



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



TEMA:

**“DISEÑO DE MATERIALES COMPÓSITOS NANOESTRUCTURADOS
A PARTIR DE SBA-15, MONTMORILLONITA Y ALGINATO DE
CALCIO PARA LA CAPTO-LIBERACIÓN DE HERBICIDAS”**

PRESENTA:

I.Q. ANA GABRIELA RODRÍGUEZ CAMACHO

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR DE TESIS:

Dr. ÁLVARO SAMPIERI CRODA

CO-ASESOR DE TESIS:

Dra. BLANCA L. PRADO PANO

H. Puebla Z. Julio 2015





**MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del Estudiante: ANA GABRIELA RODRÍGUEZ CAMACHO

Matricula: 212470807

Nombre del Asesor: DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA

Nombre del Coasesor: DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO

Título de la Tesis: "DISEÑO DE MATERIALES COMPÓSITOS

NANOESTRUCTURADOS A PARTIR DE SBA-15, MONTMORILLONITA Y

ALGINATO DE CALCIO PARA LA CAPTO-LIBERACIÓN DE HERBICIDAS"

Por medio de la presente, los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de esta tesis de maestría, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con su impresión definitiva y que el estudiante presente su defensa y examen de grado en horario y lugar que se indica más abajo.**

Presidente: DR. GEOLAR FETTER

Firma: 

Secretario: DRA. MAYRA RUIZ REYES

Firma: 

Vocal (1) DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO

Firma: 

Vocal (2): DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA

Firma: 

FECHA DE EXAMEN: 09 DE JULIO DE 2015

HORA: 12:00 pm

DÍA DE LA SEMANA: JUEVES

LUGAR: FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Contenido

Resumen	1
Introducción	2
Justificación	3
Objetivos.....	4
Objetivo General:.....	4
Objetivos Específicos:.....	4
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	5
1.1. Compósitos	6
1.2. Materiales mesoporosos	7
1.3. SBA-15	7
1.4. Arcillas	9
1.5. Montmorillonita.....	10
1.6. Alginato de calcio	11
1.7. Herbicidas.....	12
1.7.1. Atrazina.....	14
1.7.2. 2,4-D: ácido 2,4-diclorofenoxiacético.....	17
CAPÍTULO 2. COMPÓSITOS A BASE DE SBA-15	22
2.1. Síntesis del SBA-15	23
2.2. Síntesis de compósitos SBA-15/ MM	23
2.3. Síntesis de compósitos SBA-15/ MM /alginato de calcio	24
2.4. Caracterización de compósitos	25
2.4.1. Difracción de rayos X	25
2.4.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	30
2.4.3. Microscopia electrónica de barrido	31
2.4.4. Fisorción de nitrógeno	36
CAPÍTULO 3. CAPTO-LIBERACIÓN DE HERBICIDAS.....	39
3.1. Adsorción de atrazina en compósitos a partir de SBA-15 y MM	41
3.2. Desorción de atrazina en compósitos a partir de SBA-15 y MM.....	44
3.2.1 Desorción de atrazina con metanol	45

3.2.2 Desorción de atrazina con cloruro de calcio	49
3.3. Adsorción- desorción de compósitos a partir de SBA-15/MM25%/Alg.....	53
3.4. Adsorción de 2,4-D en compósitos a partir de SBA-15 y montmorillonita	56
3.4.1. Solución con 2,4-D - buffer de fosfatos.....	57
3.4.2. Solución 4,4-D - agua.....	60
3.5. Desorción de 2,4-D en compósitos a partir de SBA-15 y MM.....	60
3.5.1. Desorción de 2,4-D empleando una solución buffer de fosfatos como disolvente en su preparación	61
3.5.2. Desorción de 2,4-D empleando agua como disolvente en su preparación.....	68
3.6. Adsorción- desorción de 2,4-D del compósito SBA-15/MM 25%Alg (pellets).....	74
Conclusiones	78
Anexos	80
Referencias	83

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Clasificación de arcillas catiónicas de acuerdo al número de capas T y O.	10
Tabla 2.1. Relación en peso de compósitos SBA-15/montmorillonita.....	24
Tabla 2.2. Principales ángulos de difracción de minerales identificados en la montmorillonita K10.	27
Tabla 2.3. Características texturales de los materiales compósitos y sus precursores.....	37
Tabla 3.1. Tiempo y concentración de adsorción de atrazina.....	42
Tabla 3.2. Tiempo de equilibrio para la desorción de atrazina.	45
Tabla 3.3. Resultados obtenidos de la desorción de atrazina.	46
Tabla 3.4. Microgramos de atrazina desorbidos con CaCl ₂	49
Tabla 3.5. Microgramos de atrazina desorbidos.....	54
Tabla 3.6. Adsorción de 2,4-D en materiales compósitos a partir de SBA-15 y MM utilizando una solución buffer.....	58
Tabla 3.7. Cinética de adsorción de solución agua/ 2,4-D	60
Tabla 3.8. Desorción de 2,4-D	61
Tabla 3.9. Desorción de 2,4- con metanol.....	62
Tabla 3.10. Desorción de 2,4-D con cloruro de calcio	66
Tabla 3.11. Desorción de 2,4-D con metanol	69
Tabla 3.12. Desorción de 2,4-D con cloruro de calcio	71
Tabla 3.13. Desorción de 2,4-D en pellets	74

Índice de Figuras

Figura 1.1 Síntesis del SBA-15.....	9
Figura 1.2. Estructura de una montmorillonita.....	11
Figura 1.3. Estructura del alginato de calcio	12
Figura 1.4. Estructura molecular de la atrazina.....	14
Figura 1.5. Estructura del ácido 2,4-diclorofenoxiacético	17
Figura 2.1. Pellets que contienen compuesto SBA-15/Montmorillonita al 25%.....	24
Figura 2.2. Equipo Bruker para difracción de rayos X.....	25
Figura 2.3. Difractogramas de rayos X SBA-15 A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes.	26
Figura 2.4. Difractogramas de rayos X de la montmorillonita sin calcinar. (^{MM} montmorillonita, ^{MU} muscovita, ^{CRI} cristobalita, ^{CLI} clinocloro, ^Q cuarzo).....	27
Figura 2.5. Difractogramas de rayos X del compuesto SBA-15/montmorillonita a diferentes concentraciones en peso. A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes. (^{MM} montmorillonita, ^{MU} muscovita, ^{CRI} cristobalita, ^{CLI} clinocloro, ^Q cuarzo).	28
Figura 2.6. Difractogramas de rayos X del compuesto SBA-15/montmorillonita/alginato de calcio (pellets) A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes.....	29
Figura 2.7. Difractogramas de rayos X del compuesto SBA-15/montmorillonita/alginato de calcio A) ángulos pequeños y B) ángulos grandes. (^{MM} montmorillonita, ^{MU} muscovita, ^{CRI} cristobalita, ^{CLI} clinocloro, ^Q cuarzo, ^{Ca} alginato de calcio).	30
Figura 2.8. Espectros de infrarrojo de materiales compósitos y sus precursores.	31
Figura 2.9. Micrografías electrónicas de barrido del SBA-15.....	33
Figura 2.10. Espectro EDS correspondiente al SBA-15.	33
Figura 2.11 Micrografías electrónicas de barrido del compuesto SBA-15/montmorillonita.	34
Figura 2.12. Espectro EDS correspondiente al compuesto SBA-15/montmorillonita	34
Figura 2.13. Micrografías electrónicas de barrido del compuesto SBA-15 / MM / Alginato de calcio	35
Figura 2.14. Espectro EDS correspondiente al compuesto SBA-15/montmorillonita/alginato de calcio.	36
Figura 2.15. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y (B) Diámetro de poro de los materiales.	38
Figura 3.1. Cromatógrafo marca Waters con automuestreador.....	40
Figura 3. 2. Determinación de la adsorción de atrazina mediante un estudio en batch. ...	41
Figura 3.3. Curvas de adsorción de atrazina en materiales a partir de SBA-15 y MM.	42
Figura 3.4. Cromatogramas de adsorción de atrazina en materiales compósitos a partir de SBA-15 y MM (^{AT} atrazina, ^{HA} hidroxiatrazina, ^{DEA} desetilatrizina).....	43
Figura 3.5. Agitador rotatorio.	44
Figura 3.6. Perfiles de desorción con metanol de atrazina contenida en los precursores y compósitos en ciclos de 20 min ⁻¹	46
Figura 3.7 Coeficiente de desorción de atrazina con metanol.....	47
Figura 3.8. Cromatogramas del proceso de desorción de atrazina (^{AT} atrazina, ^{HA} hidroxiatrazina, ^{DEA} desetilatrizina).	48
Figura 3.9. Perfiles de desorción con cloruro de calcio de una solución de atrazina de 20 ppm con diferentes materiales.	50

Figura 3.10. Coeficiente de adsorción de atrazina con cloruro de calcio	51
Figura 3.11. Cromatogramas de la cinética de desorción de atrazina con cloruro de calcio	52
Figura 3.12. Perfiles de desorción de una solución de atrazina de 20 ppm.....	54
Figura 3.13. Relación entre μg desorbidos de atrazina con metanol y μg adsorbidos de atrazina (coeficiente de adsorción)	55
Figura 3.14. Cromatogramas de la cinética de desorción A) con metanol, B) con cloruro de calcio. (^{AT} atrazina, ^{HA} hidroxiatrazina, ^{DEA} desetilatrazina. ^{Ca} cloruro de calcio).....	56
Figura 3.15. Curvas de adsorción de 2,4-D.....	57
Figura 3.16. Cromatogramas de adsorción del 2,4-D usando buffer de fosfatos como disolvente	59
Figura 3.17. Curvas de desorción de 2,4-D con metanol	62
Figura 3.18. Coeficiente de adsorción de 2,4-D con metanol.....	63
Figura 3.19. Cromatogramas de desorción de 2,4-D con metanol	64
Figura 3.20. Curvas de desorción de 2,4-D con cloruro de calcio	65
Figura 3.21. Coeficiente de adsorción de 2,4-D	66
Figura 3.22. Cromatogramas de la desorción de 2,4-D con cloruro de calcio	67
Figura 3.23. Desorción de 2,4-D con metanol.....	68
Figura 3.24. Coeficiente de adsorción de 2,4-D con metanol.....	69
Figura 3.25. Cromatogramas de desorción de 2,4-D con metanol	70
Figura 3.26. Curvas de desorción de 2,4-D con cloruro de calcio.	71
Figura 3.27. Coeficiente de adsorción de 2,4-D con cloruro de calcio.....	72
Figura 3.28. Cromatogramas de desorción de 2,4-D con cloruro de calcio	73
Figura 3.29. Desorción de 2,4-D con metanol.....	75
Figura 3.30. Coeficiente de adsorción de 2,4-D	76
Figura 3.31. Cromatogramas del proceso de desorción de 2,4-D A) con metanol, B) con cloruro de calcio.....	77

Resumen

El gran interés que ha surgido por la protección al medio ambiente ha llevado a la investigación de materiales compósitos nanoestructurados, los cuales tienen numerosas aplicaciones, siendo una de ellas el almacenamiento de herbicidas. En este trabajo de tesis se centra en el diseño de un material compósito híbrido constituido por, SBA-15, montmorillonita (MM) y alginato de calcio (Alg) debido a las propiedades que presenta cada uno, tales como: (i) la gran área específica y la porosidad ordenada del SBA-15, (ii) la reactividad superficial con propiedades sorbentes de la MM y (iii) el poder aglutinante del Alg. El compósito de SBA-15/MM/Alg no ha sido aún estudiado para la retención de herbicidas, asimismo, el diseño de este tipo de compósitos abre nuevas alternativas para la preparación de Materiales de Liberación Controlada. En efecto, el presente estudio se muestran los resultados de adsorción y liberación de dos herbicidas en solución acuosa: la atrazina y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Para este estudio se prepararon tres diferentes compósitos con 15%, 25% y 50% en peso de montmorillonita. Después de la preparación de los diferentes materiales (precursores y compósitos), se caracterizaron los materiales por difracción de rayos X, por espectroscopia de infrarrojo, por microscopía electrónica de barrido y por fisisorción de N_2 . La capacidad de capto-liberación de herbicidas se determinó cuantitativamente por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés).

Introducción

Actualmente los herbicidas, como la atrazina y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, constituyen un grupo muy importante de plaguicidas de uso agrícola, que año tras año aumenta su uso en México. Los herbicidas sintéticos son muy variados y muchos de ellos presentan toxicidad elevada, que provocan daños al ambiente y a los seres humanos. (EPA, 2003)

La aplicación de herbicidas se hace generalmente por aspersión directamente sobre el área a tratar. Una cantidad importante de herbicidas se deposita en la superficie del suelo, que con el efecto de las lluvias se transporta rápidamente al interior del mismo. Esto provoca la contaminación de suelo y, en la mayoría de los casos, de agua superficial o subterránea. Además, como se debe de aplicar nuevamente herbicida, trae como consecuencia una rutina continua de contaminación que se incrementa por el arrastre de herbicida debido a la lluvia o al riego. (Graymore M, Stangnini F. 2001)

Una forma de evitar estos problemas de contaminación de suelo y agua por el uso de herbicidas, es diseñar nuevas formulaciones que permitan una mejor y controlado manejo y aplicación de los mismos. Por ejemplo, se sabe que existen materiales inorgánicos, así como polímeros capaces de retener herbicidas que posteriormente se pueden liberar de manera más o menos controlada.

Sin embargo, los materiales de liberación controlada son muy caros y poco eficientes. En efecto, la preparación de estos materiales puede llevarse a cabo en varias etapas con reactivos de alto costo.

Por lo tanto, el principal objetivo de este trabajo es diseñar un material fácil de usar, biodegradable y además estable capaz de retener las moléculas de los herbicidas para una liberación controlada de ellos.

Justificación

Existen tratamientos físicos, químicos, biológicos y combinaciones de ellos para la eliminación de contaminantes emergentes en el agua. Todos los tratamientos tienen sus ventajas y limitaciones. Además existen métodos en los cuales se utiliza el principio de adsorción, intercambio iónico y la separación por membranas semipermeables, sin embargo, el uso de estos métodos es relativamente caro.

La adsorción resulta ser una técnica muy adecuada para “almacenar agroquímicos”. En este sentido, los materiales porosos, suelen ser los más adecuados para el almacenamiento de contaminantes. (Zdravkov, Čermák, Šefara, & Janků, 2007). Uno de los materiales porosos mayormente utilizados es el carbón activado, aunque se limita principalmente para la eliminación de colorantes. El uso de materiales mesoporosos y arcillas en el tratamiento de aguas residuales ha sido también suficientemente estudiado pero poco eficiente. Es por ello que la implementación de materiales compósitos porosos, como almacenadores de agroquímicos, resulta una alternativa innovadora y confiable para ser usados como materiales de lenta liberación. Es por ello que se propone diseñar un material compósito híbrido, constituido por montmorillonita, SBA-15 y alginato de calcio debido a las propiedades que presenta cada uno. En efecto, la montmorillonita, una arcilla catiónica con una buena estabilidad térmica, capacidad adsorbente de contaminantes; el SBA-15, un material mesoporoso que posee altas áreas superficiales, una distribución regular y uniforme de los poros, y pueden presentar composición química variable y el alginato de calcio, un biopolímero natural que tiene la capacidad de ser aglutinante, y que permite pasar entre sus poros contaminantes y reteniéndolos en su interior, pueden formar un compósito capaz de capto-liberar agroquímicos como los herbicidas.

Objetivos

Objetivo General:

Diseñar materiales compósitos híbridos nanoestructurado a partir de SBA-15, montmorillonita y alginato de calcio para la capto-liberación de dos herbicidas atrazina y ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Objetivos Específicos:

1. Preparar materiales compósitos nanoestructurado de SBA-15 y montmorillonita a diferentes relaciones porcentuales en peso de montmorillonita (15%, 25% y 50%).
2. Preparar compósitos híbridos a partir del SBA-15, montmorillonita y alginato de calcio a diferentes relaciones porcentuales en peso de montmorillonita (15%, 25% y 50%).
3. Caracterizar los materiales obtenidos por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo y fisisorción de nitrógeno.
4. Evaluar la capto-liberación de los herbicidas atrazina y ácido 2,4-diclorofenoxiacético contenidos en los materiales compósitos mediante cromatografía de líquidos alta eficacia (HPLC).

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se describen los antecedentes del proyecto, en dónde se explica de manera detallada los conceptos teóricos necesarios para la realización de este trabajo experimental.

1.1. Compósitos

Un material compuesto o compósito, se define como la combinación de dos o más materiales distintos con una superficie de contacto identificable entre ellos, mejorando así de manera significativa sus propiedades estructurales y superficiales. Este tipo de materiales se obtienen combinando un refuerzo (fibras o partículas) con un material aglutinante o matriz, el cual es la fase continua del material compuesto (Mangonon, 2001).

Actualmente, las investigaciones en la síntesis de compósitos se enfoca en la preparación de los compósitos híbridos, que están conformados por una parte orgánica y otra inorgánica, ejemplo de ellos son los Materiales Orgánicos Nanoestructurados o MOFs, por sus siglas en inglés. Incluso existen estudios que predicen por métodos computacionales que MOFs podrían ser sintetizados (Rodríguez-Albelo et al., 2010). Otro ejemplo de materiales compósitos son los polímeros híbridos como los compósitos de arcillas catiónicas y nanotubos de carbono en una matriz polimérica (Podsiadlo et al., 2009) o metales depositados atrapados dentro de polímeros de bajo peso molecular (Grubbs, 2005).

Existen pocos estudios que impliquen el diseño de materiales compósitos puramente inorgánicos que combinen propiedades específicas como acidez, basicidad, mesoporosidad, etc. La síntesis de un material compósito a partir de una hidrotalcita e hidroxiapatita, origina un material compósito que presenta características básicas (por parte de la hidrotalcita) y ácidas (por parte de la hidroxiapatita). (Rivera et al., 2009). Estos nuevos materiales son excelentes candidatos para su empleo en catálisis, adsorción o la biomedicina, por mencionar algunos. Recientemente, se han preparado compósitos de SBA-15 con hidrotalcita en donde se ha logrado observar que se mejoran las propiedades fisicoquímicas de los materiales precursores (Sampieri et al. 2011).

En este trabajo se emplearán materiales compósitos de SBA-15, montmorillonita y alginato de calcio, que no han sido actualmente reportados en la literatura.

1.2. Materiales mesoporosos

Estos materiales poseen altas áreas superficiales, una distribución regular y uniforme de los poros, y pueden presentar composición química variable como Si, Al, Ti, Zn entre otros. (Shi *et al.*, 2004). De acuerdo a la IUPAC (Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada por sus siglas en inglés) existen tres tipos de materiales porosos. En primer lugar, se encuentran los microporosos, los cuales presentan diámetros de poro menores a 2nm en segundo lugar, están los materiales mesoporosos, los cuales tienen un diámetro de poro de entre los 2 y 50 nm. Por último, se encuentran los macroporosos, estos poseen diámetros de poro mayores a 50 nm. (Schüth y Schmidt, 2002).

Los avances tecnológicos actuales en múltiples campos (como la adsorción, separación, catálisis, liberación controlada de drogas, sensores, fotoreceptores, etc.) requieren del desarrollo de materiales porosos con estructura controlable y una arquitectura de poros diseñada a medida según la aplicación. Si bien los materiales microporosos satisfacen muchas de estas demandas, el tamaño de sus poros es demasiado pequeño para algunos de los usos. Esta situación, sumada a la aparición de nuevos fenómenos en la escala mesoscópica explican el gran desarrollo que presentan actualmente los materiales mesoporosos. Es por estas razones que los materiales mesoporosos, en los que puede considerarse que un material inorgánico “copia” una estructura molecular, están desarrollándose muy velozmente en la actualidad tanto por el interés básico de comprender sus propiedades como por sus posibles aplicaciones. (Otal, *et al.*, 2006).

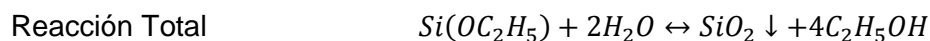
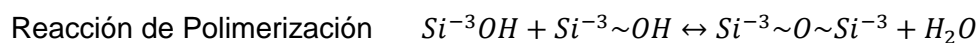
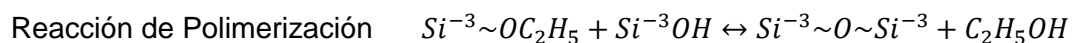
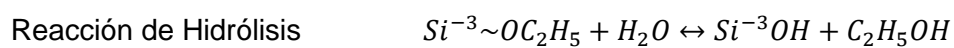
1.3. SBA-15

Es un material mesoporoso estable de estructura hexagonal construida de óxido de silicio con una distribución estrecha y uniforme de poros cuyos diámetros oscilan entre 5nm y 7 nm, presenta un área específica superficial entre los 600 y los 900 m²/g. Gracias a estas características, el SBA-15 puede emplearse como almacenador de moléculas de gran tamaño (Newalkar *et al.*, 2000. Liu *et al.*, 2009), como soporte para catalizadores, tamices moleculares, adsorbentes, entre otras aplicaciones (Pashkova *et al.*, 2009).

