inicial. Los resultados de DRX y de las mediciones de PZ de los productos de adsorción sugieren que la adsorción de FDX sobre todas las muestras ocurre principalmente en los sitios de la intercapa y no en los superficiales. En el caso de las OMt y debido a que el FDX es neutro en un amplio rango de pH (0-14), podría sugerirse la existencia de interacciones hidrofóbicas entre el fungicida y las cadenas alquílicas del ODTMA. En particular, en la

muestra OMt100 los sitios de borde también participarían en la adsorción de FDX, evidenciado por un cambio del IEP respecto a la muestra sin el fungicida.

El estudio de la superficie de Mt y OMt100 mediante IGC-ID permitió determinar que la incorporación del ODTMA en la Mt provocó una disminución de la energía superficial, de la nanorugosidad y de la acidez superficial respecto a la muestra sin surfactante. Por el contrario, la adsorción del FDX no presentó cambios en estos parámetros respecto a las muestras iniciales, corroborando que la superficie no participa de la adsorción del fungicida.

La utilización de agentes solubilizantes, para mejorar la solubilidad del FDX, indicó un aumento de 137, 74 y 12 veces para DDAB, ODTMA y CD-HP, respectivamente. El mayor aumento encontrado para DDAB respecto a ODTMA fue asignado a la mayor presencia de vesículas en la suspensión, las cuales actúan, además, como transporte del FDX en la adsorción del mismo sobre Mt.

En los capítulos 4 y 5 se describió la adsorción-desorción del PRM y TM, respectivamente, en Mt y tres Organo-Mt modificadas con tres distintos surfactantes y diferentes porcentajes de los mismos respecto a la CIC.

En el caso del PRM, se analizaron distintas relaciones sólido/líquido ($R_{S/L}$), encontrándose que mientras más baja es la $R_{S/L}$, mayor es la cantidad adsorbida por unidad de masa, debido a una mayor saturación de los sitios de adsorción, mientras que a altas $R_{S/L}$ mayor es la cantidad de sitios que permanecen insaturados. La mayor eficiencia en la remoción del PRM fue obtenida a $R_{S/L} = 5$ g/L pero, a los fines prácticos, se utilizó la $R_{S/L} = 1$ g/L, debido a que esta menor cantidad de adsorbente tiene también eficiencias de remoción altas ($\approx 75\%$ para DMt150).

La cinética de adsorción de PRM presentó un equilibrio luego de aproximadamente 3 h de contacto y se obtuvo un buen ajuste con los datos experimentales y el modelo de pseudo-segundo orden (PSO), estando también involucrada la difusión intrapartícula en el proceso de adsorción.

La máxima capacidad de adsorción del PRM fue alcanzada con las Organo-Mt cuyo contenido orgánico excedió el 100 % de la CIC de la Mt (OMt150 y DMt150), indicando la existencia de interacciones hidrofóbicas entre el PRM y los

surfactantes presentes en OMt150 y DMt150. La disminución de la adsorción con el contenido orgánico (en las muestras intercambiadas con ODTMA), apoyó la idea de la presencia de interacciones hidrofóbicas. El efecto opuesto encontrado en las muestras intercambiadas con BTMA, fue asociado a una baja tendencia del PRM para interactuar con los dímeros del BTMA presentes en las muestras de BMt con mayor contenido orgánico. En la adsorción del PRM en Mt, se sugirió que el fungicida podría adsorberse a través de interacciones electrostáticas en los sitios ácidos de la superficie (interna y externa) de la Mt. La mayor fuerza de unión de estas interacciones respecto a las hidrofóbicas planteadas en las Organo-Mt, explicaría la baja desorción del fungicida encontrada en la Mt respecto a la de las Organo-Mt.

En el caso del TM, el análisis de la cinética de adsorción indicó que el equilibrio fue alcanzado a los 25 min. de contacto para las muestras OMt150 y DMt150, con buen ajuste a los modelos de PSO (sitios de adsorción homogéneos) y de Elovich (sitios de adsorción heterogéneos). En particular, la desorción de TM observada luego de 10 min. en la muestra BMt500, afectó el ajuste de los puntos experimentales a los diferentes modelos cinéticos.

La adsorción de TM en Mt fue prácticamente nula, mientras que la presencia de surfactantes la favoreció (siendo las muestras OMt150 y DMt150 las que mostraron mayor capacidad de adsorción). Además, en las muestras con alto contenido orgánico se evidenció la presencia de interacciones electrostáticas entre el TM aniónico y la superficie cargada positivamente de éstas Organo-Mt. Dichas interacciones permitieron obtener bajos porcentajes de desorción y altos valores del coeficiente de histéresis, mientras que mayores porcentajes de desorción mostraron las muestras con menor contenido orgánico. Este comportamiento permitió proponer que a bajos contenidos de surfactante la adsorción del TM se produce principalmente por la existencia de interacciones hidrofóbicas entre el fungicida y el surfactante presente en el espacio interlamina, mientras que a mayores contenidos de surfactante, además de estas interacciones, existirían otras más fuertes que las hidrofóbicas tales como las interacciones electrostáticas. Así,

las muestras OMt150 y DMt150 presentaron eficiencias de remoción del TM superiores al 90 % para todas las concentraciones iniciales empleadas.

En el último capítulo de la tesis (capítulo 6) se describió el efecto que produce una mezcla de fungicidas en la adsorción de los mismos, así como también el efecto de coadyuvantes presentes en el formulado comercial. Además, se estudió la floculación de los sistemas adsorbente/adsorbato, se diseñó una columna de filtración de TM basada en arena y Organo-Mt y se realizó un estudio preliminar para la disposición de los residuos sólidos generados.

A partir de una mezcla de PRM y TM, se observó un aumento en la cantidad de fungicida total adsorbido por gramo de adsorbente, tanto en la muestra OMt150 como la DMt150, indicando que estos fungicidas no compiten por los mismos sitios de adsorción superficiales. Por el contrario, en la Mt se observó un efecto antagónico con la adsorción de una mezcla de PRM y TM evidenciado por una disminución en la cantidad adsorbida de PRM.

La presencia de coadyuvantes en el formulado comercial de PRM provocó un efecto sinérgico en su adsorción, probablemente debido a un aumento de la solubilidad de PRM, mientras que fue obtenido un efecto antagónico para la adsorción del TM. Este comportamiento podría indicar que estos coadyuvantes compiten por los sitios de adsorción con el TM. Sin embargo, la presencia de coadyuvantes, mejoró la floculación de los productos de adsorción, con ambos fungicidas (PRM y TM), siendo rápida y efectiva (baja turbidez de la suspensión), lo cual facilitaría su separación posterior de la suspensión. Los valores más bajos de turbidez encontrados a dosis bajas de Organo-Mt ($R_{S/L}$ de 0,5 y 1 g/L), conjuntamente con las más altas cantidades adsorbidas de los fungicidas por unidad de masa, plantea posibilidades beneficiosas desde el punto de vista tecnológico.

El estudio de la filtración en columna con una mezcla de arena y un 2% de DMt150 mostró una mayor eficiencia en la remoción del TM comparada con un filtro con carbón activado, lo cual brinda una ventaja, tanto en costos como en efectividad de remoción del TM, para su aplicación tecnológica.