La síntesis del SBA-15 se lleva a cabo por el método de sol-gel. El proceso sol-gel es un método de síntesis que permite fabricar materiales amorfos y cristalinos con características especiales en su composición y propiedades de forma relativamente sencilla. Consiste en la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) seguido de la hidrólisis y condensación de éste sol para formar

un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se puede extraer simplemente dejando reposar el gel a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo denominado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y el agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico (aproximadamente 95°C), obteniendo finalmente el material sólido. La formación de los materiales mesoporos nanoestructurados a partir de óxidos de silicio se obtienen con la ayuda de materiales surfactantes (Flodstrom y Alfredsson, 2003). La temperatura al momento de la síntesis también juega un papel muy importante en el tamaño de poro del material. En efecto, si se utilizan temperaturas altas en la síntesis (entre 80 y 100°C), se obtendrá un material con un tamaño de poro mayor que si se sintetiza a temperatura ambiente (Zhao, Peidong *et al.*, 1998). En la síntesis del SBA-15, el agente surfactante tiene dos funciones principales, la primera es dar la forma hexagonal al dióxido de silicio mediante el acoplamiento de un gran número de micelas, mientras que la segunda función es llevar a cabo la hidrólisis en el proceso sol-gel. El agente surfactante empleado se conoce como Pluronic P123 y está constituido por óxidos de polipropileno (PO) (cadena hidrofóbica), unido por sus extremos de óxidos de polietileno (EO) (cadenas hidrofílicas). La unión de estos polímeros dan como resultado la siguiente cadena polimérica $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_x$ donde $x=70$ y $y=20$. Este surfactante es eliminado del SBA-15 mediante un proceso de calcinación entre los 500 y 550 °C. La fuente de silicio del SBA-15 es generalmente un tetra alcoxisilano, el tetraetil ortosilicato $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS), (Brinker *et al.*, 1990), y por último, se emplea ácido clorhídrico como catalizador en el proceso de la hidrólisis.

El mecanismo de reacción que se lleva a cabo en el método sol-gel para el tetraetil ortosilicato es el siguiente:



En la Figura 1.1 se esquematiza el proceso de síntesis del SBA-15 y se detallará posteriormente en el capítulo siguiente

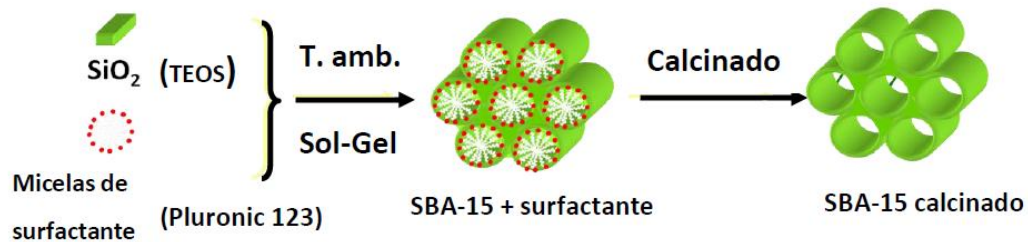


Figura 1.1 Síntesis del SBA-15.

1.4. Arcillas

Las arcillas son minerales naturales o sintéticos que presentan estructuras laminares. Los materiales arcillosos son muy abundantes, económicos y presentan un comportamiento ácido o básico, buena estabilidad térmica, capacidad adsorbente y propiedades catalíticas. (Vaccari, 1999; Carretero, 2002; Choy *et al.*, 2007). Las arcillas pueden presentar una diferencia de cargas en sus láminas la cual se compensa por iones interlaminares. Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan.

Un grupo importante en la clasificación de las arcillas son las arcillas catiónicas, las cuales presentan capas tetraédricas de óxido de silicio (T) (SiO_4) y capas octaédricas de óxido de magnesio (O) (MgO_6) (Li *et al.*, 1993).

La unión de una capa T con otra tipo O genera una capa T-O, o capa 1:1. Existen arcillas catiónicas que pueden presentar una tercera capa tipo T, resultando una capa T-O-T, es decir del tipo 1:2 las arcillas del tipo T-O-T pertenecen a la familia de las esmectitas (Vaccari, 1999).

En la Tabla 1.1 se indica la clasificación de algunas arcillas catiónicas de acuerdo al número de capas T y O.

Tabla 1.1. Clasificación de arcillas catiónicas de acuerdo al número de capas T y O.

Arcilla	Tipo	Fórmula
Caolinita	1:1	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
Pirofilita	2:1	$Al_6Si_8O_{10}(OH)_4$
Talco	2:1	$Mg_6Si_8O_{10}(OH)_4$
Montmorillonita	2:1	$M_x[Al_{4-x}Mg_x][Si_8O_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$
Beidellita	2:1	$M_x[Al_4][Si_{8-x}Al_x] O_{20} (OH)_4 \cdot nH_2O$
Saponita	2:1	$M_x[Mg_6][Si_{8-x}Al_x] O_{20} (OH)_4 \cdot nH_2O$
Donde M representa los cationes intercambiables K^+ , Na^+ , NH_4^+ ,		

La arcilla catiónica utilizada en este trabajo experimental es la montmorillonita.

1.5. Montmorillonita

Es la arcilla catiónica más utilizada; es un filossilicato tipo esmectita en donde una capa octaédrica de hidragilita-brucita $[Al(OH)_3-Mg(OH)_2]$ está incluida entre dos capas tetraédricas de silicio. Las capas octaédricas presentan un exceso de cargas negativas originadas por la sustitución natural de algunos átomos de Al^{3+} por átomos de Mg^{2+} . Estas cargas se compensan por cationes localizados en la superficie interlaminar, generalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o NH_4^+ , denominados cationes intercambiables o cationes de compensación de carga.

La principal característica estructural de la montmorillonita es que en su espacio interlaminar puede penetrar tanto el agua como moléculas orgánicas e inorgánicas, causando una expansión entre las láminas. La distancia entre dos capas consecutivas conocida como distancia interlaminar, depende del tamaño de los cationes alojados en el espacio interlaminar, aunque, dicha distancia se puede incrementar considerablemente mediante el proceso conocido como pilareo, el cual consiste en intercambiar sus cationes interlaminares (como Ca^{2+} y Na^+) por otros de mayor diámetro (Koplogge y Duong, 2005). En la figura 1.2 se muestra el arreglo laminar de una montmorillonita.

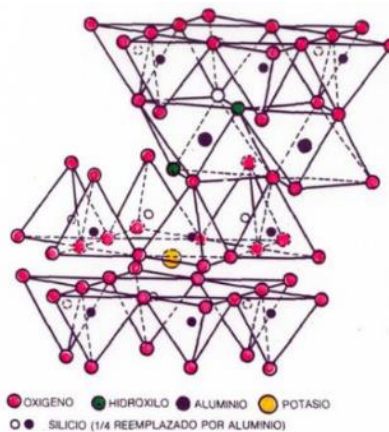


Figura 1.2. Estructura de una montmorillonita

Cabe destacar que en la ciudad de México existen depósitos importantes de montmorillonita, en los límites de Tlaxcala y Puebla, en Zacatecas, Oaxaca, Guanajuato, Veracruz, esto debido a que el territorio nacional estuvo sujeto a una gran actividad volcánica durante los periodos Oligoceno-Mioceno, que provocó la formación de enormes depósitos de rocas vidriosas que a su vez fueron alteradas y dieron origen a las arcillas.

1.6. Alginato de calcio

El alginato es un biopolímero natural, que en presencia de calcio, puede formar una estructura conocida como “caja de huevos”, la cual se muestra en la Figura 1.3. En esta estructura los iones de calcio se sitúan como puentes entre los grupos con carga negativa del ácido gulurónico. De manera general los alginatos son extractos de algas pardas de la clase phaeophyceae. Las principales especies usadas industrialmente son de las familias fucáceas, laminariáceas, alariáceas y lessoniáceas.

El uso de las algas pardas se conoce desde épocas antiguas; los chinos y los romanos las usaban en preparaciones medicinales y cosméticas. Su producción industrial se inició en los Estados Unidos alrededor del año 1930. Al principio, los alginatos eran usados para la elaboración de alimentos enlatados destinados al consumo en altamar (Badui, 1993).

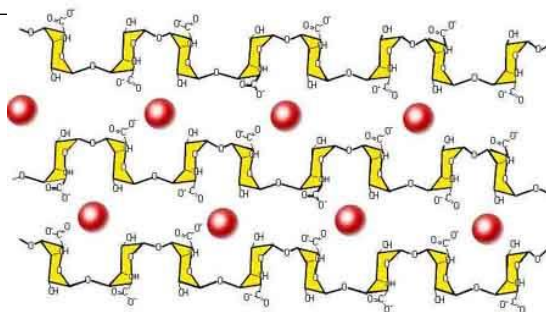


Figura 1.3. Estructura del alginato de calcio

El encapsulamiento en alginato es una técnica usada más desarrollada en los últimos tiempos. Las soluciones de alginato exhiben una alta viscosidad, que depende principalmente de la concentración, de la estructura molecular y del grado de polimerización. Comercialmente se producen alginatos (principalmente alginato de calcio) de baja, media y alta viscosidad, referidas a una viscosidad de sus soluciones acuosas al 1% en peso (Sujata M., Varsha S. Patil, S. Mayadevi 2011).

El encapsulamiento mediante geles de alginato de calcio han sido ocupados en diversas áreas como son: bioquímica, industria alimentaria, y farmacéutica. (Campbell y Farrel, 2004).

1.7. Herbicidas

El crecimiento demográfico acelerado a nivel mundial, ha provocado la necesidad de producir mayor cantidad de alimentos en plazos más cortos, por lo que los productores recurren a prácticas que aumenten el rendimiento de su producción y permitan evitar pérdidas (Salazar y Aldana, 2011). Aunado a lo anterior, el uso intensivo del suelo no permite que éste se recupere de forma natural, debido a lo cual es necesario agregar los nutrientes que los cultivos necesitan para su desarrollo (nitrógeno y fósforo principalmente) de este modo, el uso de agroquímicos forma parte de las prácticas comunes en la agricultura moderna, tales productos han contribuido significativamente al incremento de la productividad durante los últimos 50 años. Grandes cantidades de agroquímicos son aplicadas a los campos agrícolas para controlar malezas (herbicidas), hongos patógenos de plantas (fungicidas) e insectos nocivos (insecticidas). Los países miembros de la OECD usaron en 2002 en total 929 mil toneladas de plaguicidas (OECD, 2002). Se estima que el uso anual promedio de plaguicidas en esos países es de 0.22 t Km⁻². En los Estados Unidos, se utilizan cerca de 100 diferentes herbicidas con un consumo anual de más de 136 000 t. En las áreas urbanas, también se aplican regularmente grandes cantidades de plaguicidas en superficies relativamente pequeñas

como prados, jardines, banquetas y campos de golf, exponiendo al hombre y otros organismos vivos a un elevado riesgo. En el período comprendido del año 2004 al 2009, en México se consumieron 123,000 toneladas de plaguicidas, lo que representa un 16% a nivel mundial. Así, los plaguicidas constituyen el grupo de productos químicos industriales más utilizados en la actualidad, de los cuales los herbicidas son los más utilizados.

La contaminación de acuíferos por agroquímicos supone una seria amenaza a la salud pública para los usuarios actuales y futuros del recurso. Esta contaminación resulta ser lenta y cara: lenta, porque toma muchos años para que su efecto en la calidad del agua extraída de pozos profundos sea percibido claramente; cara, porque el costo que supone la remediación de los acuíferos contaminados hace a esta práctica virtualmente imposible. Por esta razón, según los pronósticos del International Water Management Institute, se espera que en el año 2050, alrededor del 85% de la población mundial consuma agua potable de mala calidad con los impactos negativos correspondientes a la salud humana (Seckler *et al.*, 1998).

Los herbicidas son productos destinados a destruir las malas hierbas sin afectar a las plantas cultivadas aunque ningún herbicida es selectivo totalmente, pero si son suficientemente para eliminar un porcentaje significativo de las hierbas que producen daño a las cosechas.

La selectividad es una característica que diferencia a dos grandes grupos de herbicidas: los herbicidas totales, que matan todas las hierbas sin distinción entre cultivadas y espontánea y por otro lado, los herbicidas selectivos, los cuales son capaces de diferenciar entre las plantas adventicias y el cultivo, la mayor ventaja del uso de estos es que no produce daños económicos. Cabe mencionar que al variar la dosis aplicada puede convertirse un herbicida selectivo en total.

De acuerdo con las malas hierbas dominantes se debe elegir el mejor herbicida, además de no repetir más de dos veces seguidas el mismo herbicida con el objeto de evitar el cambio de dominio de la flora espontánea hacia las plantas no sensibles al herbicida en cuestión. (Carrero J. 2008)

Los herbicidas utilizados en este trabajo experimental son la atrazina y el 2,4-D: ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

1.7.1. Atrazina

La atrazina (No. CAS 1912-24-9), 6-Cloro-N-etil-N-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina. $C_8H_{14}ClN_5$, Figura 1.4, es un herbicida selectivo de pre y post emergencia organoclorado y nitrogenado derivado de la triazina. Este herbicida es uno de los más utilizados en todo el mundo (G. Min, S. Wang, *et al* 2008)

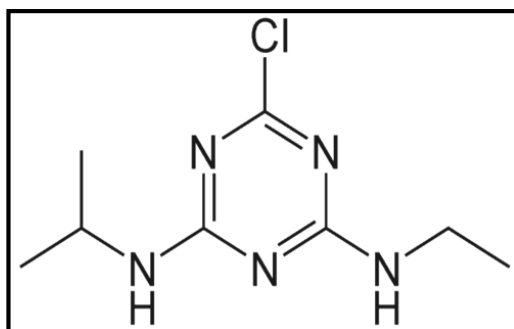


Figura 1.4. Estructura molecular de la atrazina.

1.7.1.1. Propiedades fisicoquímicas de la atrazina

Es una sustancia poco volátil, reactiva o inflamable (ATSDR, 2001). El compuesto grado técnico es un polvo cristalino incoloro. Su presión de vapor es de 2.89×10^{-7} mm Hg a 25°C . Su constante de la Ley de Henry es de 2.96×10^{-9} atm m^3/mol a 25°C .

Se ha reportado una escala en el punto de fusión que va de 175 a 177°C . Su densidad específica es de 1.23 g/cm^3 , es fácilmente soluble en sulforoxido dimetilo (183 g/L), moderadamente soluble en metanol (18 g/L), en éter dietilo (12 g/L), en cloroformo (52 g/L) y en acetato etílico (28 g/L), y muy poco soluble en agua (30 mg/L).

Esta sustancia al calentarse se descompone produciendo gases tóxicos que incluyen el cloruro de hidrógeno y óxidos de nitrógeno. La atrazina es un compuesto que presenta un carácter ácido cuando se encuentra en solución ($\text{pKa} = 1,68$).

Se comercializa en forma de suspensión, polvo o gránulos y pueden presentarse con una pureza entre 92% y 99.9% (US EPA, 1983).

Las impurezas presentes en estas formulaciones incluyen: diclorotriazinas, hidroxitriazinas y tris (alquil) aminotriazinas (ATSDR, 2001a).

1.7.1.2. Aplicaciones de la atrazina

Se utiliza para controlar el crecimiento de malezas en cultivos de maíz, sorgo, piña, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos. Así como, para inhibir el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques. Se emplea también en la silvicultura, y en mayores proporciones de aplicación para el control no selectivo de las malas hierbas en las áreas no cultivables. Por lo tanto, la atrazina es un herbicida de amplio espectro (Fernández, González, *et. al*, 2001).

1.7.1.3. Persistencia de la atrazina

Su persistencia en suelo es superior a 3 meses, su vida media es de unas 6 a 10 semanas y su actividad residual de 5 a 7 meses.

En las plantas tolerantes la atrazina se metaboliza rápidamente a hidroxiatrazina, su principal metabolito, y a conjugados de aminoácidos. La hidroxiatrazina se descompone por hidrólisis. En las plantas sensibles, la atrazina se bioacumula produciendo clorosis (insuficiencia de clorofila) y finalmente la muerte de la planta. (Datos agroquímicos de México 2014)

Con los escurrimientos provenientes de las zonas agrícolas o con las precipitaciones pluviales, la atrazina puede llegar a ríos y a lagos. Este herbicida puede ser también transportado a través del suelo, llegando a las aguas subterráneas, e incluso a pozos de agua para el consumo humano.

1.7.1.4. Degradación de la atrazina

Los principales factores abióticos que determinan su transformación son: la temperatura, la humedad, el pH del suelo, el contenido y el tipo de arcillas, y el contenido de materia orgánica (Fuentes, Lozano, *et.al.*, 2003). Por lo tanto, el patrón de degradación de la atrazina, al igual que el de muchos plaguicidas, no es igual en todos los tipos de suelos y todos los ambientes. La acción de microorganismos es tal vez el factor biótico más importante en la degradación de este herbicida (Wehtje, Mielke, *et.al.* 1984).

La atrazina sigue fundamentalmente dos vías de degradación: la hidrólisis química y la degradación microbiana.

La hidrólisis química conduce comúnmente a la obtención de compuestos hidroxilados como hidroxiatrazina (HA, es persistente en ecosistemas acuáticos y terrestres. El factor

limitante para su mineralización es la ausencia de microorganismos específicos), deetilhidroxiatrazina (DEHA) y deisopropilhidroxiatrazina (DIHA) (Schwab, Splichal and Banks, 2006).

Estos productos comparados con el compuesto parental no son fitotóxicos, por tanto se considera que ésta vía influye en disminuir la contaminación en el ambiente. La hidrólisis química suele presentarse en suelos de pH ácido.

La degradación microbiana es muy rápida la cual se desarrolla aproximadamente en 72 horas. Se considera poco persistente. En el proceso de transformación de la atrazina en el suelo, la actividad microbiana es muy importante puesto que un grupo de microorganismos puede utilizar este compuesto como fuente de nitrógeno y energía. La degradación microbiana conduce principalmente a la N-dealquilación formando deetilatrazina (DEA), hidroxiatrazina (HA), deisopropilatrazina (DIA) y deetildeisopropilatrazina (DEDIA); la posterior degradación de estos productos produce 4-amino-2-cloro-1,3,5-triazina (Loos y Niessne, 1999). Este tipo de degradación suele presentarse en suelos alcalinos.

1.7.1.5. Riesgos para la salud

El uso tan extendido de atrazina se debe a que mejora de forma importante los rendimientos agrícolas, sin embargo, también constituye un riesgo de contaminación ambiental y para la salud humana. Se ha detectado la presencia de atrazina en agua superficial y subterránea (Abdelhafid et al., 2000; Azevedo et al., 2000; Lerch et al., 2011; Hernández y Hansen, 2011), incluso en concentraciones por encima de la legislación (Mudhoo y Garg, 2011). La cantidad de atrazina observada en los cuerpos de agua se relaciona directamente con altas tasas de aplicación y prácticas agrícolas convencionales (Mudhoo y Garg, 2011). En los Estados Unidos, por ejemplo, se han reportado porcentajes de atrazina y sus metabolitos en cuerpos de agua contiguos a campos agrícolas, equivalentes al 1 y 3% de la atrazina aplicada (Graymore et al., 2001). Los efectos tóxicos de la atrazina pueden ser agudos como irritación severa de ojos y piel, o crónicos relacionados con daños reproductivos. Debido a esto el uso de atrazina fue prohibido en la comunidad europea el año 2004, sin embargo en Estados Unidos es el herbicida más utilizado para el control de malezas, y en nuestro país se utiliza sin control alguno.

1.7.2. 2,4-D: ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Este herbicida sigue siendo uno de los más vendidos en el mundo, recomendado en la agricultura, las plantaciones forestales, e incluso para el cuidado de céspedes y jardines domésticos, pertenece al grupo de los herbicidas orgánicos sintéticos llamados clorofenólicos o fenoxi y fue el primer herbicida selectivo producido en forma exitosa. La estructura química del 2,4-D, Figura 1.5, se asemeja al ácido-3-indol acético (AIA), una hormona producida en forma natural por las plantas para regular su propio crecimiento. Esta semejanza permite que el 2,4-D regule artificialmente el crecimiento de las plantas y por lo tanto se usa ampliamente como un regulador del crecimiento de las plantas. Como regulador del crecimiento puede utilizarse en tasas de aplicación muy bajas, mediante fumigaciones foliares acuosas a fin de reducir la caída de la fruta antes de la cosecha, o para aumentar el período de almacenamiento de la fruta. Una vez absorbido, el 2,4-D es translocado dentro de la planta y se acumula en los puntos de crecimiento de las raíces y tallos, en donde inhibe el crecimiento. Se cree que acidifica las paredes de las células lo que hace posible que las células se alarguen en forma descontrolada. Concentraciones bajas de 2,4-D pueden estimular también el ARN, el ADN y la síntesis de las proteínas, lo que causa división y crecimiento celular descontrolado y, finalmente, destrucción del tejido vascular. Por otro lado, las concentraciones elevadas de 2,4-D pueden inhibir la división y el crecimiento celular, en cuanto a su toxicidad, en la clasificación recomendada por la Organización Mundial de la Salud (OMS) el 2,4-D se ubica en la clase II: “moderadamente peligroso”; esto lo coloca en la misma clase que el endosulfán, el lindano, el paraquat y el toxafeno. Es neurotóxico. Se absorbe con facilidad a través de la piel o por inhalación y puede causar daños al hígado, a los riñones, a los músculos y al tejido cerebral. (Arias, S, *et al.* 2005).

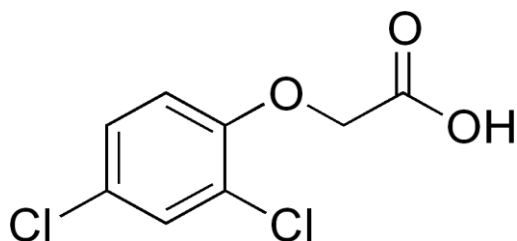


Figura 1.5. Estructura del ácido 2,4-diclorofenoxiacético

1.7.2.1. Propiedades fisicoquímicas del 2,4-ácido diclorofenoxiacético

El 2,4-D es un polvo cristalino blanco. Existe en forma de escamas, polvo, polvo cristalino y en forma sólida. Tiene un leve olor fenólico y su punto de fusión se halla entre los 135 y los 142 grados Celsius. Su punto de ebullición es de 160 grados Celsius a 0,4 mm Hg. Hay muchas formas o derivados (ésteres, aminas, sales) de 2,4-D, los que varían en solubilidad y volatilidad. El 2,4-D se usa rara vez en forma de ácido, por motivos de solubilidad; sus formulaciones comerciales corresponden a las formas más solubles: sales alcalinas, sales de aminas, o ésteres. En Estados Unidos además de su forma como ácido hay ocho sales y ésteres del 2,4-D registrados con más de 660 productos comerciales agrícolas y domésticos que lo contienen como ingrediente activo o mezclado junto con otros ingredientes activos. Tanto la forma ácida del 2,4-D, como la sal de amina soluble en aceite y el éster de baja volatilidad, no se disuelven bien en agua. Las sales de 2,4-D son altamente solubles en agua y se ofrecen en formulaciones a base de agua. Los ésteres, que son mucho menos solubles, por lo general necesitan solventes portadores y se ofrecen en formulaciones emulsificables en agua o solubles en aceite⁶³. Son solubles en solventes como etanol, acetona, dietil éter, tolueno, isopropanol, metil isobutil cetona, en la mayoría de los solventes orgánicos, álcali y xileno acuosos; son insolubles en benceno y aceites de petróleo. (AstolfiL, *et al.* 1984)

Se combinan con solventes, portadores, o surfactantes y se comercializan en forma de polvos, granulados, emulsiones, o soluciones en aceite o en agua, en una amplia variedad de concentraciones. Los ésteres de 2,4-D con alcoholes de cadena corta son altamente volátiles. (Esto influye en la efectividad de su aplicación en cultivos seleccionados como blanco, en sus efectos sobre los cultivos cercanos y en el grado de contaminación de la atmósfera). Las sales alcalinas o las sales de aminas de 2,4-D son mucho menos volátiles que los ésteres. El 2,4-D no es combustible; pero pueden liberarse gases y vapores tóxicos de cloro (o los gases de los cloruros) en un incendio en el que esté presente el 2,4-D (Anon, 1999).

1.7.2.2. Aplicaciones del 2,4-ácido diclorofenoxiacético

El 2,4-D es comúnmente usado para Control de malezas en prados y céspedes, secado de barbecho en labranza cero, control de malezas herbáceas y arbusto a lo largo de cercas, carreteras y pasos a nivel de vías de ferrocarril, apertura de coníferas (control de árboles de hoja ancha en plantaciones de coníferas), pastizales y pasturas para henificar,

cereales de granos, maíz y sorgo (ocasionalmente), como un análogo sintético de auxinas.

1.7.2.3. Persistencia del 2,4-ácido diclorofenoxiacético

La persistencia del 2,4-D en los cuerpos de agua superficiales y subterráneos parece variar considerablemente en función de la estación. Los datos oscilan entre una degradación total en el término de 36 días y una pérdida de tan sólo el 8% transcurridos 78 días, en ensayos de laboratorio. RIPPEN (1989) menciona tiempos medios de persistencia en cuerpos de agua superficiales que oscilan entre < 12 días y 50 días.

1.7.2.4. Degradación del 2,4-ácido diclorofenoxiacético

En el suelo se produce tanto la hidrólisis como la degradación microbiana de los herbicidas fenoxi. El 2,4-D se degrada rápidamente en el suelo, especialmente por la acción de los microorganismos del suelo. Los metabolitos principales que se forman en el suelo son el 2,4-diclorofeno (DCP) y el 4-clorofeno, y finalmente, formas inocuas.

La materia orgánica, el pH del suelo y el aluminio intercambiable son los determinantes principales del porcentaje de 2,4-D degradado. Es probable que el 2,4-D se una más fuertemente a suelos con un alto contenido de materia orgánica que a aquellos con un contenido bajo (Anon, 1995). En suelos con elevada acidez o en suelos de regiones frías o áridas, la degradación del 2,4-D es aparentemente lenta (AstolfiL, Dobrovolski, Gilbert, *et.al.* 1984). La mineralización del 2,4-D en suelos arcillosos fue más alta que en suelo de textura franca arcillosa, bajo condiciones anaeróbicas. Se ha observado que la degradación avanza con mayor lentitud en el suelo que se encuentra bajo los árboles (Zayed , *et al.* 2002).

El 2,4-D y sus derivados se descomponen por hidrólisis, fotólisis y por acción biológica. En ocasiones puede producirse persistencia o acumulación de los residuos de 2,4-D correspondientes a un uso normal, especialmente en condiciones de sequedad o de frío, cuando existe poca actividad biológica.

En ambientes acuáticos los microorganismos y la fotólisis son las causas principales de la degradación del 2,4-D, (AstolfiL, *et.al.* 1984). Los residuos de 2,4-D se disipan rápidamente en aguas en movimiento, pero los residuos pueden detectarse hasta seis meses más tarde en aguas tranquilas (AstolfiL, *et.al.* 1984, Anon. 1995). La vida media en agua natural fue de dos a cuatro semanas. Las tasas de descomposición aumentaron

junto con el aumento de los nutrientes, la carga sedimentaria y el carbono orgánico disuelto. En condiciones oxigenadas la vida media fluctúa entre una y varias semanas. La vida media del 2,4-D en el agua varía entre 10 y 50 días. Los ésteres de 2,4-D se degradan con mayor rapidez en condiciones básicas y pueden persistir por más tiempo en aguas pobres en nutrientes. Un estudio detectó residuos significativos de 2,4-D en estanques y reservorios hasta seis meses después del tratamiento (Buchwalter, *et.al.*, 2002).

1.7.2.5. Riesgos para la salud

El 2,4-D se usa a nivel mundial desde la década de 1940 y aún se mantiene como uno de los herbicidas más comunes. En México, es uno de los cuatro principales, plaguicidas agrícolas tradicionalmente utilizados (Bejarano *et al.* 2007) y nuestro país destaca como productor de 2,4-D en América Latina.

En la clasificación recomendada por la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 2,4-D se ubica en la clase II: “moderadamente peligroso”. Se considera ligeramente tóxico en forma oral (toxicidad clase III), y altamente tóxico en el caso de exposición de los ojos (toxicidad clase I). Aunque la LD₅₀ del 2,4-D sugiere que sólo es moderadamente tóxico, está clasificado como altamente tóxico, debido a incidentes relacionados con grave irritación de la piel y de los ojos, entre trabajadores agrícolas (Bejarano *et al.* 2007). La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (que forma parte de la OMS), coloca a todos los herbicidas clorofenoxi, incluido el 2,4-D, dentro del Grupo 2B: *posiblemente carcinogénico para los seres humanos*. No se sabe de ningún país que haya impuesto una prohibición total a este producto químico, a pesar de sus riesgos para el medio ambiente y la salud; aunque se han impuesto prohibiciones para determinados usos y restricciones en varios países, por ejemplo, en Estados Unidos, la EPA establece el nivel máximo de 2,4-D permitido en las fuentes de abastecimiento de agua potable, de 70 µg de 2,4-D por litro de agua potable (Gandhi and Snedeker., 2005).

En México, la norma que regula la calidad del agua para uso y consumo humano es la modificación de la NOM-127-SSA1-1994, publicada en el año 2000 “Salud Ambiental, Agua para uso, y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que Debe Someterse el Agua para su Potabilización”; en esta norma se incluyen los límites permisibles para algunos herbicidas incluyendo el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, tal límite permisible se ha fijado en 30 mg de 2,4-D, por litro de agua potable.

Por otro lado, la norma NOM-052-SEMARNAT-2005 clasifica el 2,4-D y su principal metabolito de descomposición, como residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. El límite máximo permisible para el herbicida cuando se somete a la prueba de extracción para toxicidad, conforme a la norma antes mencionada, es de 10 mg/L.

La contaminación ambiental –aire, agua y suelo– es causada por la utilización de este producto químico para el control de las malezas en diversos sectores y también por un inadecuado manejo de los residuos. Ha sido detectado frecuentemente en agua subterránea en Europa y América del Norte (Gold et al, 1988; IFEN, 2004)

CAPÍTULO 2. COMPÓSITOS A BASE DE SBA-15

En este capítulo se describe la síntesis del SBA-15, de los compósitos a partir de SBA- 15 y montmorillonita, así como los compósitos a partir de SBA- 15, montmorillonita y alginato de calcio. Se realizaron tres compósitos variando la relación en peso de la montmorillonita, los porcentajes de arcilla utilizados fueron 15%, 25% y 50% peso.

Una vez sintetizados estos materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido y fisorción de nitrógeno.

2.1. Síntesis del SBA-15

La síntesis del SBA-15 se llevó a cabo de acuerdo con el protocolo propuesto por Zhao *et al.* (1998). Se mezclaron 16 g del agente estructurante pluronic 123, (polióxido de etileno)-(polióxido de propileno)-(polióxido de etileno), [(EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀], con 474 mL de una solución de HCl 2 M, a partir de una solución al 37% y 26 mL de agua destilada en un frasco de polipropileno de 1 L. La mezcla se agitó hasta la completa disolución del pluronic, en la solución de HCl, aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente, Se adicionaron lentamente 34.4 mL de tetra-etil-ortosilicato (TEOS C₈H₂₀O₄Si, Aldrich 98%) a la solución que contiene el pluronic. La suspensión obtenida se dejó en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el frasco se colocó en una estufa a 95°C durante 72 horas. La muestra obtenida se lavó con agua destilada en un vaso de precipitado, mientras que el sólido se recuperó por decantación hasta obtener un pH constante y se secó en una estufa a 60 °C aproximadamente, para después triturarse en un mortero hasta obtener un polvo fino. Posteriormente, la muestra se calcinó durante 6 horas para eliminar la parte orgánica del material (agente estructurante) en un horno tubular ESEVE HT 100, que se programó de tal forma que aumentara 1 °C por minuto hasta alcanzar 550 °C en presencia de un flujo de aire.

2.2. Síntesis de compósitos SBA-15/ MM

Para la realización de estos compósitos se utilizó SBA-15 calcinado y montmorillonita K10 (Aldrich) variando las relaciones porcentuales de montmorillonita en 15%, 25% y 50%, en relación al SBA-15 calcinado para obtener tres compósitos diferentes.

La síntesis de estos compósitos se realizó de la siguiente manera. Se dispersó una cantidad conocida de SBA-15 sintetizado en 50 mL de agua destilada a temperatura ambiente y a agitación constante por una hora, posteriormente se agregó a la mezcla la cantidad necesaria de montmorillonita y se dejó en agitación moderada por 24 horas,

posteriormente se secó en una estufa a 60°C para finalmente pulverizarse. Se prepararon 6 g de cada uno de los compósitos, las cantidades usadas de ambos compuestos se muestran en la tabla 2.1, tomando en cuenta que el rendimiento del SBA-15 después de la calcinación fue del 46.5%.

Tabla 2.1. Relación en peso de compósitos SBA-15/montmorillonita.

% de montmorillonita	SBA-15 (g)	montmorillonita (g)
15	5.1	0.9
25	4.5	1.5
50	3.0	3.0

2.3. Síntesis de compósitos SBA-15/ MM /alginato de calcio

Para sintetizar este compósito solamente se adiciona el alginato de calcio al compósito anterior de la siguiente manera. Se colocó 1g de compósito SBA-15/ montmorillonita en 10 mL de agua destilada por 20 min, seguido a esto se agregaron 0.5 g de alginato de sodio, dejando agitar hasta que se obtenga una consistencia homogénea y espesa. En un vaso de precipitado se preparará una solución de cloruro de calcio de 0.05 g/mL. Cuando la solución de alginato de sodio con el compósito SBA-15/ montmorillonita sea homogénea, se toma un poco con una jeringa y por goteo constante se vacía en la solución de cloruro de calcio, para formar esferas poliméricas (pellets) que contengan a los materiales compósitos. Los pellets obtenidos tienen un diámetro aproximado de 2 mm, y se muestran en la figura 2.1



Figura 2.1. Pellets que contienen compósito SBA-15/Montmorillonita al 25%.

2.4. Caracterización de compósitos

Los materiales compósitos, así como los materiales precursores se caracterizaron por difracción de rayos X para determinar su cristalinidad y el tipo de estructura. Se realizó espectroscopia de infrarrojo para la determinación de los grupos vibracionales y la morfología del material se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.4.1. Difracción de rayos X

Todos los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) con ayuda de un equipo Bruker D8m, Figura 2.2, con radiación $\text{CuK}\alpha$, con rangos de escaneo 0.5° a 5° (2θ) y con un tamaño de paso de 0.02° para ángulos pequeños y de 5° a 70° (2θ) y con un tamaño de paso de 0.025° para ángulos grandes.

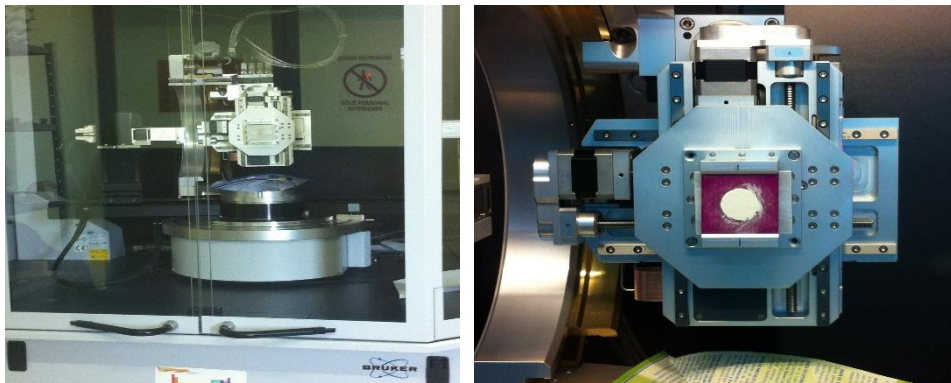


Figura 2.2. Equipo Bruker para difracción de rayos X.

2.4.1.1 SBA-15

En la Figura 7A se muestra el difractograma del SBA-15 a ángulos pequeños, en él se observa el pico difracción (100) a 0.99° 2θ , así como los picos (110) y (200) que indican que la estructura regular del material es correspondiente a la reportado en la literatura (Zhao, Feng *et al.*, 1998).. En efecto, la simetría que presenta el SBA-15 es $P6mm$ y un arreglo hexagonal ordenado en 2D.

Con el empleo de la Ley de Bragg se estimó la distancia interlaminar, d_{100} , de 8.83 nm. Este parámetro corresponde a la distancia conjunta del diámetro de poro y del espesor del muro del SBA-15.

El difractograma a grandes ángulos (5 a 70 °2θ), que se muestra en la Figura 7B, no presenta ningún pico de difracción que indique cristalinidad, por lo contrario, se logra observar un pico muy ancho entre los 10 y 30° 2θ el cual es característico de la sílice amorfa (Zhao, Yang *et al.*, 1998).

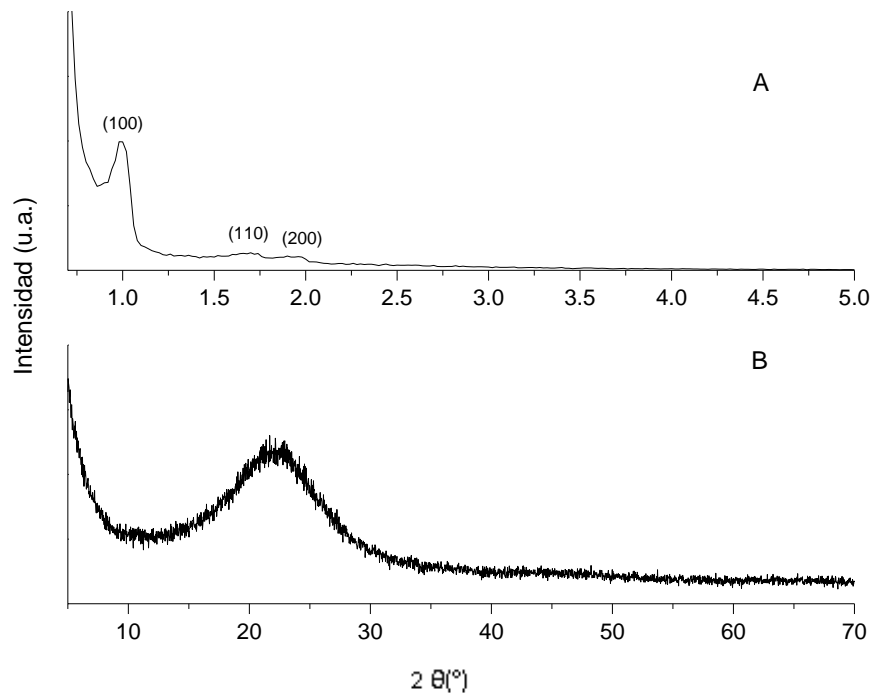


Figura 2.3. Difractogramas de rayos X SBA-15 A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes.

2.4.1.2 Montmorillonita

Se caracterizó por difracción de rayos X la montmorillonita utilizada para este trabajo experimental, conocida como K10 y distribuida por Aldrich, su composición química es: $(\text{Na})_{0.3}(\text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. En la figura 2.4 se muestra el difractograma de la montmorillonita sin calcinar en el cual se observan los picos característicos de una arcilla tipo esmectita (001), (002), (003), (130) (310) y (330). La distancia interlamilar está dada por el pico (001) y es de 1.4 nm. Asimismo se puede observar una mezcla de otros minerales como impurezas: muscovita, cristobalita y cuarzo. En la Tabla 2.2 se muestran los principales ángulos de difracción identificados a partir de las fichas ASTM (ASTM 13-259 y 29-1498, respectivamente).

Tabla 2.2. Principales ángulos de difracción de minerales identificados en la montmorillonita K10.

Mineral	$^{\circ}2\theta$	Mineral	$^{\circ}2\theta$
Montmorillonita	12.48	Cristobalita	21.89
	18.74		28.43
	29.46		36.12
	31.46		42.72
			54.19
	60.37		
Muscovita	8.9	Cuarzo	20.86
	17.9		26.64
	25.56		36.56
	26.45		40.42
	42.48		
	60.00		
Clinocloro	12.48		
	18.74		
	29.46		
	31.46		

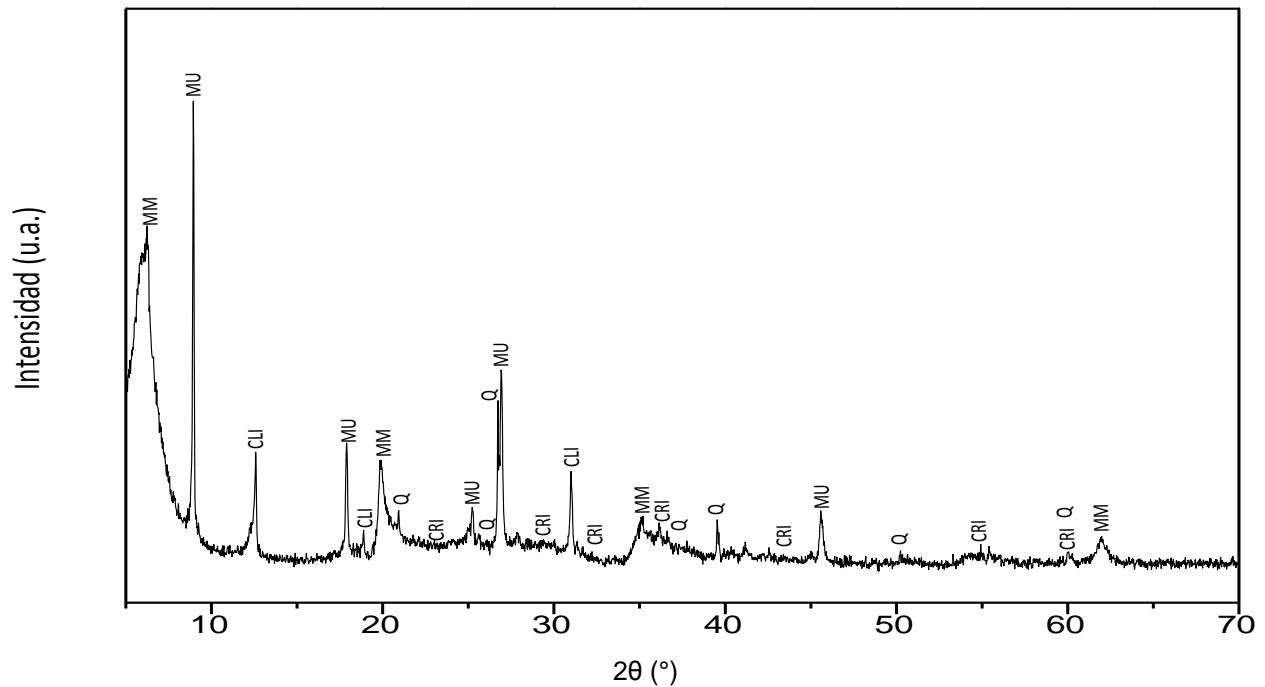


Figura 2.4. Difractogramas de rayos X de la montmorillonita sin calcinar. (^{MM} montmorillonita, ^{MU} muscovita, ^{CRI} cristobalita, ^{CLI} clinocloro, ^Q cuarzo).