Para la disposición de los residuos sólidos generados en la etapa de filtración, se realizaron mezclas con cemento comercial y agua con el objetivo de inmovilizar el fungicida. Estas mezclas luego de 28 días de fraguado, mostraron muy bajos porcentajes de lixiviación de TM en condiciones que simulan las ambientales, lo cual permitiría su empleo en la fabricación de hormigones (con los pertinentes análisis de las propiedades mecánicas) para la industria de la construcción con bajo riesgo de lixiviación del fungicida retenido.

Referencias bibliográficas

- Abbès, S., Salah-Abbès, J. B., Hetta, M. M., Ibrahim, M., Abdel-Wahhab, M. A., Bacha, H., & Oueslati, R. (2008). Efficacy of Tunisian montmorillonite for in vitro aflatoxin binding and in vivo amelioration of physiological alterations. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 151-157.
- Açışlı, Ö., Karaca, S., & Gürses, A. (2017). Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 142, 90-99.
- Aharonson, N., & Kafkafi, U. (1975). Adsorption of benzimidazole fungicides on montmorillonite and kaolinite clay surfaces. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 23(3), 434-437.
- Ake, C. L., Wiles, M. C., Huebner, H. J., McDonald, T. J., Cosgriff, D., Richardson, M. B., Donnelly, K. C., & Phillips, T. D. (2003). Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater. *Chemosphere*, 51(9), 835-844.
- Akpomie, K. G., & Dawodu, F. A. (2014). Efficient abstraction of nickel (II) and manganese (II) ions from solution onto an alkaline-modified montmorillonite. *Journal of Taibah University for Science*, 8(4), 343-356.
- Akyuz, S., & Akyuz, T. (2003). FT-IR Spectroscopic Investigation of Adsorption of Pyrimidine on Sepiolite and Montmorillonite from Anatolia. *Journal of Inclusion Phenomena*, 46(1-2), 51-55.
- Altın, O., Özbelge, H. Ö., & Doğu, T. (1998). Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 198(1), 130-140.
- Araña, J., Rodríguez, C. F., Melián, J. A. H., Díaz, O. G., & Peña, J. P. (2008). Comparative study of photocatalytic degradation mechanisms of pyrimethanil, triadimenol, and resorcinol. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 130(4), 0410021-0410028.
- Areco, M. M., & Dos Santos Afonso, M. (2010). Copper, zinc, cadmium and lead biosorption by *Gymnogongrus torulosus*. Thermodynamics and kinetics studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81(2), 620-628.

- Baglieri, A., Borzì, D., Abbate, C., Nègre, M., & Gennari, M. (2009). Removal of fenhexamid and pyrimethanil from aqueous solutions by clays and organoclays. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 44(3), 220-225.
- Bailey, G. W., White, J. L., & Rothberg, T. (1968). Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Science Society of America Journal*, 32(2), 222-234.
- Bakker, H. E., Besseling, T. H., Wijnhoven, J. E., Helfferich, P. H., van Blaaderen, A., & Imhof, A. (2017). Micro-electrophoresis of silica rods using confocal microscopy. *Langmuir*.
- Bartelt-Hunt, S. L., Burns, S. E., & Smith, J. A. (2003). Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content. *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(2), 251-258.
- Beall, G. W. (2003). The use of organo-clays in water treatment. *Applied Clay Science*, 24(1), 11-20.
- Beigel, C., & Barriuso, E. (2000). Influence of formulation on triticonazole solubilisation and sorption in a soil-water system. *Pest Management Science*, 56(3), 271-276.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In F. Bergaya, B. Theng & G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science* (Vol. 1, pp. 1-18): Developments in clay science.
- Bernabò, I., Guardia, A., Macirella, R., Sesti, S., Crescente, A., & Brunelli, E. (2016). Effects of long-term exposure to two fungicides, pyrimethanil and tebuconazole, on survival and life history traits of Italian tree frog (*Hyla intermedia*). *Aquatic Toxicology*, 172, 56-66.
- Bhat, P. A., Dar, A. A., & Rather, G. M. (2008). Solubilization capabilities of some cationic, anionic, and nonionic surfactants toward the poorly water-soluble antibiotic drug erythromycin. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(6), 1271-1277.
- Bianchi, A. E., Fernández, M., Pantanetti, M., Viña, R., Torriani, I., Sánchez, R. M. T., & Punte, G. (2013). ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*, 83-84, 280-285.
- Bilgiç, C., Topaloğlu Yazıcı, D., Karakehya, N., Çetinkaya, H., Singh, A., & Chehimi, M. M. (2014). Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 50, 204-210.
- Botana, A., Mollo, M., Eisenberg, P., & Torres Sanchez, R. M. (2010). Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. *Applied Clay Science*, 47(3), 263-270.
- Bououza, F., Mallem, L., & Boulakoud, M. (2014). Evaluation of methyl thiophanate toxicity on fertility and histology of testis and epididym in male rabbit. *Advances in Environmental Biology*, 8(5), 1196-1204.

- Bouras, O., Bollinger, J.-C., Baudu, M., & Khalaf, H. (2007). Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Applied Clay Science*, 37(3), 240-250.
- Bovi Mitre, M., Wierna, N., Retamozo, Z., & Ruggeri, M. (2004). Curva de Degradación del Plaguicida Imazalil en Frutos Maduros de Pomelos durante el Almacenamiento en Frio. *Información tecnológica*, 15(3), 67-70.
- Boyd, G., Adamson, A., & Myers Jr, L. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836-2848.
- Brendlé, E., & Papirer, E. (1997a). A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography 2. Application for the evaluation of the solid surface specific interaction potential. *Journal of Colloid And Interface Science*, 194(1), 217-224.
- Brendlé, E., & Papirer, E. (1997b). A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation 1. Method of evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 194(1), 207-216.
- Brigatti, M., Galan, E., & Theng, B. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. In F. Bergaya, B. Theng & G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science* (Vol. 1, pp. 19-86): Developments in Clay Science.
- Brum, M. C., Capitaneo, J. L., & Oliveira, J. F. (2010). Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. *Minerals Engineering*, 23(3), 270-272.
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, I. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234-246.
- Carvalho, A. P., Martins, A., Silva, J. M., Pires, J., Vasques, H., & de Carvalho, M. B. (2003). Characterization of the acidity of Al-and Zr-pillared clays. *Clays and Clay Minerals*, 51(3), 340-349.
- Celis, R., Koskinen, W., Ulibarri, M., & Cornejo, J. (2000). Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites.
- CIAFA. Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos, Manual Fitosanitario. (Manual Fitosanitario), Disponible en http://www.manualfitosanitario.com/producto_comercial.php
- Cid, R. (2014a). Capítulo 2: Plaguicidas químicos, composición y formulaciones, etiquetado, clasificación toxicológica, residuos y métodos de aplicación. Aplicación Eficiente de Fitosanitarios (pp. 1-14): INTA. Disponible en <https://inta.gov.ar/documentos/aplicacion-eficiente-de-fitosanitarios.-plaguicidas-quimicos-composicion-y-formulaciones-etiquetado-clasificacion-toxicologica-residuos-y-metodos-de-aplicacion>.