2.4.1.3 Compósitos SBA-15/MM

En la Figura 2.5A se muestran los difractogramas de rayos X de los compósitos a ángulos pequeños (de 0.5° a $3^\circ 2\theta$). El pico (100), característico del SBA-15, se logra apreciar en los compósitos con 15 y 25% en peso de arcilla, respectivamente, con lo que se confirma que la estructura ordenada del material mesoporoso se mantiene. Sin embargo, la estructura del SBA-15 se colapsa al aumentar la concentración de arcilla al 50% peso. A ángulos grandes (5° a $70^\circ 2\theta$), Figura 2.5B, se observa el pico característico de la sílice amorfa, además de los picos de las impurezas cristalinas de la montmorillonita K10 (muscovita, cristobalita y cuarzo). Estos resultados muestran que la síntesis, por mezcla mecánica, de los compósitos de 15% y 25% peso de arcilla propicia una estructura ordenada del SBA-15 y además, se conserva la estructura laminar de la montmorillonita.

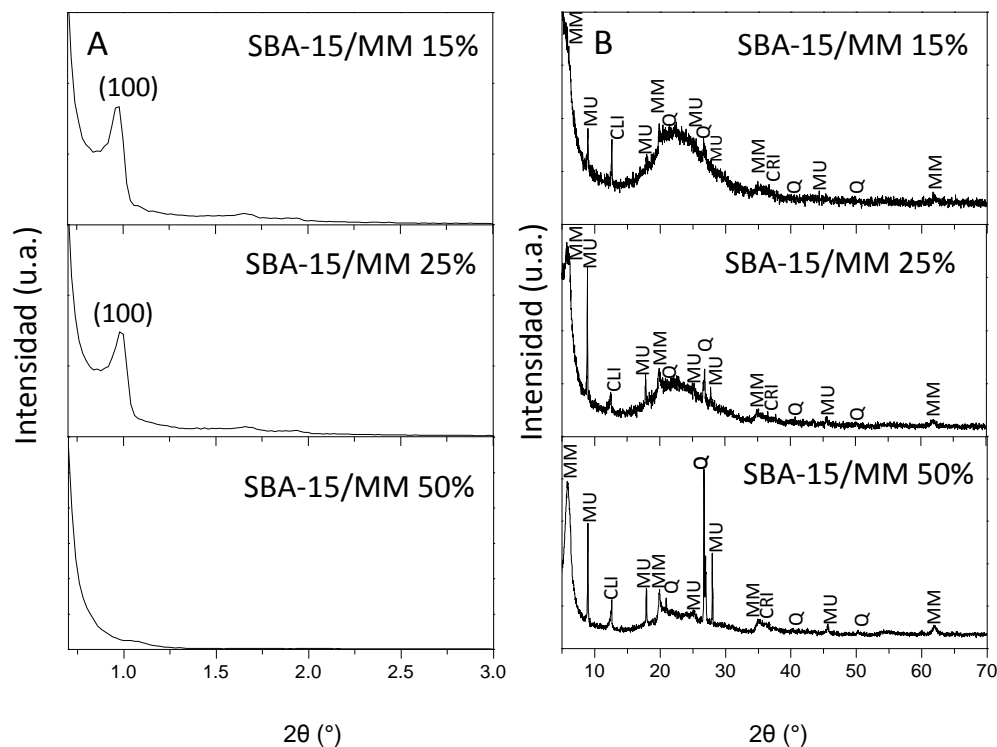


Figura 2.5. Difractogramas de rayos X del compósito SBA-15/montmorillonita a diferentes concentraciones en peso. A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes. (MM montmorillonita, MU muscovita, CRI cristobalita, CLI clinocloro, Q cuarzo).

2.4.1.4. Compósito SBA-15 / MM / alginato de calcio.

En la Figura 2.6A y 2.6B se muestran los difractogramas del compuesto SBA-15/MM/alginato de calcio en ángulos pequeños y grandes. A ángulos pequeños se observa un pico de difracción ancho, que indica que el pellet presenta cuatro tamaños de diferentes en la trama de la red polimérica formada en la superficie formada por el alginato de calcio que son: 10.51 nm, 9.81 nm, 9.39 nm y 8.83 nm. Por otro lado, a ángulos grandes se puede observar el pico característico de la sílice amorfa, sin embargo, no es posible identificar claramente otros picos.

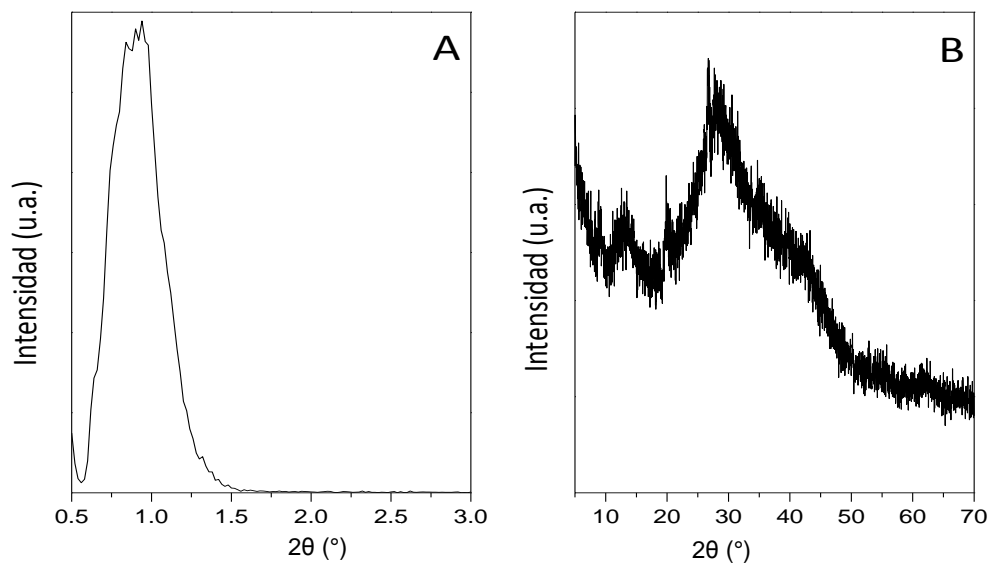


Figura 2.6. Difractogramas de rayos X del compuesto SBA-15/montmorillonita/alginato de calcio (pellets) A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes.

Debido a lo anterior, se trituraron los pellets para obtener un polvo fino y analizar estos materiales nuevamente por DRX a ángulos pequeños y ángulos grandes, Figura 2.7A y 2.7B, respectivamente. A ángulos pequeños se logra observar el pico (100) característico del SBA-15, es decir, se preserva la estructura ordenada del material mesoporoso. A ángulos grandes se observan los picos de difracción característicos de la montmorillonita, la muscovita, la cristobalita, y el cuarzo además de los picos correspondientes al alginato de calcio.

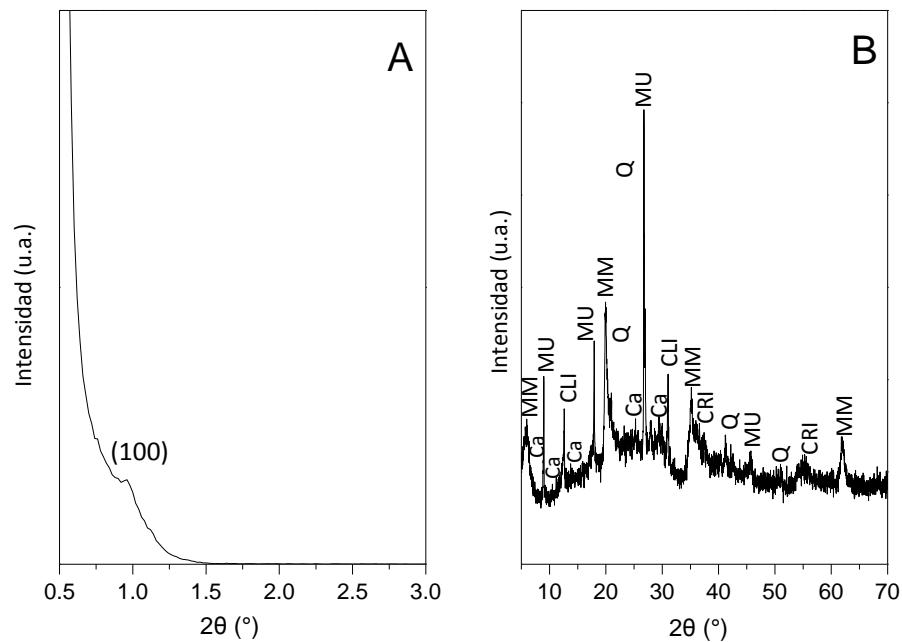


Figura 2.7. Difractogramas de rayos X del compuesto SBA-15/montmorillonita/alginato de calcio A) ángulos pequeños y B) ángulos grandes. (^{MM} montmorillonita, ^{MU} muscovita, ^{CRI} cristobalita, ^{CLI} clinocloro, ^Q cuarzo, ^{Ca} alginato de calcio).

2.4.2. Espectroscopia de infrarrojo

Los análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) se llevaron a cabo en un espectrómetro Spectrum One Perkim Elmer (número de serie 74070) entre los 650 y 4000 cm^{-1} , el cual cuenta con una accesorio de acero inoxidable en donde aplicando presión se forma una pastilla para analizar la muestra.

La Figura 2.8 muestra los espectros de infrarrojo del SBA-15, de los compósitos SBA-15/MM con una relación de 15, 25 y 50% en peso de arcilla y los pellets de SBA-15/MM/alg con 25% de arcilla. Por un lado, los materiales mesoporosos como el SBA-15 y los compósitos obtenidos a partir de él, presentan una vibración a 1075 cm^{-1} , la cual está relacionada con los enlaces Si-O-Si, que son la base estructural del SBA-15 (Legrand, 1998), mientras que las vibraciones a 970 cm^{-1} se deben a los grupos silanoles (Si-OH) (Wang y Liu, 2008). En la región entre 3400-3600 cm^{-1} se observan vibraciones correspondientes a los grupos -OH que contienen los pellets, debido al alto contenido de

agua. Finalmente se observa que los compósitos preparado mantiene las mismas bandas de vibración Si-O-Si y Si-O-OH del material precursor de SBA-15.

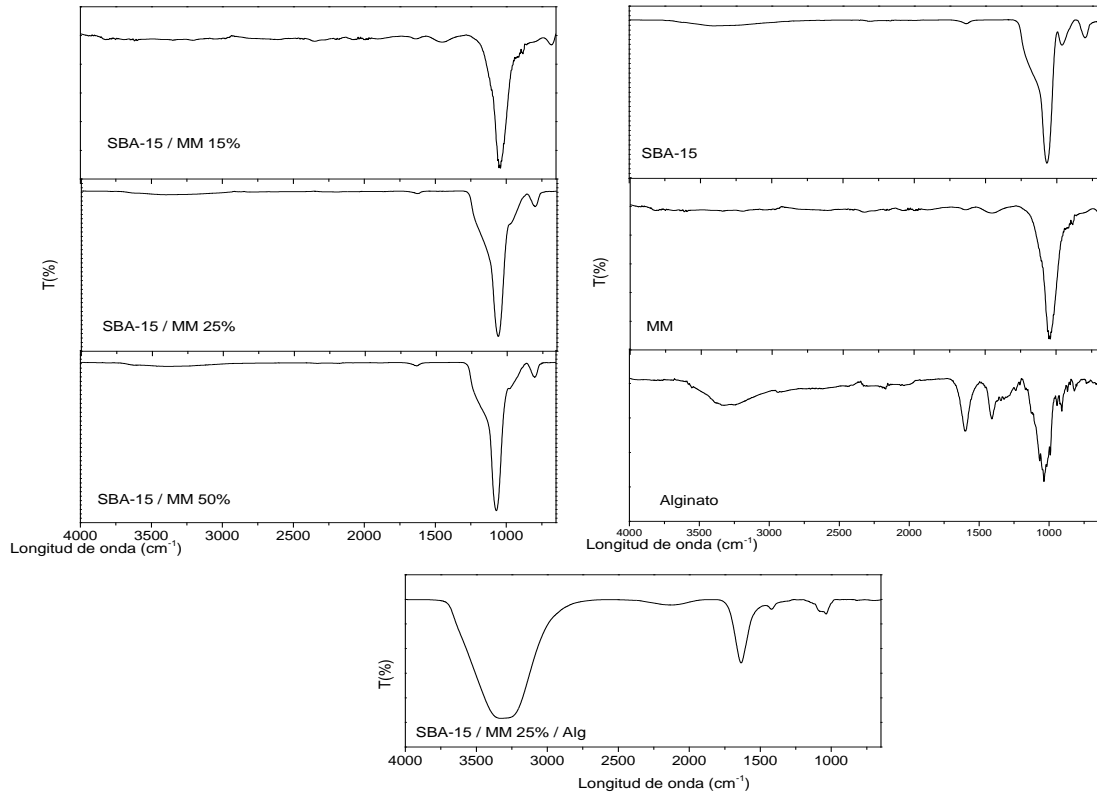


Figura 2.8. Espectros de infrarrojo de materiales compósitos y sus precursores.

2.4.3. Microscopia electrónica de barrido

La morfología de los materiales de caracterizó por microscopia electrónica de barrido (MEB). Se empleó un microscopio de barrido marca Leica modelo Stereoscan 440 de fuente termoiónica con filamento de tungsteno. Durante la preparación, las muestras se adhirieron a un portamuestras por medio de una cinta de carbono de doble cara. Para proporcionarle conductividad eléctrica a las muestras, éstas se recubrieron con oro mediante la técnica “ion sputtering” (Brown, 2004).

2.4.3.1. SBA-15

En la figura 2.9 se muestran las cadenas de aglomerados características del SBA-15, que son diferentes tamaños (1–10 μm). El análisis de EDS, Figura 2.10, se comprueba que el material es a base de óxido de silicio.

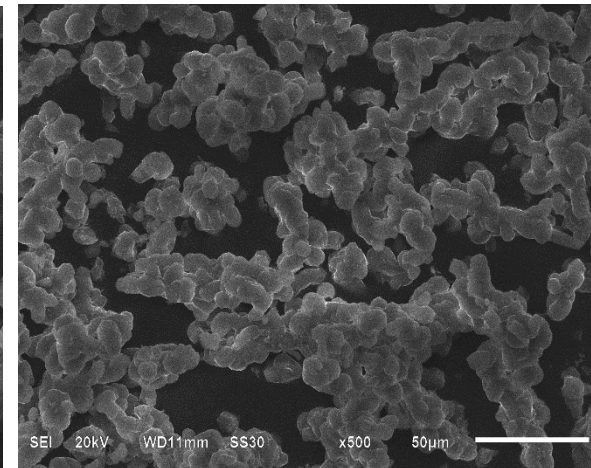
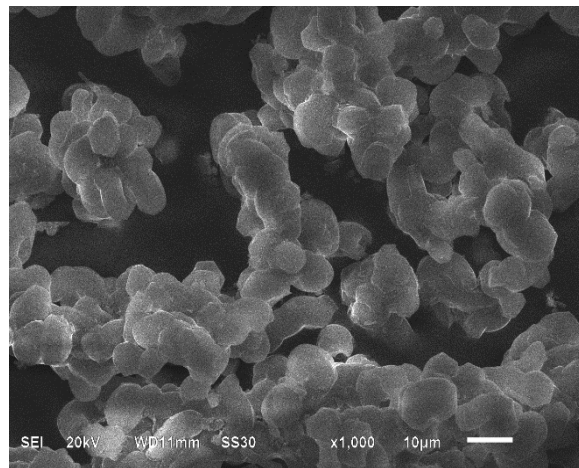
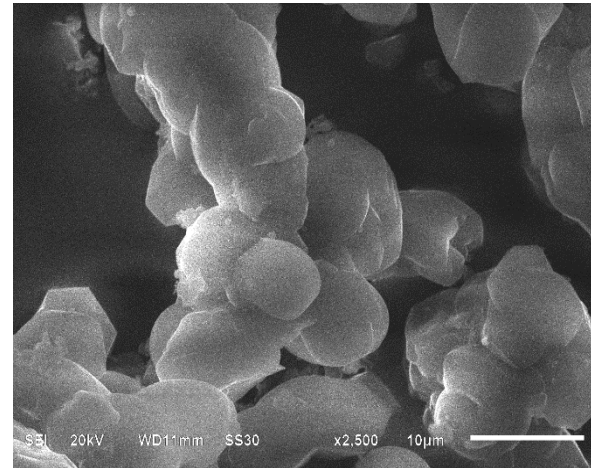
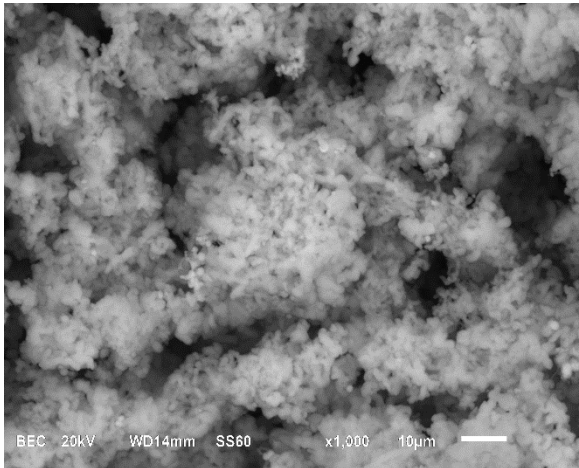
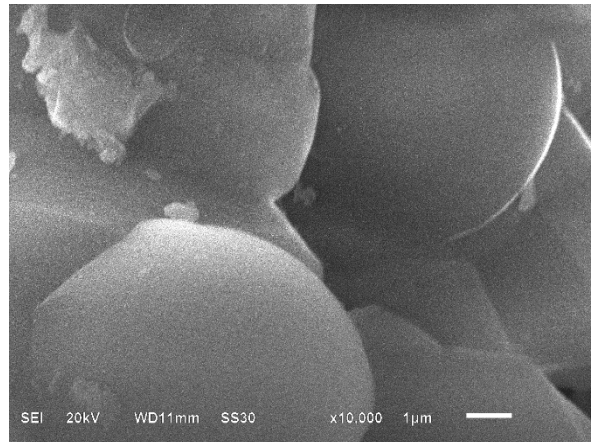
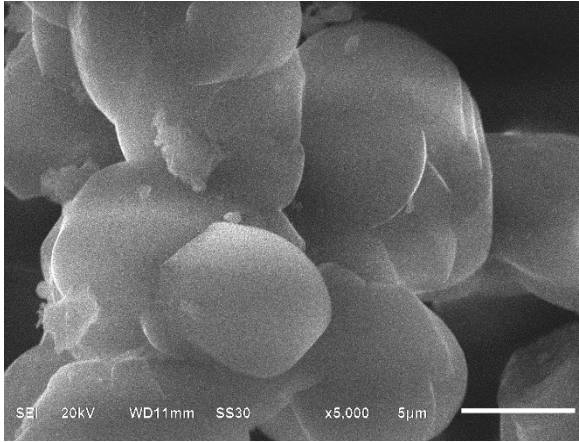
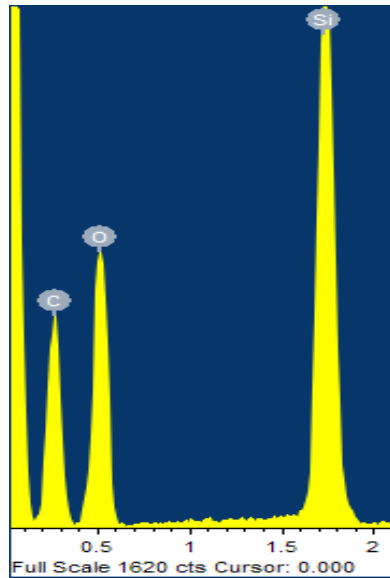


Figura 2.9. Micrografías electrónicas de barrido del SBA-15.