- Cid, R. (2014b). Capítulo 9: Coadyuvantes. Aplicación Eficiente de Fitosanitarios (pp. 1-13): INTA. Disponible en <https://inta.gob.ar/documentos/aplicacion-eficiente-de-fitosanitarios.-coadyuvantes>.
- Coleman, M. D., O'Neil, J. D., Woehrling, E. K., Ndunge, O. B. A., Hill, E. J., Menache, A., & Reiss, C. J. (2012). A preliminary investigation into the impact of a pesticide combination on human neuronal and glial cell lines in vitro. *PloS one*, 7(8).
- Colodner, A. (2011). *Optimización de las técnicas de aplicación de productos fitosanitarios en la línea de empaque de manzanas (Malus domestica, Borkh)* Tesis de Master of Scientia de Fruticultura de clima templado-frío, Università degli Studi di Bologna, INTA, Alto Valle, Río Negro.
- Crini, G., Exposito Saintemarie, A., Rocchi, S., Fourmentin, M., Jeanvoine, A., Millon, L., & Morin-Crini, N. (2017). Simultaneous removal of five triazole fungicides from synthetic solutions on activated carbons and cyclodextrin-based adsorbents. *Heliyon*, 3(8), e00380.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F., & Robert, C. (2007). Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 97-110.
- Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M. C., Koskinen, W. C., & Cornejo, J. (2005). Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(19), 7502-7511.
- Chand-Goyal, T., & Spotts, R. A. (1997). Biological control of postharvest diseases of apple and pear under semi-commercial and commercial conditions using three saprophytic yeasts. *Biological control*, 10(3), 199-206.
- Chayata, H., Lassalle, Y., Nicol, É., Manolikakes, S., Souissi, Y., Bourcier, S., Gosmini, C., & Bouchonnet, S. (2016). Characterization of the ultraviolet-visible photoproducts of thiophanate-methyl using high performance liquid chromatography coupled with high resolution tandem mass spectrometry—Detection in grapes and tomatoes. *Journal of Chromatography A*, 1441, 75-82.
- de Oliveira, T. F., Cagnon, B., Fauduet, H., Licheron, M., & Chedeville, O. (2012). Removal of Diethyl Phthalate from Aqueous Media by Adsorption on Different Activated Carbons: Kinetic and Isotherm Studies. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 47(8), 1139-1148.
- Del Hoyo, C., Dorado, C., Rodríguez-Cruz, M., & Sánchez-Martín, M. (2008). Physico-chemical study of selected surfactant-clay mineral systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(1), 227-234.
- Deng, Y., Velázquez, A. L. B., Billes, F., & Dixon, J. B. (2010). Bonding mechanisms between aflatoxin B₁ and smectite. *Applied Clay Science*, 50(1), 92-98.
- Dominguez, J., & Schifter, I. (2003). Las Arcillas: El Barro Noble de México. *La Ciencia para Todos*. 2ª edición. México.
- Dorris, G. M., & Gray, D. G. (1980). Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers. *Journal of Colloid And Interface Science*, 77(2), 353-362.

- Dutta, A., & Singh, N. (2015). Surfactant-modified bentonite clays: preparation, characterization, and atrazine removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3876-3885.
- Elban, W. L., Howarter, J. A., Richardson, M. C., Stutzman, P. E., Forster, A. M., Nolte, A. J., & Holmes, G. A. (2012). Influence of solvent washing on interlayer structure of alkylammonium montmorillonites. *Applied Clay Science*, 61, 29-36.
- Emmerich, K., Plötze, M., & Kahr, G. (2001). Reversible collapse and Mg²⁺ release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science*, 19(1-6), 143-154.
- EPA, E. P. A. Method 1312: Synthetic precipitation leaching procedure. (1990), Disponible en <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf>
- Errampalli, D. (2004). Effect of fludioxonil on germination and growth of *Penicillium expansum* and decay in apple cvs. Empire and Gala. *Crop Protection*, 23(9), 811-817.
- Feki, A., Ben Saad, H., Jaballi, I., Magne, C., Boudawara, O., Zeghal, K. M., Hakim, A., Ben Ali, Y., & Ben Amara, I. (2017). Methyl thiophanate-induced toxicity in liver and kidney of adult rats: A biochemical, molecular and histopathological approach. *Cellular and Molecular Biology*, 63(2), 20-28.
- Feng, X., Hu, G., Meng, X., Ding, Y., Zhang, S., & Yang, M. (2009). Influence of ethanol addition on the modification of montmorillonite by hexadecyl trimethylammonium bromide. *Applied Clay Science*, 45(4), 239-243.
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374.
- Flores, F. M., Undabeytia, T., Morillo, E., & Torres Sánchez, R. M. (2017). Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: adsorption/desorption and flocculation studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-14.
- Fowkes, F. M. (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12), 40-52.
- Galán-Jiménez, M., Gómez-Pantoja, E., Morillo, E., & Undabeytia, T. (2015). Solubilization of herbicides by single and mixed commercial surfactants. *Science of the Total Environment*, 538, 262-269.
- Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., & Sánchez, R. M. T. (2015). Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538.
- Gamba, M., Kovář, P., Pospíšil, M., & Torres Sánchez, R. M. (2017a). Insight into thiabendazole interaction with montmorillonite and organically modified montmorillonites. *Applied Clay Science*, 137, 59-68.

- Gamba, M., Olivelli, M., Lázaro-Martínez, J. M., Gaddi, G., Curutchet, G., & Sánchez, R. M. T. (2017b). Thiabendazole adsorption on montmorillonite, octadecyltrimethylammonium- and Acremonium sp.-loaded products and their copper complexes. *Chemical Engineering Journal*, 320, 11-21.
- Ghimici, L., & Nichifor, M. (2012). Flocculation by cationic amphiphilic polyelectrolyte: Relating efficiency with the association of polyelectrolyte in the initial solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415, 142-147.
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid And Interface Science*, 47(3), 755-765.
- Gu, Z., Gao, M., Lu, L., Liu, Y., & Yang, S. (2015). Montmorillonite Functionalized with Zwitterionic Surfactant as a Highly Efficient Adsorbent for Herbicides. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(18), 4947-4955.
- Guégan, R., Giovanela, M., Warmont, F., & Motelica-Heino, M. (2015). Nonionic organoclay: A 'Swiss Army knife' for the adsorption of organic micro-pollutants? *Journal of Colloid And Interface Science*, 437, 71-79.
- Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1), 39-58.
- Haerifar, M., & Azizian, S. (2013). Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16), 8310-8317.
- Hanlon, S. M., Lynch, K. J., Kerby, J. L., & Parris, M. J. (2015). The effects of a fungicide and chytrid fungus on anuran larvae in aquatic mesocosms. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(17), 12929-12940.
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., & Klopprogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31(3-4), 262-271.
- He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P., & Qing, Y. (2010). Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science*, 48(1-2), 67-72.
- Hevia, R. (2007). Bentonitas, propiedades y usos industriales. *Biblioteca-Repositoryo Digital INTI*. Obtenido de <http://www-biblio.inti.gob.ar/gsd/collect/inti/index/assoc/HASH16ca.dir/doc.pdf>
- Hilber, U. W., Schwinn, F. J., & Schüepp, H. (1995). Comparative Resistance Patterns of Fludioxonil and Vinclozolin in *Botryotinia fuckeliana*. *Journal of Phytopathology*, 143(7), 423-428.
- Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3), 225-243.
- Ho, Y., & McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), 797-815.

- Ho, Y., Ng, J., & McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, 29(2), 189-232.
- Ho, Y. S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1), 119-125.
- Hojiyev, R., Ersever, G., Karağaçlıoğlu, T. E., Karakaş, F., & Boylu, F. (2016). Changes on montmorillonite characteristics through modification. *Applied Clay Science*, 127-128, 105-110.
- Houbraken, M., Senaeve, D., Fevery, D., & Spanoghe, P. (2015). Influence of adjuvants on the dissipation of fenpropimorph, pyrimethanil, chlorpyrifos and lindane on the solid/gas interface. *Chemosphere*, 138, 357-363.
- Hu, B., Luo, H., Chen, H., & Dong, T. (2011). Adsorption of chromate and para-nitrochlorobenzene on inorganic-organic montmorillonite. *Applied Clay Science*, 51(1-2), 198-201.
- Hu, J. Y., Aizawa, T., & Magara, Y. (1997) Evaluation of adsorbability of pesticides in water on powdered activated carbon using octanol-water partition coefficient. Vol. 35. *Water Science and Technology* (pp. 219-226).
- Ikhtiyarova, G., Özcan, A., Gök, Ö., & Özcan, A. (2012). Characterization of natural-and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Minerals*, 47(1), 31-44.
- INDEC. Producción Minera. (2010), Disponible en http://www.indec.gob.ar/nivel4_default.asp?id_tema_1=3&id_tema_2=7&id_tema_3=105
- INTA. Productos fitosanitarios para poscosecha de peras y manzanas. Temporada 2016 / 2017. (2016), Disponible en https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_productos-fitosanitarios_poscosecha_pera_manzana_2015-2016.pdf
- Inyang, H. I., Onwawoma, A., & Bae, S. (2016). The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil and Tillage Research*, 155, 124-132.
- Ismail, Z. Z., & Al-Hashmi, E. A. (2008). Use of waste plastic in concrete mixture as aggregate replacement. *Waste Management*, 28(11), 2041-2047.
- Jordan, J. W. (1949a). Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineral Mag*, 28, 598-605.
- Jordan, J. W. (1949b). Organophilic Bentonites. I. Swelling in Organic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 53(2), 294-306.
- Kádár, F., Százdí, L., Fekete, E., & Pukánszky, B. (2006). Surface characteristics of layered silicates: Influence on the properties of clay/polymer nanocomposites. *Langmuir*, 22(18), 7848-7854.
- Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1), 183-189.

- Keidar, O., Lapidés, I., Shoval, S., & Yariv, S. (2015). Thermogravimetry and differential thermal analysis of montmorillonite treated with 1,4-diaminoanthraquinone. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(1), 33-43.
- Kilislioglu, A., & Bilgin, B. (2003). Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin. *Applied Radiation and Isotopes*, 58(2), 155-160.
- Komadel, P., & Madejová, J. (2006). Acid Activation of Clay Minerals. In F. Bergaya, B. Theng & G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science* (Vol. 1, pp. 263-287): Developments in Clay Science.
- Kovacević, D., Lemić, J., Damjanović, M., Petronijević, R., Janačković, Đ., & Stanić, T. (2011). Fenitrothion adsorption-desorption on organo-minerals. *Applied Clay Science*, 52(1), 109-114.
- Lagaly, G., & Dékány, I. (2005). Adsorption on hydrophobized surfaces: Clusters and self-organization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115, 189-204.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances.
- Lamarra, J., Fernández, M. A., Cosp, J. P., De La Fournière, S., Garbossa, G., & Torres Sánchez, R. M. (2014). Water decontamination by silver and copper montmorillonite. *International Journal of Environment and Health*, 7(1), 15-30.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Liu, S., Wu, P., Yu, L., Li, L., Gong, B., Zhu, N., Dang, Z., & Yang, C. (2017). Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. *Applied Clay Science*, 137, 160-167.
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003a). Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Applied Clay Science*, 22(6), 309-312.
- Lombardi, B., Baschini, M., & Torres Sánchez, R. M. (2003b). Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied Clay Science*, 24(1-2), 43-50.
- Lombardi, B. M., Torres Sanchez, R. M., Eloy, P., & Genet, M. (2006). Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 33(1), 59-65.
- Low, M. J. D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3), 267-312.
- Magaña, S. M., Quintana, P., Aguilar, D. H., Toledo, J. A., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M. A., León, L., Freile-Pelegrián, Y., López, T., & Sánchez, R. M. T. (2008). Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1-2), 192-199.
- Magnoli, A. P., Tallone, L., Rosa, C. A. R., Dalcerro, A. M., Chiacchiera, S. M., & Torres Sanchez, R. M. (2008). Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. *Applied Clay Science*, 40(1-4), 63-71.

- Majdan, M., Bujacka, M., Sabah, E., Gładysz-Płaska, A., Pikus, S., Sternik, D., Komosa, Z., & Padewski, A. (2009). Unexpected difference in phenol sorption on PTMA- and BTMA-bentonite. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 195-205.
- Maqueda, C., Dos Santos Afonso, M., Morillo, E., Torres Sánchez, R. M., Perez-Sayago, M., & Undabeytia, T. (2013). Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. *Applied Clay Science*, 72, 175-183.
- Meyer, C. (2009). The greening of the concrete industry. *Cement and concrete composites*, 31(8), 601-605.
- Miller, S. E., & Low, P. (1990). Characterization of the electrical double layer of montmorillonite. *Langmuir*, 6(3), 572-578.
- Mishael, Y. G., Undabeytia, T., Rytwo, G., Papahadjopoulos-Sternberg, B., Rubin, B., & Nir, S. (2002). Sulfometuron incorporation in cationic micelles adsorbed on montmorillonite. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(10), 2856-2863.
- Mo, J., Dai, L., Chen, L., Wang, Y., Huang, A., Wang, L., & Ma, L. (2015). Structural effects of organobentonites on controlled release of pretilachlor. *Applied Clay Science*, 115, 150-156.
- Mohammadi-Jam, S., & Waters, K. E. (2014). Inverse gas chromatography applications: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 212, 21-44.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Cabrera, A., Villaverde, J., & Maqueda, C. (2004). Effect of Soil Type on Adsorption-Desorption, Mobility, and Activity of the Herbicide Norflurazon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(4), 884-890.
- Narine, D. R., & Guy, R. D. (1981). Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems. *Clays Clay Miner*, 29(3), 205-212.
- Nelson, R., & Hendricks, S. (1943). Specific surface of some clay minerals, soils, and soil colloids. *Soil Science*, 56(4), 285-296.
- Nir, S., Brook, I., Anavi, Y., Ryskin, M., Ben-Ari, J., Shveky-Huterer, R., Etkin, H., Zadaka-Amir, D., & Shuali, U. (2015). Water purification from perchlorate by a micelle-clay complex: Laboratory and pilot experiments. *Applied Clay Science*, 114, 151-156.
- Nir, S., Undabeytia, T., Yaron-Marcovich, D., El-Nahhal, Y., Polubesova, T., Serban, C., Rytwo, G., Lagaly, G., & Rubin, B. (2000). Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cations: Interaction between phenyl rings. *Environmental Science and Technology*, 34(7), 1269-1274.
- Nir, S., Zadaka-Amir, D., Kartaginer, A., & Gonen, Y. (2012). Simulation of adsorption and flow of pollutants in a column filter: Application to micelle-montmorillonite mixtures with sand. *Applied Clay Science*, 67, 134-140.
- Özcan, A. S., Erdem, B., & Özcan, A. (2005). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1-3), 73-81.