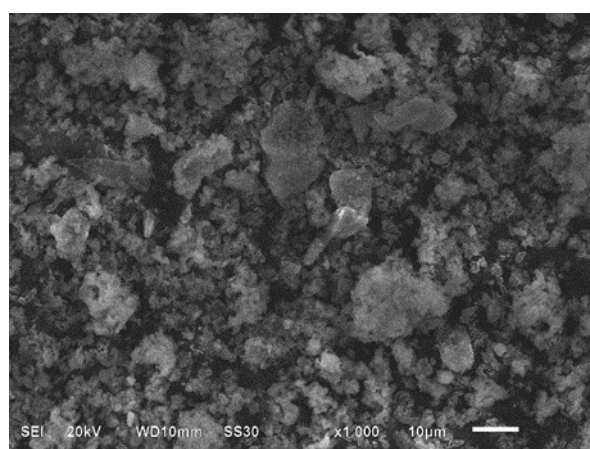
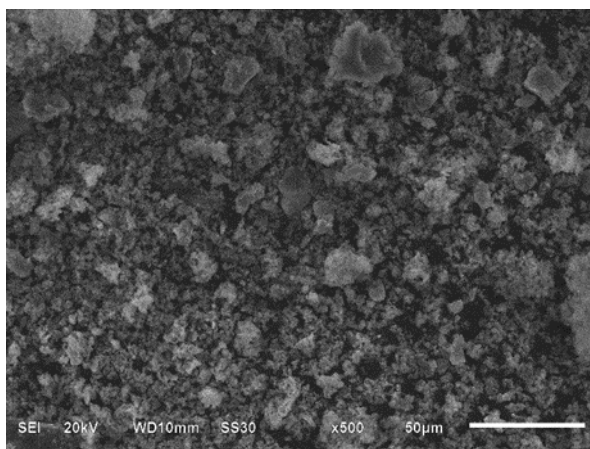


Elemento	%Peso	%Atómico
C	31.40	41.22
O	47.79	47.10
Si	20.81	11.68
Total	100.00	

Figura 2.10. Espectro EDS correspondiente al SBA-15.

2.4.3.3. Compósitos SBA-15/montmorillonita

En figura 2.11 se muestran las cadenas de aglomerados características del SBA-15 por un lado y por el otro las partículas de montmorillonita. El análisis de EDS, Figura 2.12, se comprueba que la composición química de los compósitos presenta los elementos del SBA-15 y de la montmorillonita.



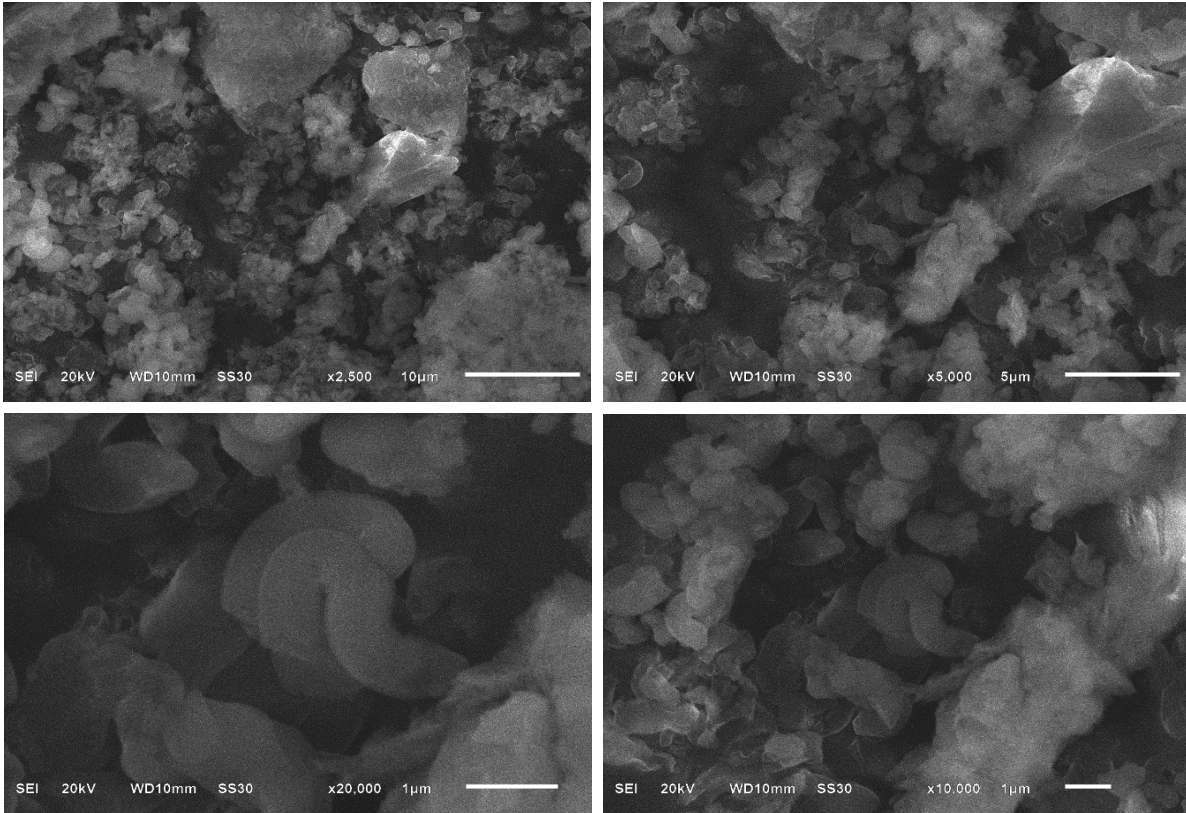


Figura 2.11 Micrográficas electrónicas de barrido del compuesto SBA-15/montmorillonita.

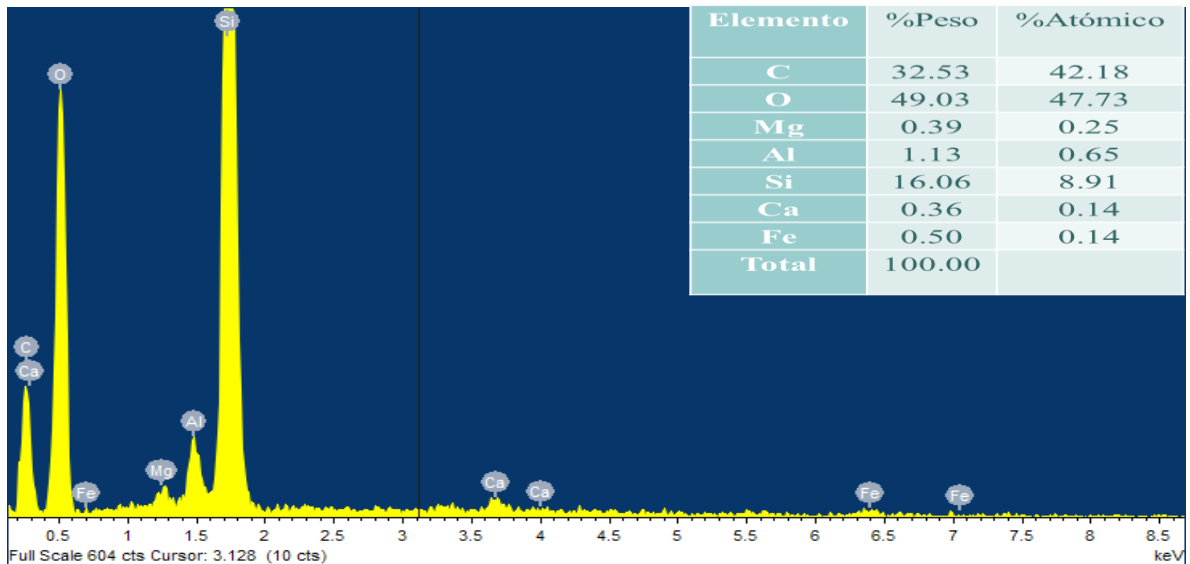


Figura 2.12. Espectro EDS correspondiente al compuesto SBA-15/montmorillonita

2.4.3.3. Compósitos SBA-15/montmorillonita/alginato de calcio

En la Figura 2.13 se muestra el compuesto SBA-15/MM/alg (pellet) con un diámetro de 2 mm aproximadamente. Con un aumento de 500x se observan las partículas de SBA-15 y de montmorillonita atrapadas en la red polimérica del alginato de calcio. El análisis de EDS, Figura 2.14, se comprueba también la presencia de los elementos químicos que constituyen el SBA-15, la montmorillonita y el alginato de calcio, por lo que se comprueba que se logró encapsular a los compósitos.

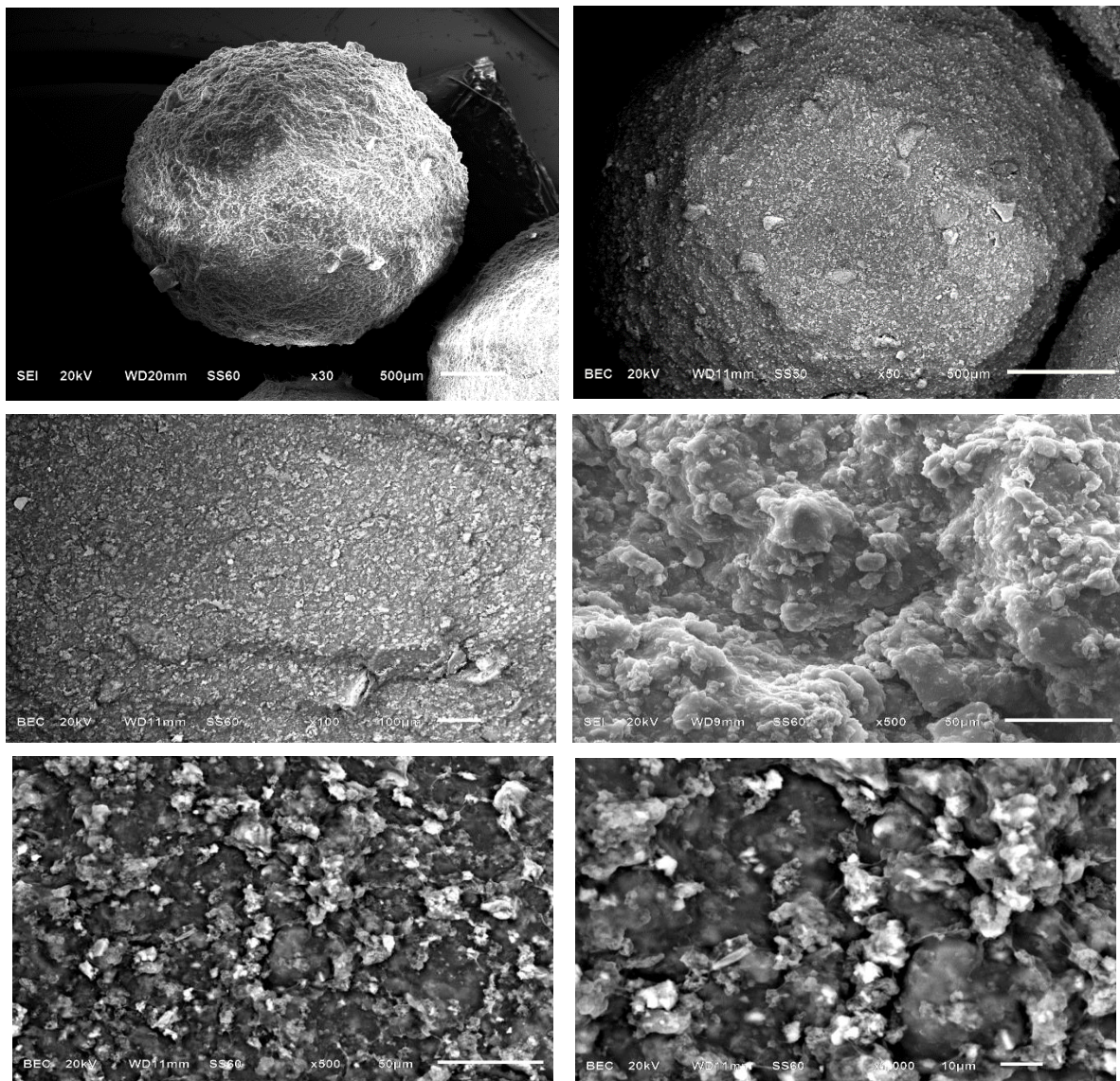


Figura 2.13. Micrográficas electrónicas de barrido del compuesto SBA-15 / MM / Alginato de calcio

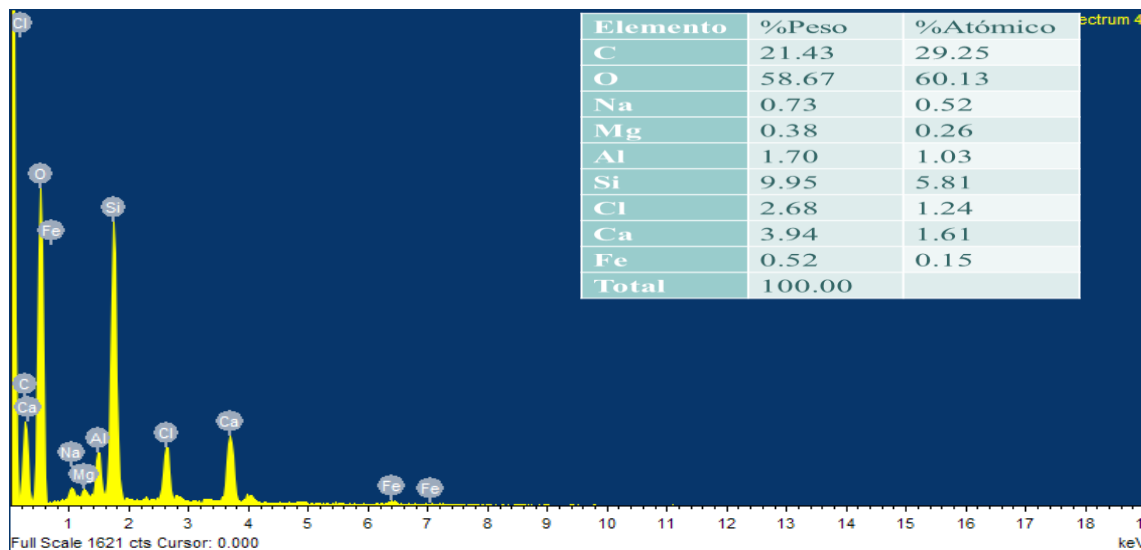


Figura 2.14. Espectro EDS correspondiente al compósito SBA-15/montmorillonita/alginato de calcio.

2.4.4. Fisorción de nitrógeno

El análisis para la determinación del área superficial específica y distribución del tamaño de poro de los materiales precursores y los materiales compósitos, se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2460 de área superficial y porosimetría acelerada con un accesorio FlowPrep 060. Para estos análisis se pesan 0.1 g de cada uno de los materiales a analizar, se realiza un pretratamiento para desgasificar cada material a 100 °C durante 2 h, y a 150 °C durante 6 h. Posteriormente el material se evalúa con rangos de presión relativa de P/P_0 entre 0.0005 y 0.99, una presión de desgasificación 5 mmHg. El área específica superficial se calculó mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del diámetro de poro se determinó por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) aplicado la isoterma de desorción de nitrógeno. El área mesoporosa y microporosa y el volumen mesoporoso y microporoso se obtuvieron por el método t -Plot empleando la ecuación de Harkins y Jura .

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del diámetro de poro de los materiales se muestran en las Figuras 2.15A y 2.15B, respectivamente. Se observa que dichas isotermas son del tipo IV, con histéresis tipo H1, tanto para el SBA-15 como para los tres compósitos, esto es característico de materiales mesoporosos con estructuras homogéneas y tubulares (Inagaki *et al.*, 1993). La isoterma de la

montmorillonita es de tipo IV pero con una histéresis H3, característica de materiales con una porosidad tipo rendija que propician las estructuras laminares de las arcillas.

El área superficial específica es mayor para el SBA-15 y va disminuyendo en los compósitos a medida que aumenta la cantidad de MM. El volumen total de poro del SBA-15 es mayor al volumen que presentan los compósitos (16%, 30% y 31%, respectivamente), esto se debe a que la MM pudo depositarse en las paredes de los poros del SBA-15. En la Tabla 2.3 se agrupan los resultados obtenidos para todos los materiales.

Tabla 2.3. Características texturales de los materiales compósitos y sus precursores.

		SBA-15	Compósito 15%MM	Compósito 25%MM	Compósito 50%MM	MM Montmorillonita
S_{BET}	m ² /g	845	521	446	444	97
A_{Mic}		128	48	29	36	29
A_{Mes}		682	422	377	373	ND
A_{Ext}		35	51	40	35	ND
V_{Mic}	cm ³ /g	0.05	0.02	0.01	0.01	0.013
V_{Mes}		1.06	0.91	0.77	0.76	0.137
V_{Total}		1.11	0.93	0.78	0.77	0.15
\varnothing_{poro}	nm	4.6	5.6	5.4	5.5	5.6
$d_{(100)}$		8.8	9.0	8.9	-	-
EPM		5.5	4.8	4.9	-	-

S_{BET} = Área superficial específica = $A_{Mic} + A_{Mes} + A_{Ext}$, A_{Mic} = Área microporosa, A_{Mes} = Área mesoporosa A_{Ext} = Área externa, V_{Mic} = Volumen microporoso, V_{Mes} = Volumen mesoporoso, V_{Total} =Volumen total, \varnothing_{poro} = Diámetro máximo de poro, EM =Espesor de muro = $[(2d_{100}/(3^{0.5})) - \varnothing_{por}]$.

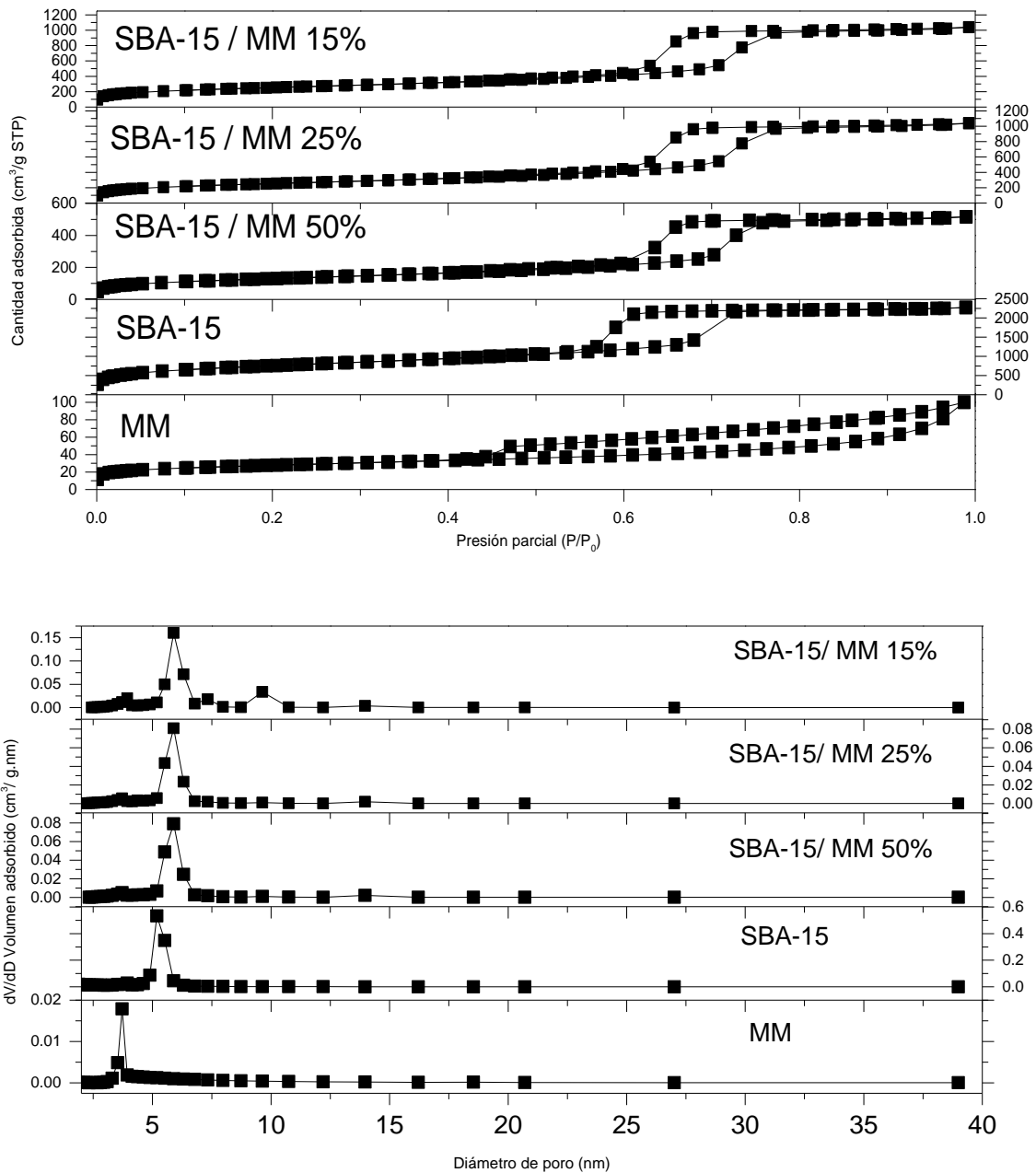


Figura 2.15. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y (B) Diámetro de poro de los materiales.