- Pacula, A., Bielańska, E., Gawel, A., Bahranowski, K., & Serwicka, E. M. (2006). Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. *Applied Clay Science*, 32(1-2), 64-72.
- Park, Y., Sun, Z., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2014). Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite. *Journal of Colloid And Interface Science*, 415, 127-132.
- Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C., & Jasra, R. V. (2010). Synthesis of organoclays with controlled particle size and whiteness from chemically treated Indian bentonite. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(4), 1677-1683.
- Paune, F., Caixach, J., Espadaler, I., Om, J., & Rivera, J. (1998). Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC. *Water Research*, 32(11), 3313-3324.
- Pecini, E. M., & Avena, M. J. (2013). Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. *Langmuir*, 29(48), 14926-14934.
- Pérez-Marín, A., Zapata, V. M., Ortuno, J., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122-131.
- Picard, E., Gauthier, H., Gérard, J. F., & Espuche, E. (2007). Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), 364-376.
- Poli, A. L., Batista, T., Schmitt, C. C., Gessner, F., & Neumann, M. G. (2008). Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays. *Journal of Colloid And Interface Science*, 325(2), 386-390.
- Polubesova, T., Rytwo, G., Nir, S., Serban, C., & Margulies, L. (1997). Adsorption of benzyltrimethylammonium and benzyltriethylammonium on montmorillonite: Experimental studies and model calculations. *Clays and Clay Minerals*, 45(6), 834-841.
- Pose-Juan, E., Rial-Otero, R., & López-Periago, J. E. (2010). Sorption of penconazole applied as a commercial water-oil emulsion in soils devoted to vineyards. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 136-143.
- Pose-Juan, E., Rial-Otero, R., Paradelo, M., & López-Periago, J. E. (2011). Influence of the adjuvants in a commercial formulation of the fungicide " Switch" on the adsorption of their active ingredients: Cyprodinil and fludioxonil, on soils devoted to vineyard. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 288-295.
- PPDB. Pesticide Properties Data Base. (2011). University of Hertfordshire, Hatfield, Hertfordshire, UK. Disponible en <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>
- Praus, P., Turicová, M., Študentová, S., & Ritz, M. (2006). Study of cetyltrimethylammonium and cetylpyridinium adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid And Interface Science*, 304(1), 29-36.

- Qurie, M., Khamis, M., Ayyad, I., Scrano, L., Lelario, F., Bufo, S. A., Mecca, G., & Karaman, R. (2016). Removal of chlorpyrifos using micelle-clay complex and advanced treatment technology. *Desalination and Water Treatment*, 57(33), 15687-15696.
- Qurie, M., Khamis, M., Manassra, A., Ayyad, I., Nir, S., Scrano, L., Bufo, S. A., & Karaman, R. (2013). Removal of Cr(VI) from aqueous environments using micelle-clay adsorption. *The Scientific World Journal*, 2013.
- Ren, W., Teng, Y., Zhou, Q., Paschke, A., & Schüürmann, G. (2014). Sorption of chlorimuron-ethyl on montmorillonite clays: effects of exchangeable cations, pH, and ionic strength. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 11587-11597.
- Rodríguez-Liébana, J. A., López-Galindo, A., de Cisneros, C. J., Gálvez, A., Rozalén, M., Sánchez-Espejo, R., Caballero, E., & Peña, A. (2016). Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain. *Applied Clay Science*, 132, 402-411.
- Rosen, M. J. (1989). *Surfactants and Interfacial Phenom* Wiley & sons (2nd ed. Vol.). New York: 1989.
- Rytwo, G., Lavi, R., Rytwo, Y., Monchase, H., Dultz, S., & König, T. N. (2013). Clarification of olive mill and winery wastewater by means of clay-polymer nanocomposites. *Science of the Total Environment*, 442, 134-142.
- Saada, A., Papirer, E., Balard, H., & Siffert, B. (1995). Determination of the Surface Properties of Illites and Kaolinites by Inverse Gas Chromatography. *Journal of Colloid And Interface Science*, 175(1), 212-218.
- Sagtiova, E. A., Donfack, P., Prokhorov, K. A., Nikolaeva, G. Y., Gerasin, V. A., Merekalova, N. D., Materny, A., Antipov, E. M., & Pashinhin, P. P. (2009). Raman spectroscopic characterization of the interlayer structure of Na⁺-montmorillonite clay modified by ditetradecyl dimethyl ammonium bromide. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(21), 7482-7490.
- 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. *Applied Clay Science*, 31(3-4), 216-228.
- Savas, L. A., & Hancer, M. (2015). Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. *Applied Clay Science*, 108, 40-44.
- Savic, I., Stojiljkovic, S., & Dragoljub, G. (2014). Industrial application of clays and clay minerals. In N. S. P. Liam R. Wesley, Inc., USA (Ed.), *Clays and Clay Minerals: Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Applications*. (pp. 379-402).
- Schampera, B., Tunega, D., Šolc, R., Woche, S. K., Mikutta, R., Wirth, R., Dultz, S., & Guggenberger, G. (2016). External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid And Interface Science*, 478, 188-200.
- SEGEMAR. Bentonita - Anales. (2004) 39. Disponible en <http://segemar-intemin-biblioteca.blogspot.com.ar>

- Shah, K. J., Mishra, M. K., Shukla, A. D., Imae, T., & Shah, D. O. (2013). Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *Journal of Colloid And Interface Science*, 407(Supplement C), 493-499.
- Shi, Y. H., Xu, Z. R., Feng, J. L., & Wang, C. Z. (2006). Efficacy of modified montmorillonite nanocomposite to reduce the toxicity of aflatoxin in broiler chicks. *Animal Feed Science and Technology*, 129(1-2), 138-148.
- Shinn, C., Delello-Schneider, D., Mendes, L. B., Sanchez, A. L., Müller, R., Espíndola, E. L. G., & Araújo, C. V. M. (2015). Immediate and mid-term effects of pyrimethanil toxicity on microalgae by simulating an episodic contamination. *Chemosphere*, 120(Supplement C), 407-413.
- Sholberg, P., & Haag, P. (1996). Incidence of postharvest pathogens of stored apples in British Columbia. *Canadian Journal of Plant Pathology*, 18(1), 81-85.
- Sholberg, P. L., Bedford, K., & Stokes, S. (2005). Sensitivity of *Penicillium* spp. and *Botrytis cinerea* to pyrimethanil and its control of blue and gray mold of stored apples. *Crop Protection*, 24(2), 127-134.
- Smith, J. A., & Galan, A. (1995). Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. *Environmental Science and Technology*, 29(3), 685-692.
- Stalder, A. F., Melchior, T., Müller, M., Sage, D., Blu, T., & Unser, M. (2010). Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1), 72-81.
- Stofela, S. K. F., de Almeida Neto, A. F., Gimenes, M. L., & Vieira, M. G. A. (2015). Adsorption of toluene into commercial organoclay in liquid phase: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(6), 998-1008.
- Sugar, D., & Basile, S. R. (2008). Timing and sequence of postharvest fungicide and biocontrol agent applications for control of pear decay. *Postharvest biology and technology*, 49(1), 107-112.
- Sukenik, A., Viner-Mozzin, Y., Tavassi, M., & Nir, S. (2017). Removal of cyanobacteria and cyanotoxins from lake water by composites of bentonite with micelles of the cation octadecyltrimethyl ammonium (ODTMA). *Water Research*, 120, 165-173.
- Sun, K., Shi, Y., Wang, X., Rasmussen, J., Li, Z., & Zhu, J. (2017). Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water. *Chemical Engineering Journal*, 330(Supplement C), 1128-1136.
- Sun, Z., Park, Y., Zheng, S., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2013). XRD, TEM, and thermal analysis of Arizona Ca-montmorillonites modified with didodecyltrimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 408(1), 75-81.
- Svartz, G., Meijide, F., & Pérez Coll, C. (2016). Effects of a fungicide formulation on embryo-larval development, metamorphosis, and gonadogenesis of the South American toad *Rhinella arenarum*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 45(Supplement C), 1-7.

- Svitova, T. F., Smirnova, Y. P., Pisarev, S. A., & Berezina, N. A. (1995). Self-assembly in double-tailed surfactants in dilute aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 98(1-2), 107-115.
- Tahani, A., Karroua, M., Van Damme, H., Levitz, P., & Bergaya, F. (1999). Adsorption of a cationic surfactant on Na-montmorillonite: Inspection of adsorption layer by X-ray and fluorescence spectroscopies. *Journal of Colloid And Interface Science*, 216(2), 242-249.
- Tenorio Arvide, M., Mulder, I., Barrientos Velazquez, A., & Dixon, J. (2008). Smectite clay adsorption of aflatoxin vs. octahedral composition as indicated by FTIR. *Clays and Clay Minerals*, 56(5), 571-578.
- Toledo-Jaldin, H. P., Blanco-Flores, A., Sánchez-Mendieta, V., & Martín-Hernández, O. (2017). Influence of the chain length of surfactant in the modification of zeolites and clays. Removal of atrazine from water solutions. *Environmental Technology*, 1-12.
- Tong, D. S., Zhou, C. H., Lu, Y., Yu, H., Zhang, G. F., & Yu, W. H. (2010). Adsorption of Acid Red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite. *Applied Clay Science*, 50(3), 427-431.
- Torres Sánchez, R. M., Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Afonso, M., & Yunes, S. (2011). Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 53(3), 366-373.
- Torres Sánchez, R. M., Okumura, M., & Mercader, R. C. (2001). Charge properties of red Argentine soils as an indicator of iron oxide/clay associations. *Australian Journal of Soil Research*, 39(2), 423-434.
- Tschapek, M., Wasowski, C., & Torres Sanchez, R. M. (1976). The p.z.c. and i.e.p. of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and TiO_2 . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 74(2), 167-176.
- Undabeytia, T., Nir, S., Sánchez-Verdejo, T., Villaverde, J., Maqueda, C., & Morillo, E. (2008). A clay-vesicle system for water purification from organic pollutants. *Water Research*, 42(4-5), 1211-1219.
- Undabeytia, T., Recio, E., Maqueda, C., Sánchez-Verdejo, T., & Balek, V. (2012). Slow diuron release formulations based on clay-phosphatidylcholine complexes. *Applied Clay Science*, 55, 53-61.
- Ünlü, N., & Ersoz, M. (2006). Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 272-280.
- Vazquez, A., López, M., Kortaberria, G., Martín, L., & Mondragon, I. (2008). Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*, 41(1-2), 24-36.
- Villaverde, J., Maqueda, C., Undabeytia, T., & Morillo, E. (2007). Effect of various cyclodextrins on photodegradation of a hydrophobic herbicide in aqueous suspensions of different soil colloidal components. *Chemosphere*, 69(4), 575-584.
- Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K., & Milczewska, K. (2009). Inverse gas chromatography as a source of physicochemical data. *Journal of Chromatography A*, 1216(10), 1551-1566.

- Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Wei, J., Furrer, G., Kaufmann, S., & Schulin, R. (2001). Influence of clay minerals on the hydrolysis of carbamate pesticides. *Environmental Science and Technology*, 35(11), 2226-2232.
- Wong, T. C., Wong, N. B., & Tanner, P. A. (1997). A fourier transform IR study of the phase transitions and molecular order in the hexadecyltrimethylammonium sulfate/water system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(2), 325-331.
- Wu, F.-C., & Tseng, R.-L. (2008). High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1256-1267.
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., & Frost, R. L. (2004). Structure of organoclays - An X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 116-120.
- Xi, Y., Zhou, Q., Frost, R. L., & He, H. (2007). Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 347-353.
- Xie, Q., Xie, J., Wang, Z., Wu, D., Zhang, Z., & Kong, H. (2013). Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 144-150.
- Xie, W., Gao, Z., Pan, W. P., Hunter, D., Singh, A., & Vaia, R. (2001). Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium Montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 13(9), 2979-2990.
- Xu, S., & Boyd, S. A. (1995). Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir*, 11(7), 2508-2514.
- Yáñez, C., Cañete-Rosales, P., Castillo, J. P., Catalán, N., Undabeytia, T., & Morillo, E. (2012). Cyclodextrin inclusion complex to improve physicochemical properties of herbicide bentazon: exploring better formulations. *PLoS one*, 7(8), e41072.
- Yariv, S., Borisover, M., & Lapides, I. (2011). Few introducing comments on the thermal analysis of organoclays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(3), 897-906.
- Yunker, J. M., & Walsh, M. E. (2016). Effect of adsorbent addition on floc formation and clarification. *Water Research*, 98, 1-8.
- Zadaka, D., Radian, A., & Mishael, Y. G. (2010). Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. *Journal of Colloid And Interface Science*, 352(1), 171-177.
- Zhang, C., Cui, F., Zeng, G. M., Jiang, M., Yang, Z. Z., Yu, Z. G., Zhu, M. Y., & Shen, L. Q. (2015). Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of the Total Environment*, 518-519, 352-362.