CAPÍTULO 3. CAPTO-LIBERACIÓN DE HERBICIDAS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir del estudio adsorción-desorción de los herbicidas, atrazina y ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D). Primero, se evaluó la capacidad de adsorción y desorción de ambos herbicidas en los compósitos a partir de SBA-15/MM y de sus precursores. Posteriormente se eligió el compósito que presentó el mejor comportamiento en la capacidad de adsorción-desorción para su encapsulamiento con alginato de calcio y formar un compósito SBA-15/MM/Alg. Los análisis de adsorción y desorción se llevaron a cabo en solución acuosa y la concentración de herbicida se cuantificó por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). Estos estudios se llevaron a cabo con un cromatógrafo marca Waters con arreglo de diodos que cuenta con un automuestreador, Figura 3.1, del Laboratorio de aguas del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México. A continuación, se describe la metodología empleada y los resultados obtenidos



Figura 3.1. Cromatógrafo marca Waters con automuestreador.

3.1. Adsorción de atrazina en compósitos a partir de SBA-15 y MM

Para obtener las curvas de adsorción de equilibrio, es necesario determinar previamente el tiempo de contacto entre las dos fases (adsorbente-disolución) que ha de transcurrir para que se alcance el equilibrio. Para ello se realizaron experimentos de adsorción en un sistema batch, como se muestra en la Figura 3.2 y se obtuvieron curvas de concentración vs tiempo. Se pesaron 0.2 g de muestra de cada uno de los precursores así como de los compósitos y se agregó 20 mL de una solución de atrazina con nombre comercial Atranex con un 90.7% de pureza de atrazina (Bayer) en forma de gránulos dispersables de 20 ppm, en matraces aforados de 25 mL de capacidad. Las suspensiones se agitaron a 100 rpm en un agitador orbital, Figura 3.2. Los matraces se retiraron del agitador después de 10, 20, 30, 60, 300 y 1440 min, en cada uno de estos tiempos se tomaron alícuotas del sobrenadante, se filtraron y se determinaron mediante HPLC las concentraciones de equilibrio y los microgramos totales adsorbidos (estos datos se muestran en el Anexo 1). Posteriormente se filtró y se secaron los sólidos en una estufa de aire convectivo a una temperatura de 60°C para asegurar la no degradación de los herbicidas. Después se llevaron a cabo las pruebas de desorción de la atrazina contenida en cada uno de los materiales. Estas pruebas se realizaron en soluciones acuosas que contenían metanol (grado HPLC o CaCl₂ (8 mM)).

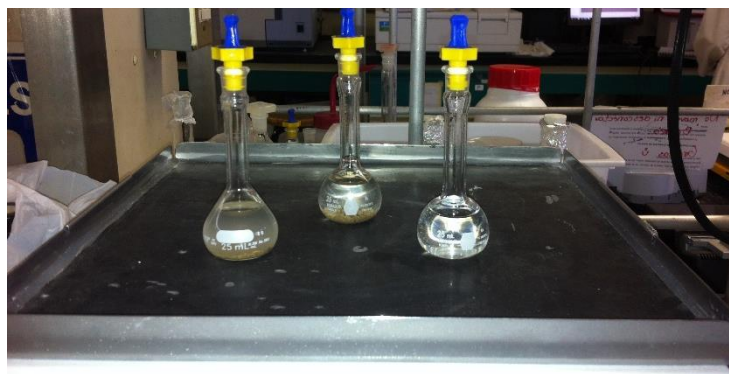


Figura 3. 2. Determinación de la adsorción de atrazina mediante un estudio en batch.

En la Figura 3.3 se muestran las curvas de adsorción obtenidas para cada uno de los materiales durante la primera hora del proceso de adsorción. Se observa que la cantidad de atrazina adsorbida aumenta ligeramente a medida que la concentración de montmorillonita (MM) es mayor. Sin embargo, los materiales precursores por sí solos adsorben una mayor cantidad del herbicida. En efecto el SBA-15 adsorbe 1210.91 μg de

atrazina, y la montmorillonita 474.61 μg en tan sólo de 10 min de agitación. Los compósitos con 15% y 25% de MM adsorben la mayor cantidad de atrazina en 20 min, con 439.25 μg y 444.26 μg respectivamente, mientras que el compósito con 50% de MM adsorbe la mayor cantidad de atrazina en 30 min, 445.083 μg . En la Tabla 3.1 se muestran los tiempos máximos de adsorción de cada uno de los materiales.

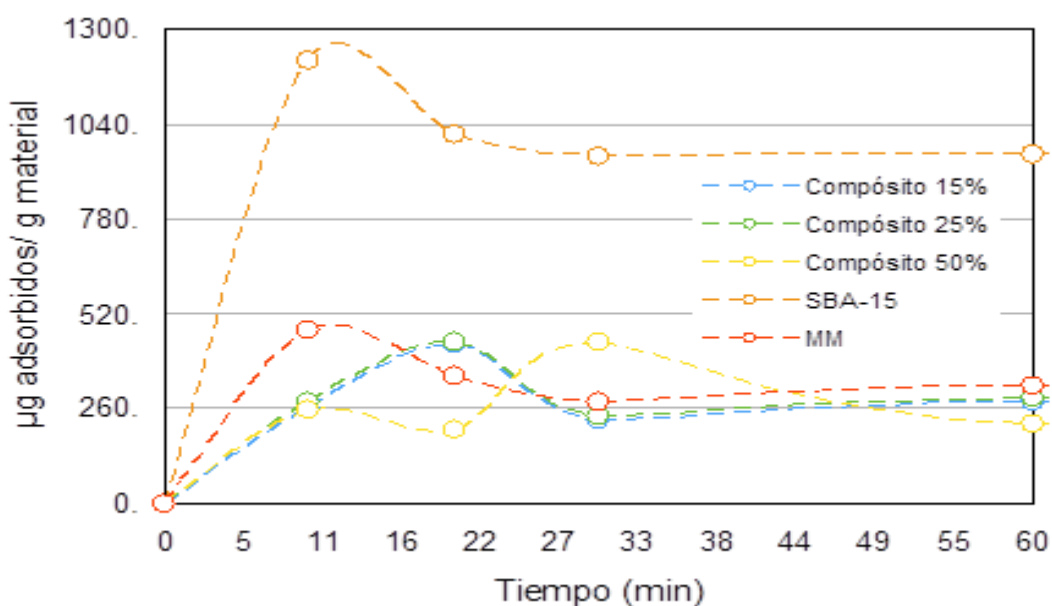


Figura 3.3. Curvas de adsorción de atrazina en materiales a partir de SBA-15 y MM.

Tabla 3.1. Tiempo y concentración de adsorción de atrazina.

Material	Tiempo de adsorción máxima (min)	μg adsorbidos/g material	% adsorbido	μg adsorbidos/ m^2	m^2/g material
Compósito 15%	20	439.2	21.9	2369.6	1.04
Compósito 25%	20	444.2	22.2	2652.5	1.17
Compósito 50%	30	445.0	22.2	2680.9	1.19
SBA-15	10	1210.9	60.5	1466.2	1.77
MM	10	474.6	23.7	ND	ND

Cabe destacar que la atrazina no se degradó en sus metabolitos principales (hidroxiatrazina, HA y desetilatrazina,DEA) durante el proceso de adsorción, como se muestran en los cromatogramas de la Figura 3.4, es decir todos los materiales adsorben el herbicida y no existe reacción química.

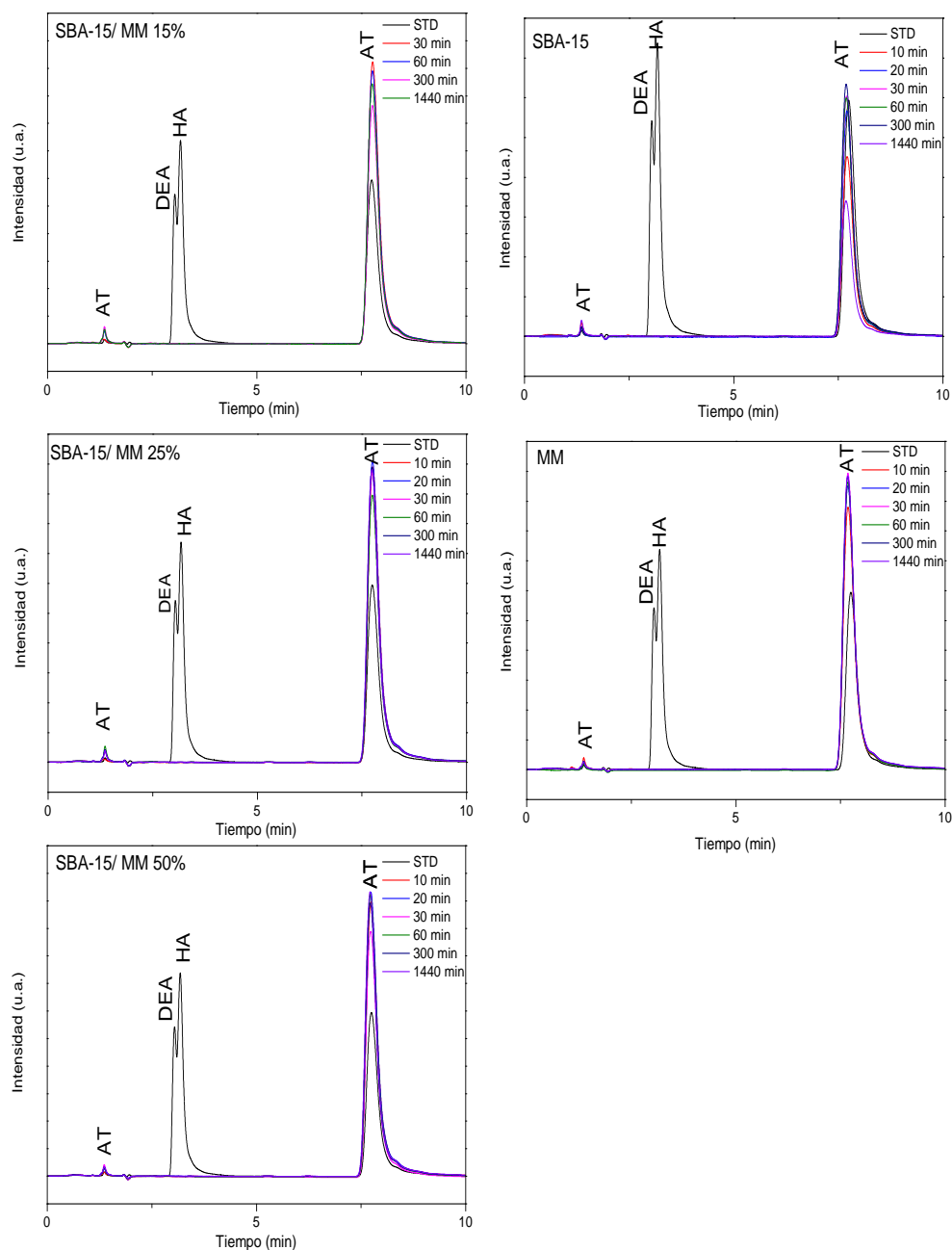


Figura 3.4. Cromatogramas de adsorción de atrazina en materiales compósitos a partir de SBA-15 y MM (AT atrazina, HA hidroxiatrazina, DEA desetilatrazina).

3.2. Desorción de atrazina en compósitos a partir de SBA-15 y MM.

La desorción de atrazina en compósitos a partir de SBA-15 y MM se realizó con dos extractantes, metanol y CaCl_2 8 mM. Con el metanol se extraen la mayor cantidad de microgramos del herbicida debido a la afinidad de los herbicidas con este alcohol. Sin embargo, para simular las propiedades del agua de riego en suelos agrícolas, se realizó la desorción de atrazina con una solución de fuerza iónica similar a la del suelo, se utilizó una solución de CaCl_2 8 mM.

Para determinar el tiempo de equilibrio de desorción de atrazina se pesaron 0.2 g de cada uno de los precursores y de los compósitos con la atrazina previamente adsorbida y se colocaron en un tubo de ensaye. Posteriormente, se adicionaron 2 mL de metanol grado HPLC. Los tubos se colocaron en un agitador rotatorio, Figura 3.5, y se tomaron alícuotas para ser analizadas mediante HPLC a 20, 40 y 60 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2, a partir de estos resultados se determinó que los ciclos de desorción en sistema batch para llevar a cabo las extracciones serían de 20 minutos. Es decir cada 20 minutos de desorción se analiza la solución y se determina así la capacidad de liberación de herbicida en cada material.

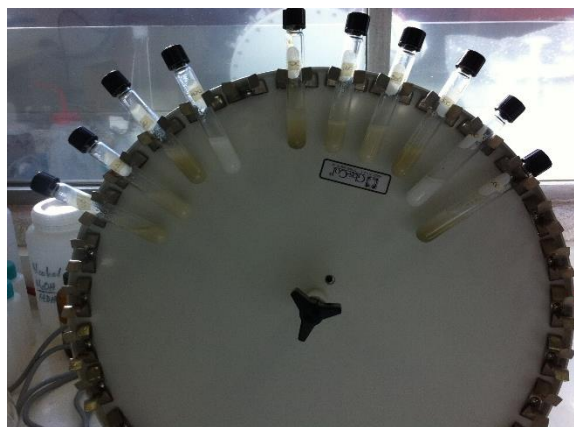


Figura 3.5. Agitador rotatorio.

Tabla 3.2. Tiempo de equilibrio para la desorción de atrazina.

Material	Tiempo (min)	µg de atrazina extraída por g de material
Compósito 15% MM	20	245.6
	40	211.9
	60	206.1
Compósito 25% MM	20	262.5
	40	254.6
	60	246.7
Compósito 50% MM	20	119.3
	40	96.1
	60	93.1
SBA-15	20	735.8
	40	704.7
	60	650.7
MM	20	164.2
	40	162.0
	60	159.2

3.2.1 Desorción de atrazina con metanol

Al realizar la desorción de la atrazina con metanol, Figura 3.6 y Tabla 3.3, se observó que los compósitos con 15 y 50% en peso de MM liberan una menor cantidad de atrazina (ca. 52% y ca.78%, respectivamente). La arcilla MM libera una cantidad similar al compósito con mayor cantidad de MM. El compósito con 25% de arcilla presentó un mayor porcentaje desorción (ca. 95%), superando a los demás materiales compósitos. Además, este compósito presentó una menor cantidad de ciclos de desorción (12 ciclos). A pesar de que el SBA-15 adsorbió una mayor cantidad de atrazina, la liberación de atrazina es demasiado rápida al inicio de la extracción y, desde luego, disminuye su velocidad de liberación con el tiempo.

Tabla 3.3. Resultados obtenidos de la desorción de atrazina.

Material	μg de atrazina/g material	μg de atrazina extraído/g material	% Extraído	Ciclos (20 min^{-1})
Compósito 15% MM	439.2	342.4	77.9	14
Compósito 25% MM	444.2	422.1	95.0	12
Compósito 50% MM	445.0	231.8	52.0	15
SBA-15	1210.9	1203.3	99.3	17
MM	474.6	263.8	55.5	14

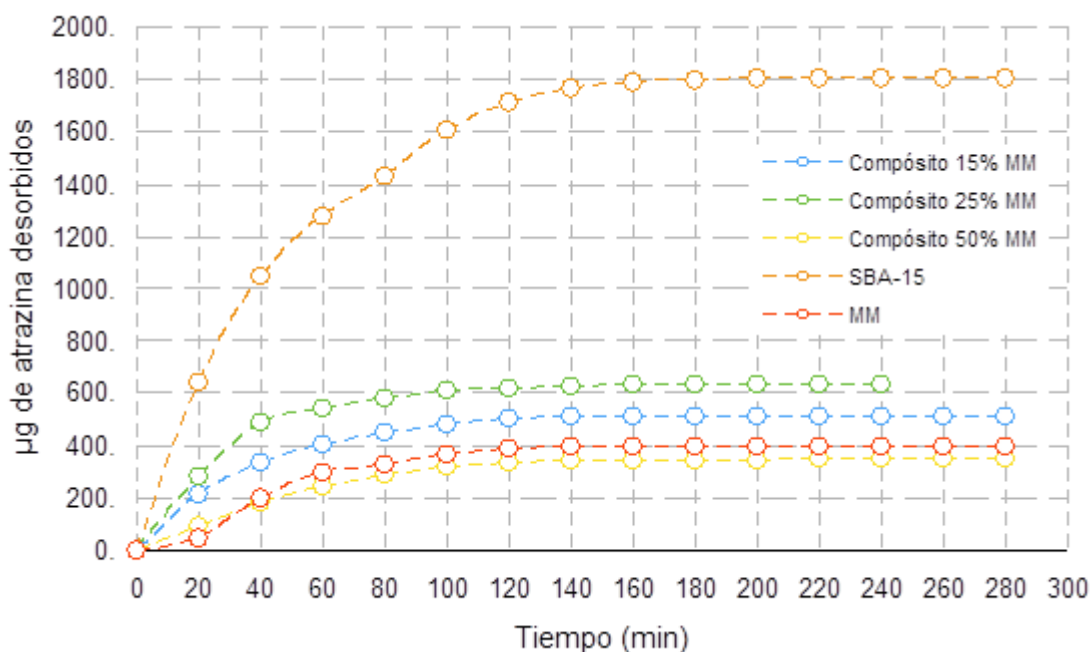


Figura 3.6. Perfiles de desorción con metanol de atrazina contenida en los precursores y compósitos en ciclos de 20 min^{-1} .

Debido a que los microgramos adsorbidos son diferentes para cada material, se graficó el coeficiente de adsorción que es la relación entre la cantidad desorbida (variable, C_e) y la cantidad total adsorbida (constante para cada material, C_0) para cada uno de los tiempos de desorción, Figura 3.7. Con ello se puede comparar de una manera más homogénea el

proceso adsorción-desorción de cada uno de los materiales. Con las curvas de la Figura 3.7 se puede observar que el compósito con 25% de arcilla tiene un mejor comportamiento en el proceso de adsorción-desorción. Esto se traduce en un porcentaje más alto de liberación de atrazina en un tiempo menor que la observada en los otros materiales.

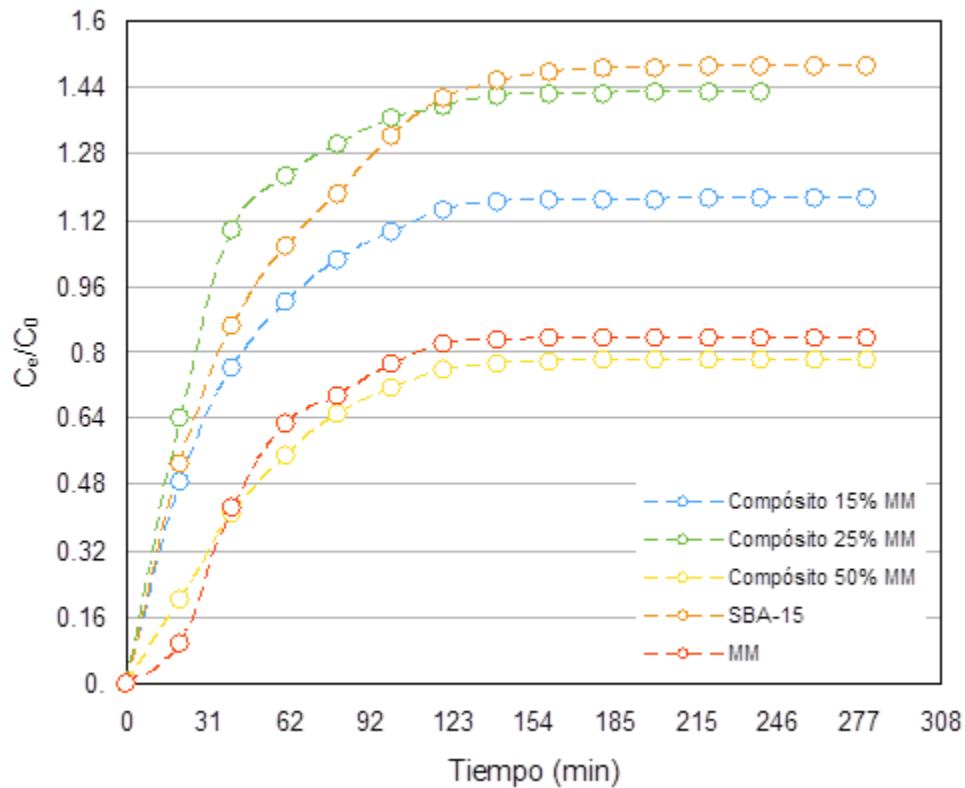


Figura 3.7 Coeficiente de desorción de atrazina con metanol

En los cromatogramas, Figura 3.8, se observa que la desorción de atrazina (en metanol) comienza a degradarse cuando está en contacto con el SBA-15. En efecto, se distinguió, en los primeros ciclos de desorción, la aparición de picos en los cromatogramas relacionados con los metabolitos de la atrazina (hidroxiatrazina y desetilatrazina). Esto ocurre en mucho menor medida en los demás materiales, es decir, la atrazina se mantiene casi sin degradarse hasta el final del proceso de desorción. Es importante señalar que es el compósito con 25% de arcilla presentó el menor grado de degradación de la atrazina.