- Zhu, J., He, H., Guo, J., Yang, D., & Xie, X. (2003). Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA + pillared montmorillonites. *Chinese Science Bulletin*, 48(4), 368-372.
- Zhu, L., Ruan, X., Chen, B., & Zhu, R. (2008). Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethylammonium cation. *Chemosphere*, 70(11), 1987-1994.
- Zhu, L., Zhu, R., Xu, L., & Ruan, X. (2007). Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA-montmorillonite hybrids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 304(1), 41-48.

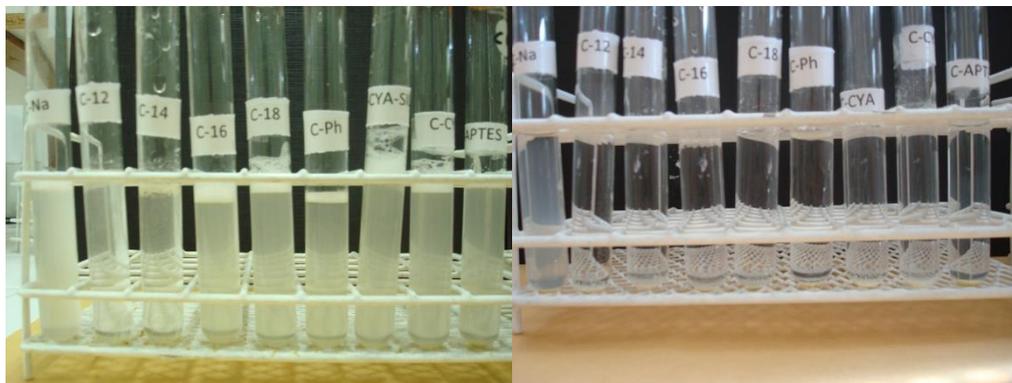


Figura A1. Fotos de la suspensión de Mt y diferentes Organo-Mt en agua a $t = 0$ (Izquierda) y $t = 24$ h (Derecha). El primer tubo corresponde a la Mt natural mientras que el quinto (C-18) corresponde a la muestra OMt150.

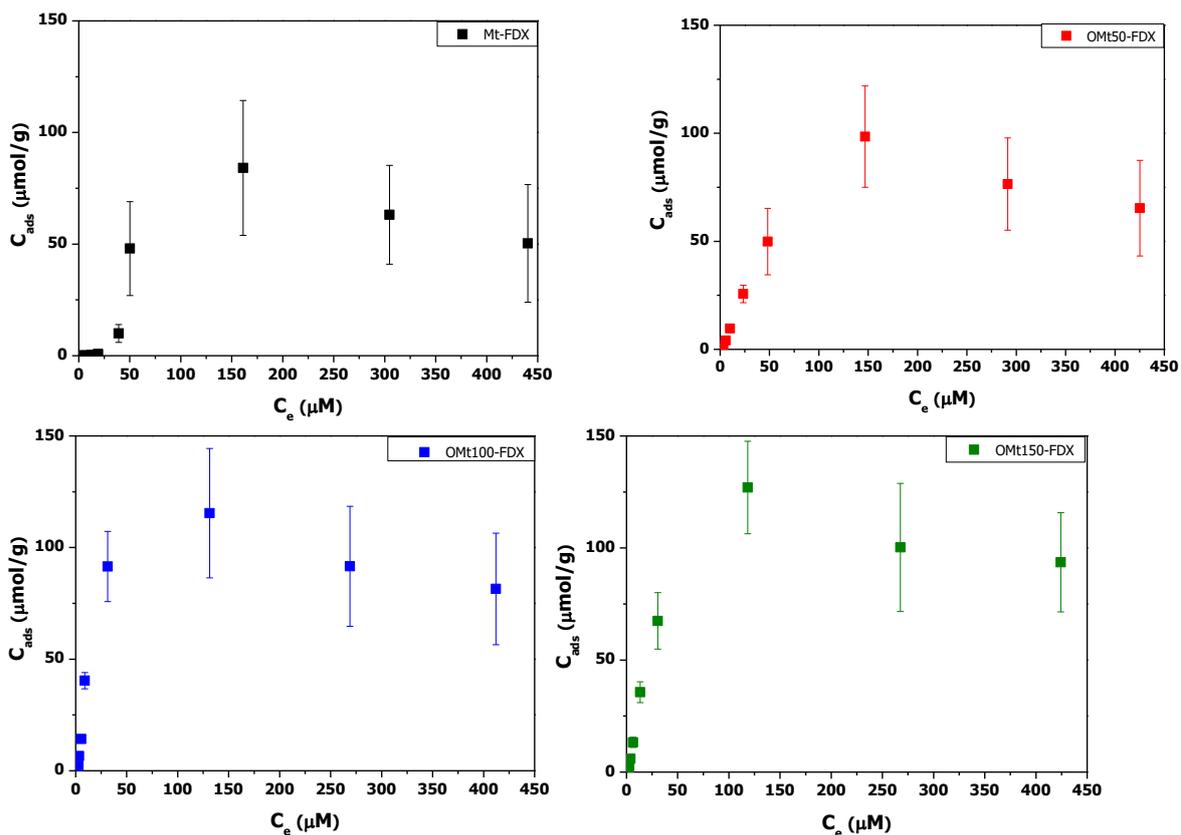


Figura A2. Isothermas de adsorción de FDX sobre Mt, OMT 50, 100 y 150 en Metanol/H₂O (25/75).

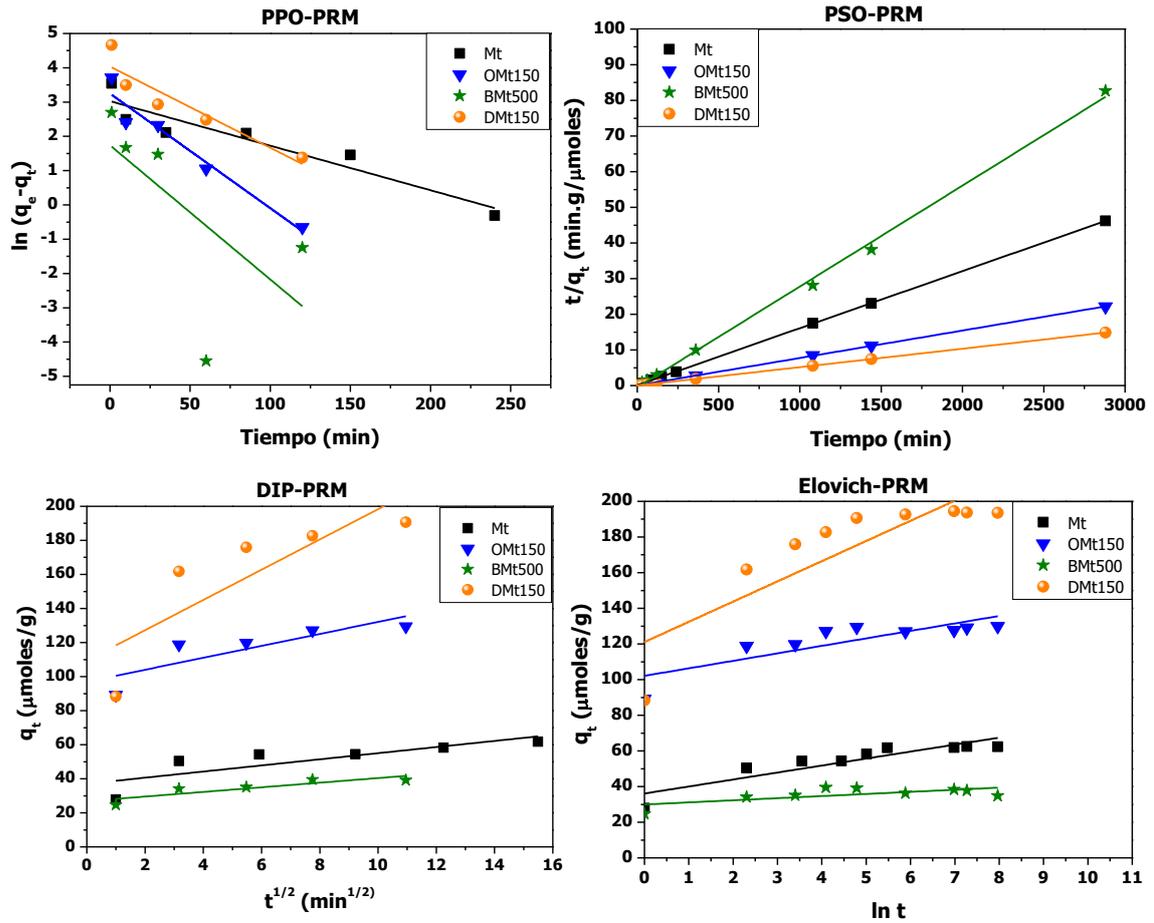


Figura A3. Ajustes de la cinética de adsorción de PRM a los diferentes modelos cinéticos de las muestras indicadas.

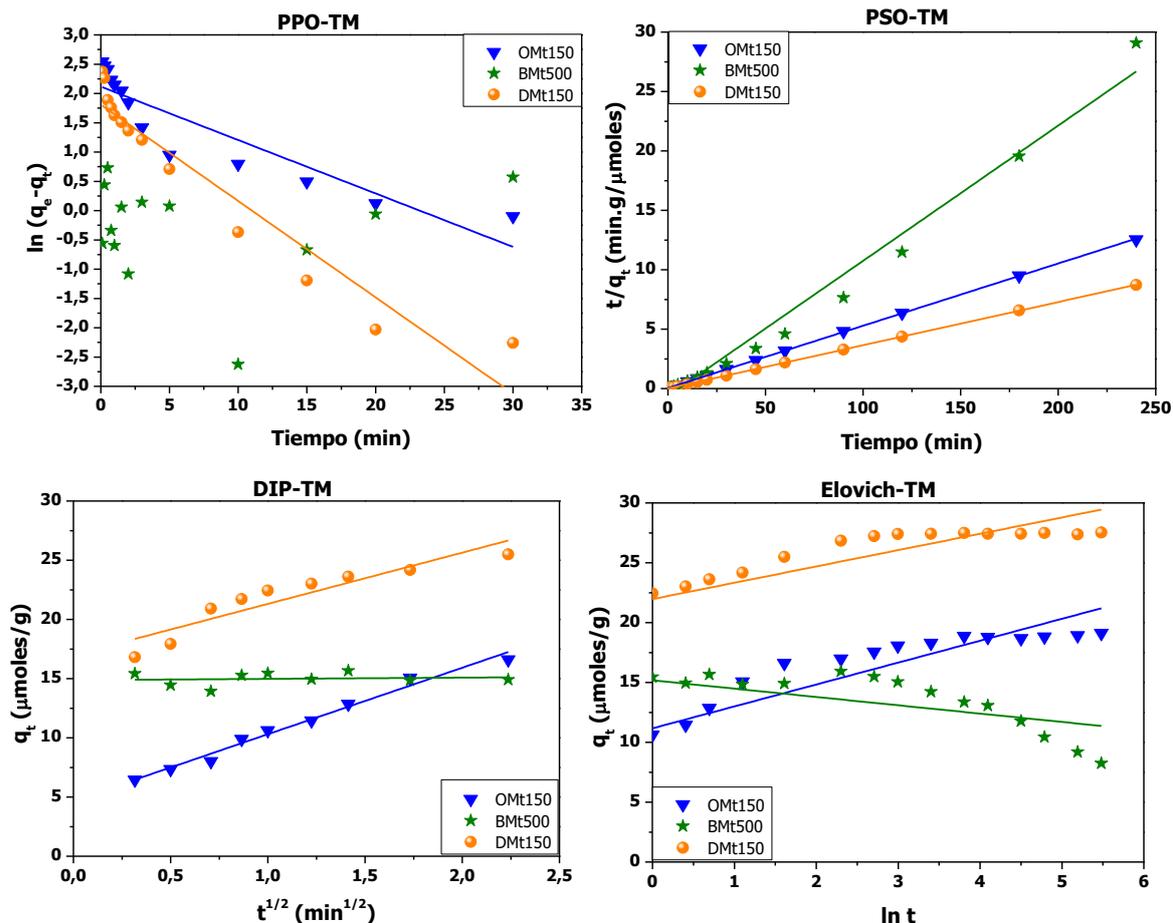


Figura A4. Ajustes de la cinética de adsorción de TM a los diferentes modelos cinéticos de las muestras indicadas.

Tabla A.1. Retención de FDX, PRM y TM sobre filtros de nylon y fibra de vidrio a 2 concentraciones diferentes. Los números en el lado derecho de los filtros indican la cantidad de lavados con 1 mL de cada solución de pesticida.

Tipo de filtro	% Retenido					
	Concentración FDX		Concentración PRM		Concentración TM	
	1 mg/L	250 mg/L	1 mg/L	80 mg/L	0,1 mg/L	20 mg/L
Nylon-1	100	100	0	0	100	68
Nylon-2	100	100	0	0	75	22
Nylon-3	100	100	0	0	40	0
Nylon-4	100	100	0	0	0	0
Fibra de vidrio-1	100	100	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fibra de vidrio-2	100	100	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fibra de vidrio-3	100	92	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fibra de vidrio-4	100	83	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.

n.e.: no ensayado

Artículos publicados en revistas científicas

- **Flores, F. M.**, Undabeytia, T., Morillo, E., & Torres Sánchez, R. M. (2017). Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: adsorption/desorption and flocculation studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16), 14463-14476.
- **Flores, F. M.**, López Loveira, E., Yarza, F., Candal, R., & Torres Sánchez, R. M. (2017). Benzalkonium chloride surface adsorption and release by two montmorillonites and their modified organomontmorillonites. *Water, Air and Soil Pollution*, 228:42.
- **Flores, F. M.**, Gamba, M., Sánchez, R. T., Brendlé, E., & Brendlé, J. (2016). Microelectrophoresis and inverse gas chromatography as tools to study the surface interactions between a fluorinated fungicide and raw or organically modified Patagonian montmorillonite. *Applied Clay Science*, 134, 83-88.
- Gamba, M., **Flores, F. M.**, Madejová, J., & Sánchez, R. M. T. (2015). Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538.