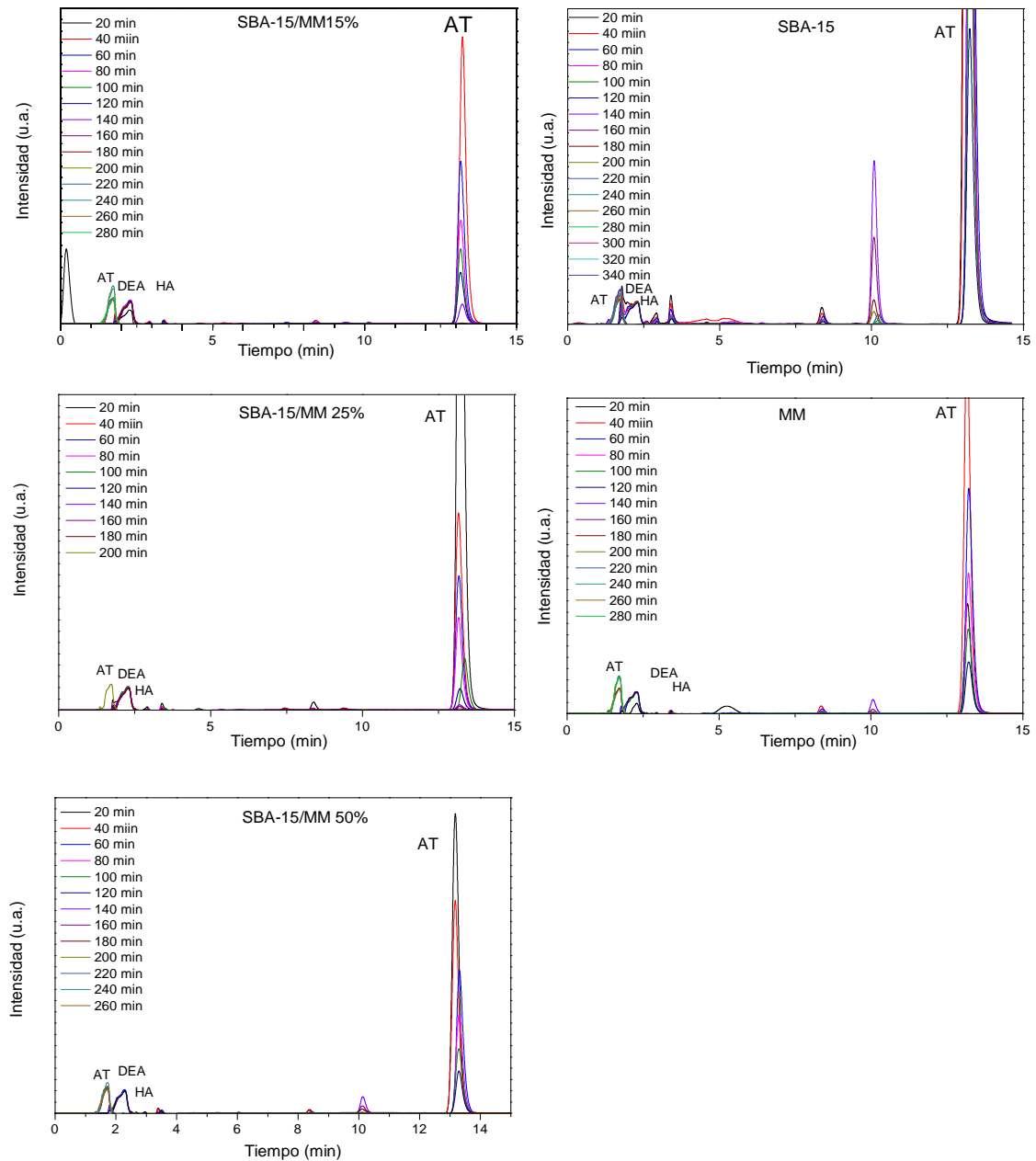


Figura 3.8. Cromatogramas del proceso de desorción de atrazina (^{AT} atrazina, ^{HA} hidroxiatrazina, ^{DEA} desetilatrazina).

3.2.2 Desorción de atrazina con cloruro de calcio

Los perfiles de desorción de atrazina en ciclos de 20 minutos de extracción con CaCl_2 (8 mM) en los materiales precursores y compósitos se muestran en la Figura 3.9. Para los materiales precursores, así como para los materiales compósitos con 15% y 50% en peso de arcilla, la desorción fue por debajo del 50%. Cabe señalar que los materiales precursores necesita un mayor número de ciclos de extracción que los compósitos.

Para el compósito con 25% en peso de montmorillonita, el porcentaje fue de aproximadamente 67%. La liberación del herbicida es muy lenta, por lo que en condiciones reales serían materiales de lenta liberación. Los resultados obtenidos de la desorción de atrazina con CaCl_2 para cada uno de los materiales se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Microgramos de atrazina desorbidos con CaCl_2

Material	μg de atrazina/g material	μg de atrazina desorbidos con CaCl_2 /g material	% Desorbido	Ciclos (20 min ⁻¹)
Compósito 15%	439.2	210.3	47.9	20
Compósito 25%	444.2	292.0	65.7	20
Compósito 50%	445.0	117.5	26.4	20
SBA-15	1210.9	601.0	49.6	41
MM	474.6	204.8	43.1	24

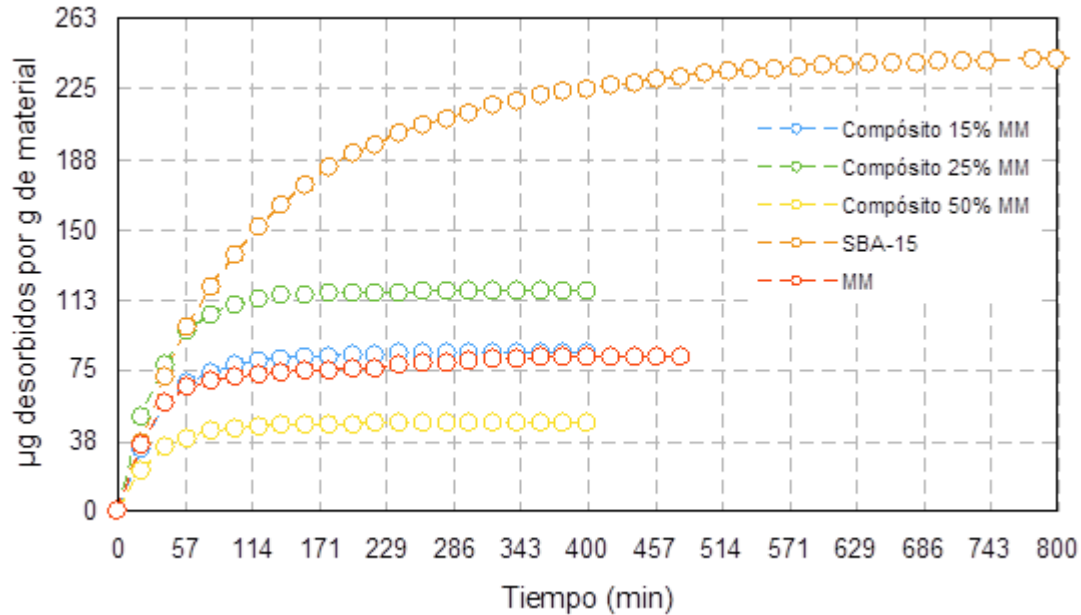


Figura 3.9. Perfiles de desorción con cloruro de calcio de una solución de atrazina de 20 ppm con diferentes materiales.

Con el coeficiente de adsorción adimensional, C_e/C_0 , Figura 3.10, se comprueba que el compósito a base de SBA-15 y 25% peso de MM adsorbe y libera una mayor cantidad de atrazina (65%) en comparación con los demás materiales. Éste compósito es el mejor candidato para ser encapsulado con alginato de calcio y estudiar su capacidad de adsorción-desorción.

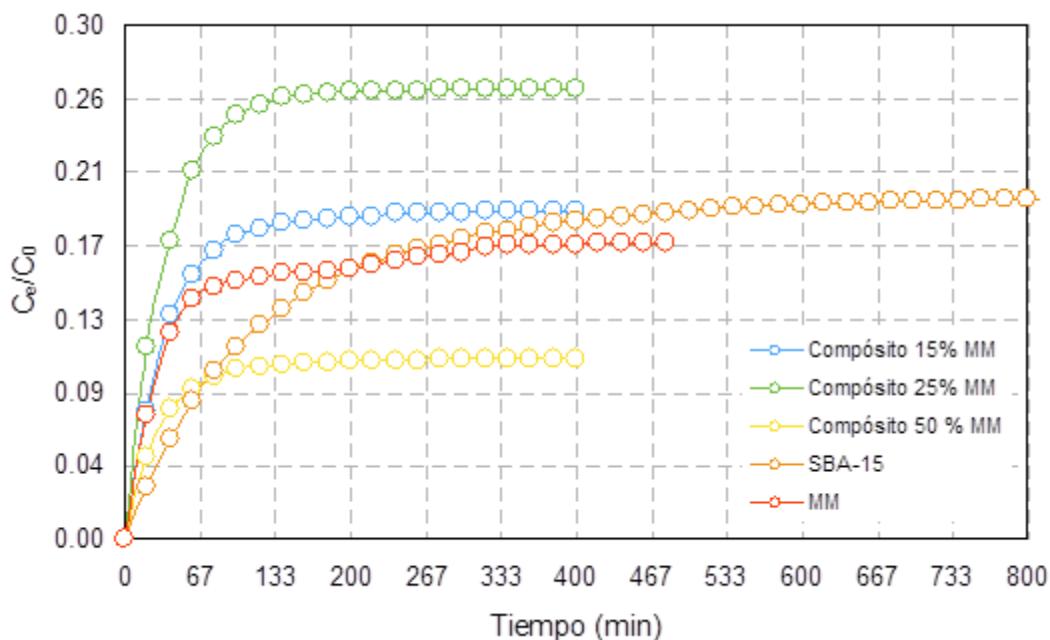


Figura 3.10. Coeficiente de adsorción de atrazina con cloruro de calcio

En los cromatogramas mostrados en la Figura 3.11 se observa que la atrazina no se degrada en ninguno de sus metabolitos cuando se emplea CaCl_2 para estudiar la desorción de atrazina desde los materiales. Por lo tanto, los materiales precursores y sus compósitos no degradan al herbicida y podrían ser aplicados directamente al suelo como medio de transporte de atrazina. Por lo tanto, la adsorción de atrazina en los materiales precursores y sus compósitos ocurre de forma tal que la atrazina no es degradada.

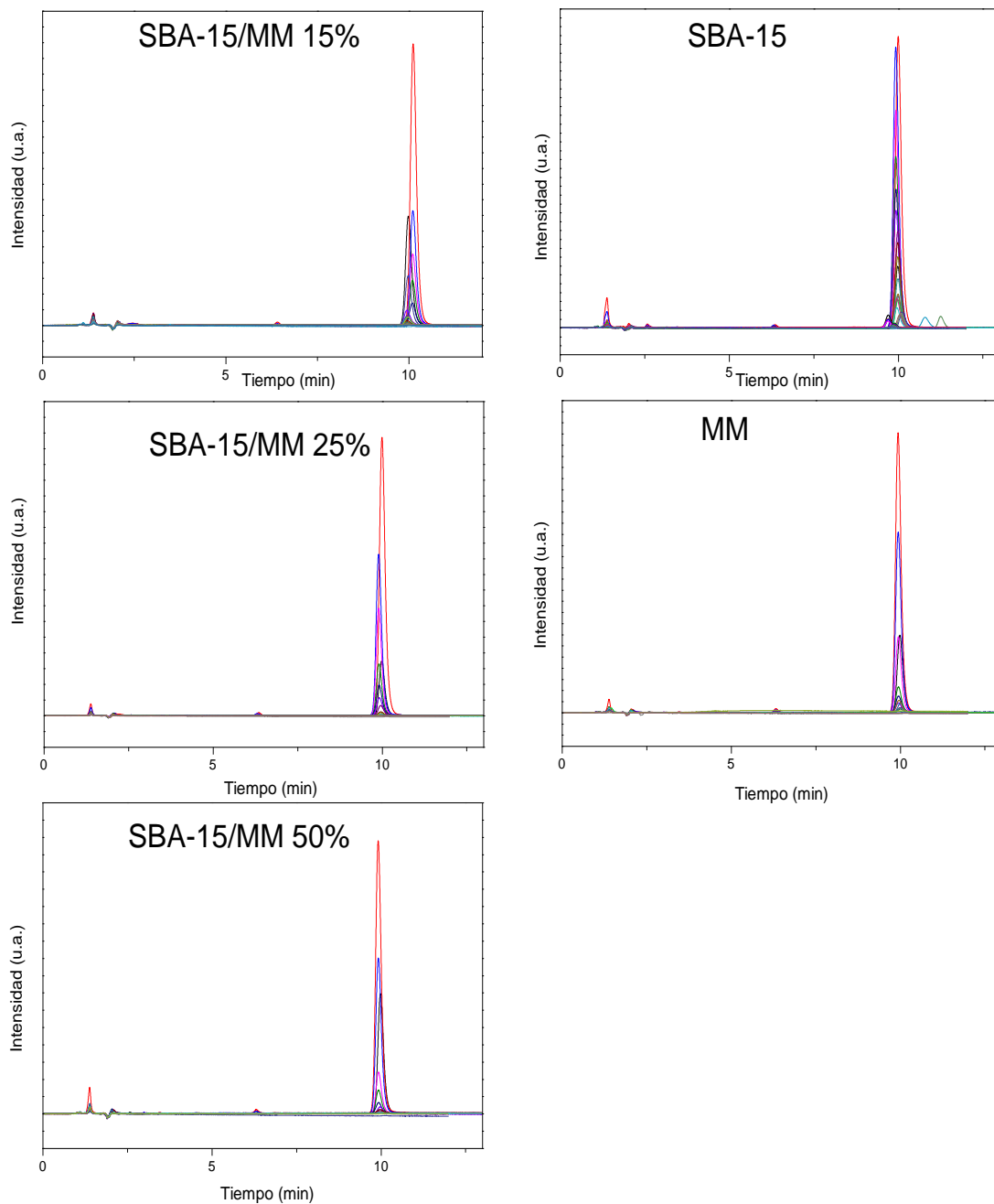


Figura 3.11. Cromatogramas de la cinética de desorción de atrazina con cloruro de calcio

3.3. Adsorción- desorción de compósitos a partir de SBA-15/MM25%/Alg

La adsorción para este compósito se realizó en dos partes, la primera fue poner en contacto el compósito con la solución de atrazina hasta el tiempo de equilibrio para que el material adsorba el 22.2% y la segunda, consiste en encapsular con alginato de calcio el 77.8% restante, para así lograr la adsorción de total de atrazina presente en la solución.

Para los experimentos de desorción de atrazina con metanol y CaCl_2 se pesaron 0.2g de material compósito SBA-15/MM25 y se adicionaron 2 mL de solución de atrazina de 20 ppm posteriormente se realizaron ciclos de desorción de 20 min, cuyas alícuotas que se analizaron por HPLC.

Cuando se utiliza el metanol como extractante, se observa que los microgramos de atrazina que se desorben (74.9 μg) corresponden con la cantidad de atrazina “atrapada” en la red polimérica del alginato de calcio. En efecto, al comparar los resultados de desorción con el compósito que no contiene alginato se observa una menor cantidad desorbida (47% menos)

Con CaCl_2 , se presenta una desorción más lenta que con metanol, aunque el porcentaje de desorción es 2% mayor que con metanol, liberando la atrazina presente entre el material compósito y la red polimérica del alginato de calcio. Aunque el porcentaje de liberación de atrazina es menor, comparado con el compósito a partir de SBA-15/MM (74.9 μg), se desorbe una mayor cantidad de atrazina que lo que adsorbe el material sin alginato (83.8 μg).

La Figura 3.12. muestra que la mayor cantidad de microgramos desorbidos se da en las primeras dos horas y posteriormente se vuelve lenta la liberación. Los resultados obtenidos con ambos extractantes se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Microgramos de atrazina desorbidos

Material	Extractante	μg de atrazina adsorbidos por material (22.21%)	μg de atrazina adsorbidos totales (100%)	μg de atrazina desorbidos por g de material	% desorbido	Ciclos (20min ⁻¹)
Compósito 25% MM	Metanol	5.6	400	74.9	18.7	21
	Cloruro de Calcio	5.6	400	83.8	21.0	21

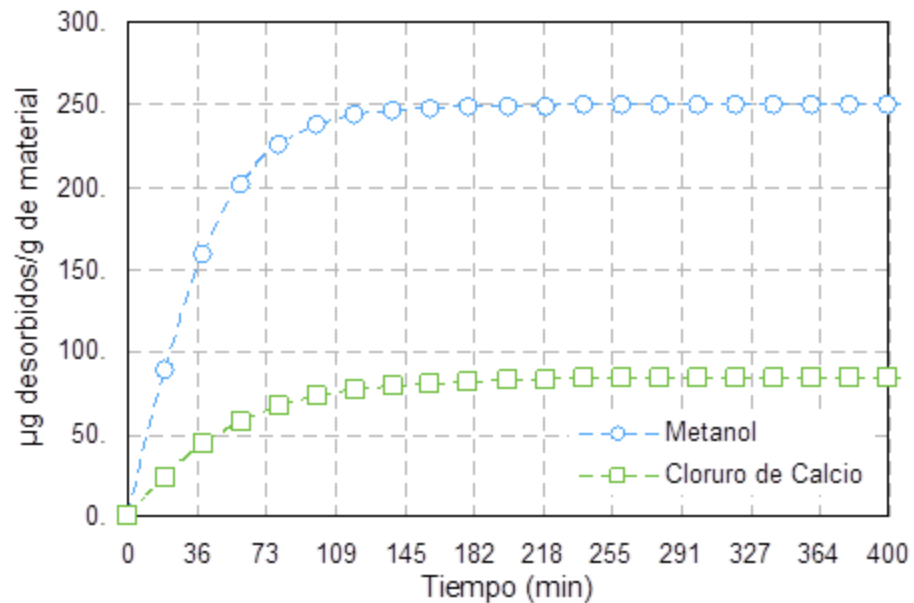


Figura 3.12. Perfiles de desorción de una solución de atrazina de 20 ppm

En la Figura 3.13 muestra el coeficiente de adsorción, cuyas curvas demuestran que el proceso de adsorción-desorción de atrazina en el compósito SBA-15/MM25%/Alg es más eficiente en las primeras dos horas del proceso, y después se llega al equilibrio siendo mejor en la extracción con cloruro de calcio, aumentando aproximadamente 2% en comparación con la extracción con metanol.

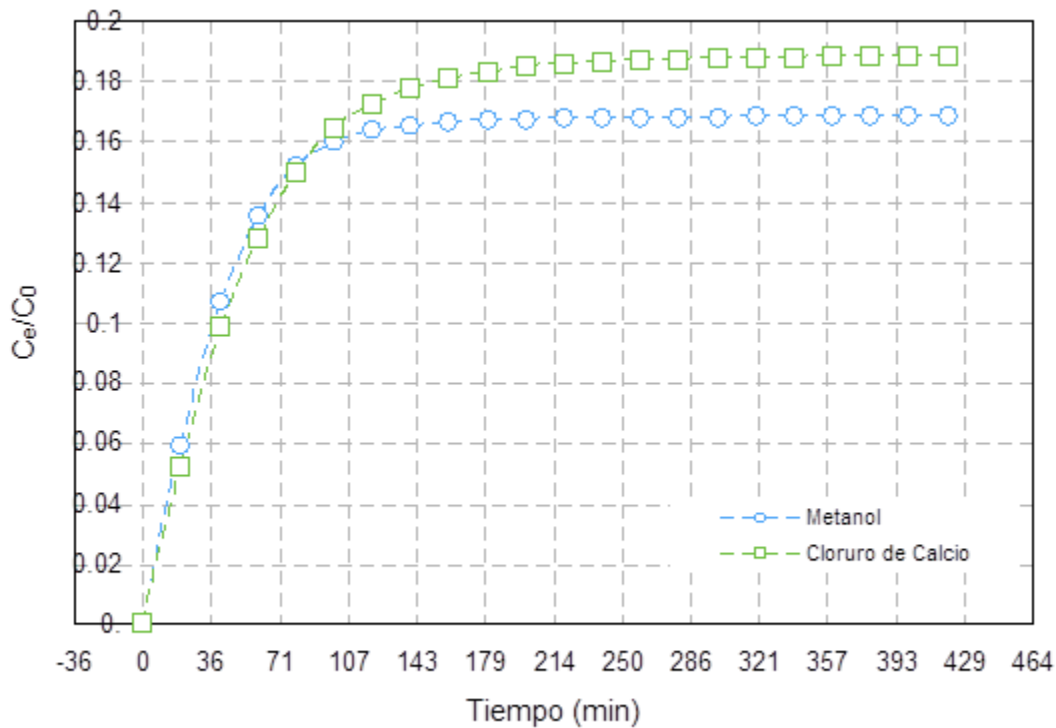


Figura 3.13. Relación entre μg desorbidos de atrazina con metanol y μg adsorbidos de atrazina (coeficiente de adsorción)

En los cromatogramas mostrados en la Figura 3.14A se observa que ocurre una degradación de la atrazina cuando se extrae con metanol. Asimismo, la aparición de los picos del alginato de calcio, indica que este compuesto también se degrada. En la Figura 3.14B, se muestran los cromatogramas de la cinética de desorción de atrazina con cloruro de calcio, en donde se observa que la degradación de la atrazina en sus metabolitos es casi nula, sin embargo se aprecian los picos del alginato de calcio, por lo que se concluye que la red polimérica se degrada. Esto resulta favorable debido a que en la aplicación directa sobre el suelo el alginato de calcio podría servir como abono y así liberar una mayor cantidad de atrazina durante la degradación de la esfera polimérica hasta llegar al material sólido que contiene atrazina que se liberaría de una forma más lenta.

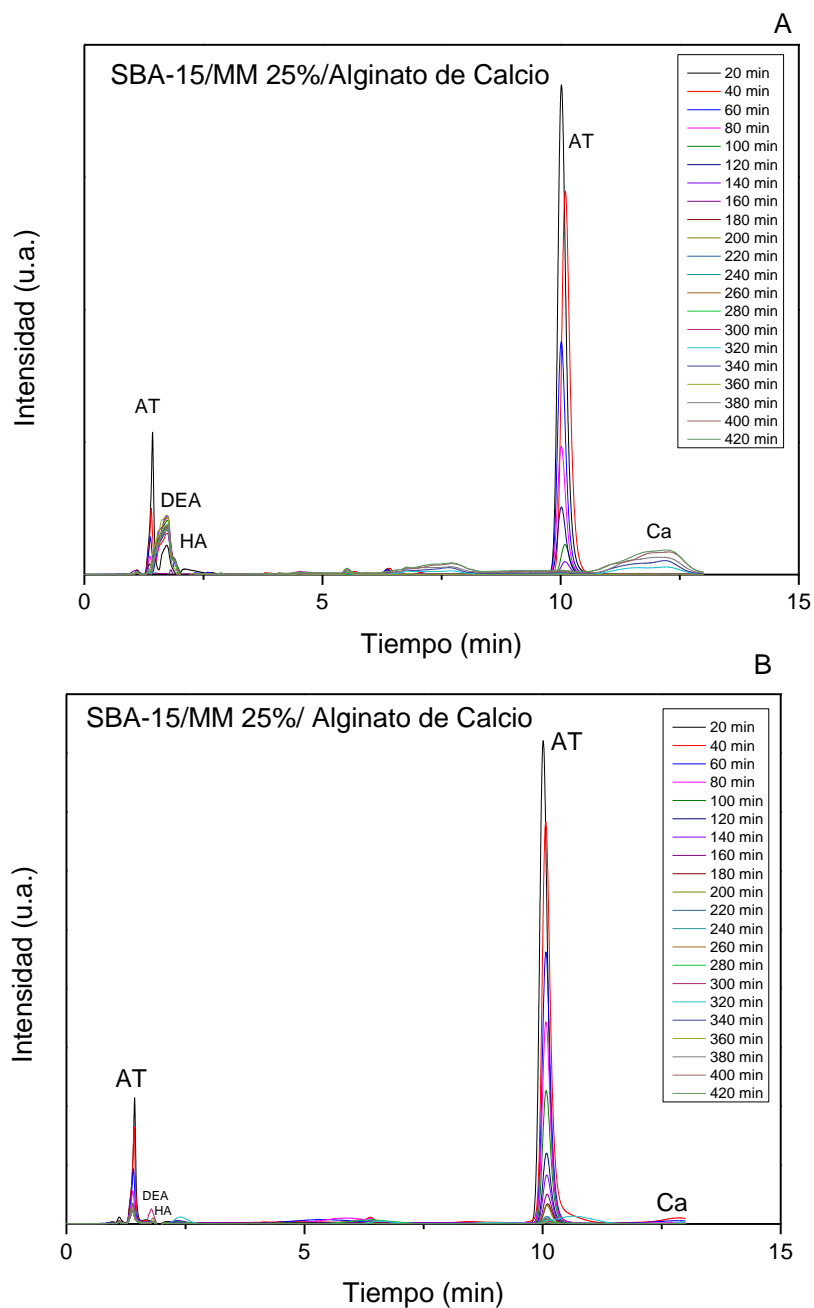


Figura 3.14. Cromatogramas de la cinética de desorción A) con metanol, B) con cloruro de calcio. (^{AT} atrazina, ^{HA} hidroxiatrazina, ^{DEA} desetilatrazina. ^{Ca}cloruro de calcio)

3.4. Adsorción de 2,4-D en compósitos a partir de SBA-15 y montmorillonita

Para la realización de estos experimentos se siguió la misma metodología que con la atrazina. Se utilizó ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Pestanal) de laboratorios Sigma-Aldrich.

Debido a la alta polaridad del 2,4-D se utilizó como disolvente de la solución un buffer a base de fosfato de sodio monobásico y ácido fosfórico (pH= 2.1) con la finalidad de desprotonar el 2,4-D y facilitar el intercambio iónico. Después, se realizó la adsorción en los materiales con agua, ya que debido al pH ácido del buffer no es posible el encapsulamiento del compósito con alginato.

3.4.1. Solución con 2,4-D - buffer de fosfatos

Para obtener el tiempo de mayor adsorción del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en los precursores y compósitos se tomaron alícuotas del sobrenadante en los siguientes tiempos: 10, 20, 30, 60, 120, 180, 300, 360 y 1440 min, los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 2, cada lote se analizó mediante cromatografía líquida de alta eficacia, HPLC. En la Figura 3.15 se muestran las curvas de adsorción de 2,4-D en los materiales precursores y compósitos en donde se observa que el tiempo de adsorción máxima de 2,4-D fue de 10 minutos para todos los materiales y en tiempos posteriores disminuye, esto debido a que en el momento que se da la adsorción máxima de 2,4-D comienza la desorción de manera inmediata.

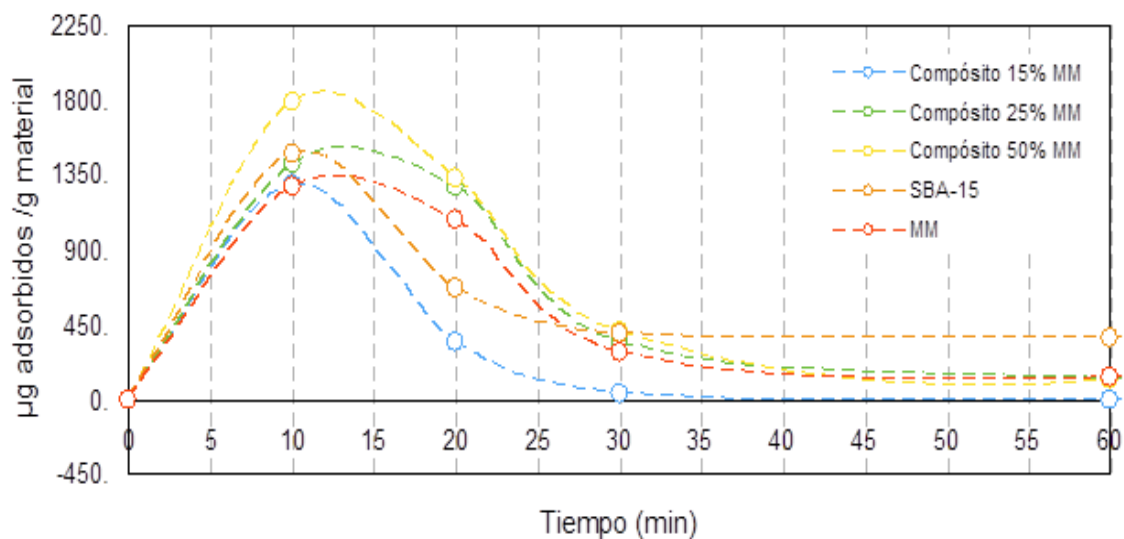


Figura 3.15. Curvas de adsorción de 2,4-D

El material que adsorbe una cantidad mayor de 2,4-D es el compósito con 50% de montmorillonita 1785.5 μg (89.5%), seguido del SBA-15 que adsorbe 1466.2 μg (74.23%), el compósito con 25% de montmorillonita adsorbió 2652.5 μg (71.3%) y finalmente el

compósito con 15% de arcilla y la montmorillonita adsorbieron porcentajes cantidades similares, 2369.6 μg (64.5%) y 1281.7 μg (64.08%) respectivamente. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Adsorción de 2,4-D en materiales compósitos a partir de SBA-15 y MM utilizando una solución buffer.

Material	Tiempo de adsorción máxima (min)	adsorbidos/g material	% adsorbido	μg adsorbidos/ m^2	m^2/g material
Compósito 15%	10	1290.9	64.5	2369.6	1.04
Compósito 25%	10	1421.1	71.3	2652.5	1.17
Compósito 50%	10	1785.2	89.5	2680.9	1.19
SBA-15	10	1484.7	74.2	1466.2	1.77
MM	10	1281.7	64.8	ND	ND

Otro resultado positivo es que el ácido 2,4-D no se degrada en ninguno de sus metabolitos durante el proceso de adsorción, tal y como se muestra en la Figura 3.16, ya que únicamente se observan los picos correspondientes al 2,4-D.

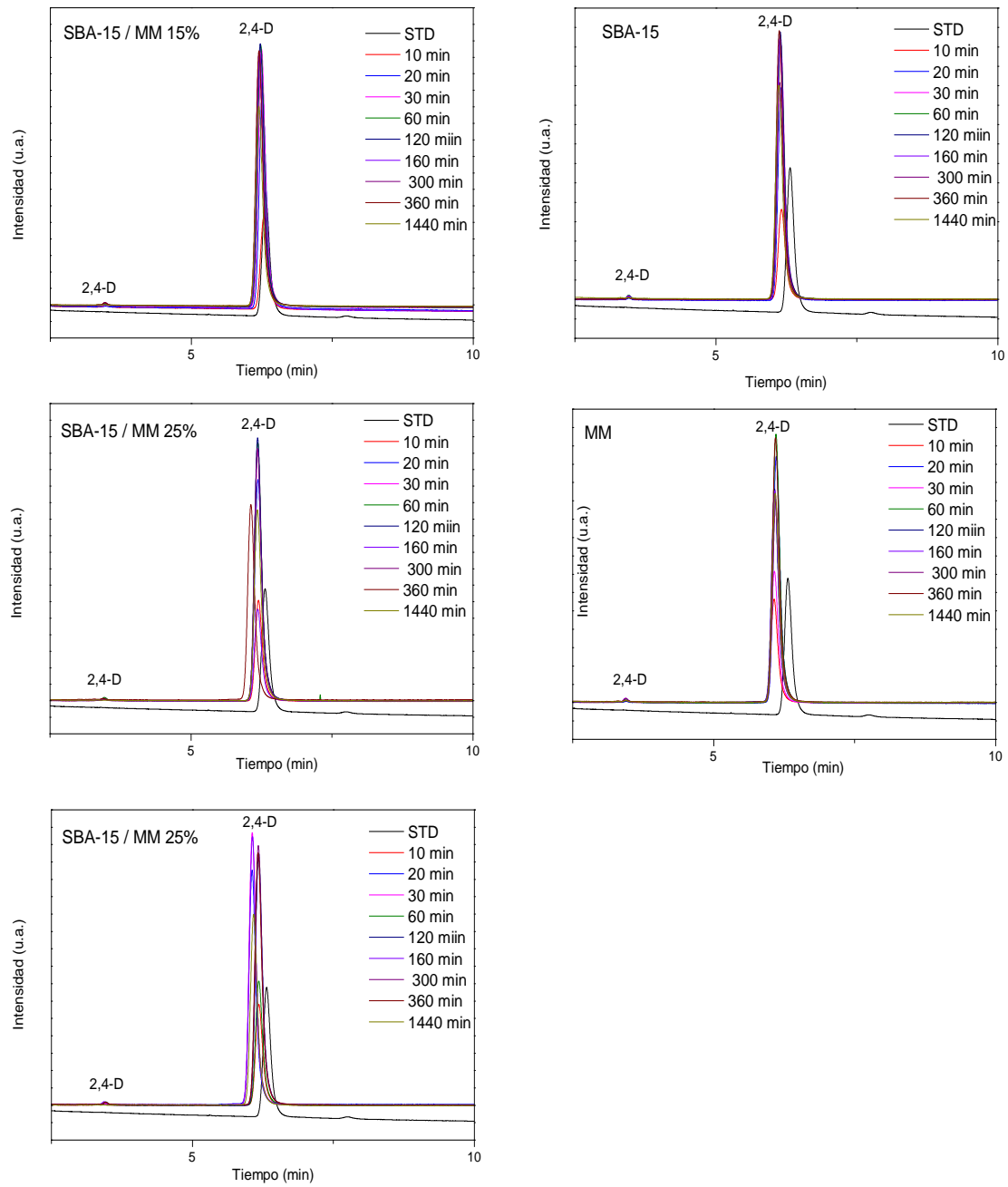


Figura 3.16. Cromatogramas de adsorción del 2,4-D usando buffer de fosfatos como disolvente

3.4.2. Solución 4,4-D - agua

El tiempo de adsorción máxima de 2,4-D, usando agua como disolvente, fue de 10 minutos, debido a que este fue el tiempo de adsorción máxima usando una solución buffer como disolvente. Los materiales precursores presentaron la mejor capacidad de adsorción de 2,4-D, adsorbiendo 1177.8 μg en el SBA-15 (equivalente al 58.8%) y la MM 646.1 μg (32.30%), seguido del compósito con 15% de MM que adsorbió 425.3 μg (21.2%), y el compósito con 50% MM con 362.1 μg adsorbidos (18.1%). El compósito con 25% de arcilla adsorbió sólo 232.4 μg (18.1%) Estos resultados se muestran en Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Cinética de adsorción de solución agua/ 2,4-D

Material	μg de 2,4-D adsorbido /g de material	% adsorbido
Compósito 15% MM	425.3	21.2
Compósito 25% MM	232.4	11.6
Compósito 50% MM	362.1	18.1
SBA-15	1177.8	58.8
MM	646.1	32.3

3.5. Desorción de 2,4-D en compósitos a partir de SBA-15 y MM

El estudio del tiempo de equilibrio de desorción se realizó para conocer el tiempo de extracción máxima de 2,4-D. Los experimentos se llevaron a cabo con la solución de buffer de fosfatos como disolvente y metanol como extractante y se consideró el mismo tiempo para realizar los ciclos de desorción de la solución de agua como disolvente. El tiempo de desorción máxima de 2,4-D fue 20 minutos.

Los materiales precursores presentan una mejor desorción en el primer ciclo del proceso de desorción, el SBA-15 desorbe 214.4 μg y la MM 122.7 μg , seguido de los compósitos con 15%, 25% y 50% de arcilla que desorbieron 81.2 μg , 68.6 μg y 33.4 μg respectivamente. En la Tabla 3.8 se muestran los resultados obtenidos para la desorción de 2,4-D.

Tabla 3.8. Desorción de 2,4-D

Material	Tiempo (min)	µg de 2,4-D desorbido/g de material
Compósito 15% MM	20	81.2
	40	73.4
	60	63.0
Compósito 25% MM	20	68.6
	40	64.1
	60	60.8
Compósito 50% MM	20	33.4
	40	28.7
	60	34.1
SBA-15	20	214.3
	40	202.5
	60	187.2
MM	20	122.7
	40	89.0
	60	85.4

3.5.1. Desorción de 2,4-D empleando una solución buffer de fosfatos como disolvente en su preparación

La desorción de 2,4-D se llevó a cabo mediante extracciones con metanol y CaCl₂ (8mM) en ciclos de 20 minutos que se analizaron por HPLC.

3.7.1.1 Desorción con Metanol

Las curvas de desorción del 2,4-D usando metanol como extractante se muestra en la Figura 3.17, en ellas se observa que se desorbe una mayor cantidad de 2,4-D en los primeros 3 ciclos de desorción (es decir en 60 min). A medida que avanza el proceso, los microgramos desorbidos de 2,4-D disminuyen considerablemente hasta que la desorción es nula. El material que desorbe una mayor cantidad de 2,4-D es el SBA-15, desorbiendo el 68.4% (1015.6 µg) en 12 ciclos de desorción. El compósito con 50% de MM desorbe el 47.5% (850.6 µg) del total adsorbido y el compósito con 25% de MM desorbe el 45.3%

(646.4 μg). En este mismo sentido, el compósito con 15% de MM desorbe el 32.8% (425.5 μg) y la MM sola desorbe sólo el 20.1% (260 μg), todos ellos 10 ciclos de 20 minutos. La cantidad de microgramos desorbidos aumenta a medida que incrementa el porcentaje de montmorillonita. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.9.

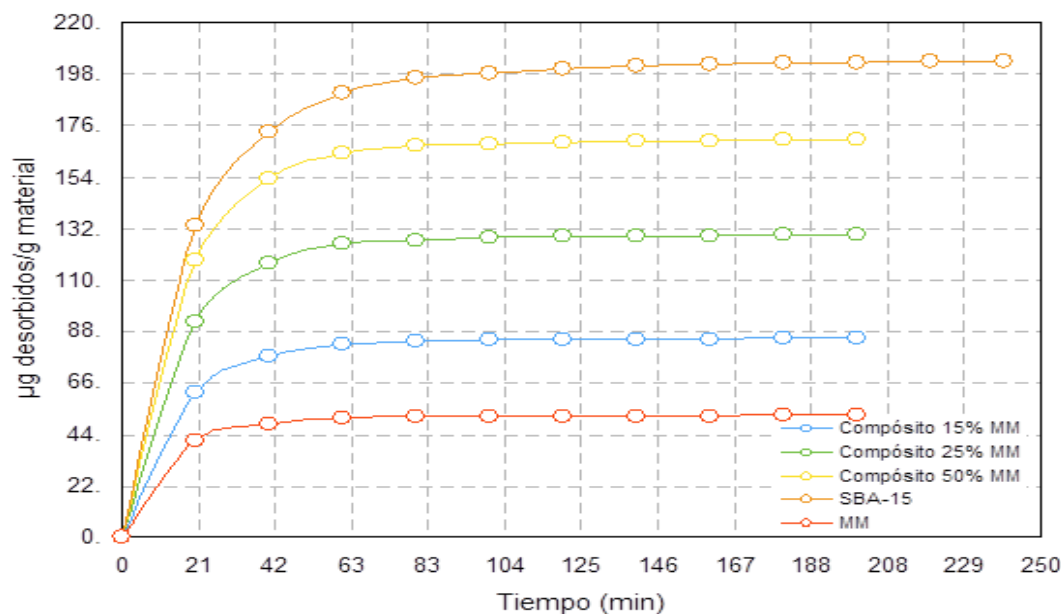


Figura 3.17. Curvas de desorción de 2,4-D con metanol .

Tabla 3.9. Desorción de 2,4- con metanol

Material	μg de 2,4-D adsorbido /g de material	μg de 2,4-D desorbido /g de material	% Desorbido	Ciclos (20min ⁻¹)
Compósito 15%	1295.9	425.5	32.8	10
Compósito 25%	1426.1	646.4	45.3	10
Compósito 50%	1790.2	850.5	47.5	10
SBA-15	1484.7	1015.6	68.4	12
MM	1281.7	260.0	20.2	10

La Figura 3.18 muestra la relación del coeficiente (C_e/C_0) de adsorción del ácido 2,4-diclorofenoxyacético con lo que se concluye que el SBA-15 presenta un mejor comportamiento adsorción-desorción seguido de los materiales compósitos, siendo similar entre los materiales con 25 y 50% de arcilla y superando al compósito con 15% MM y la arcilla por sí sola.

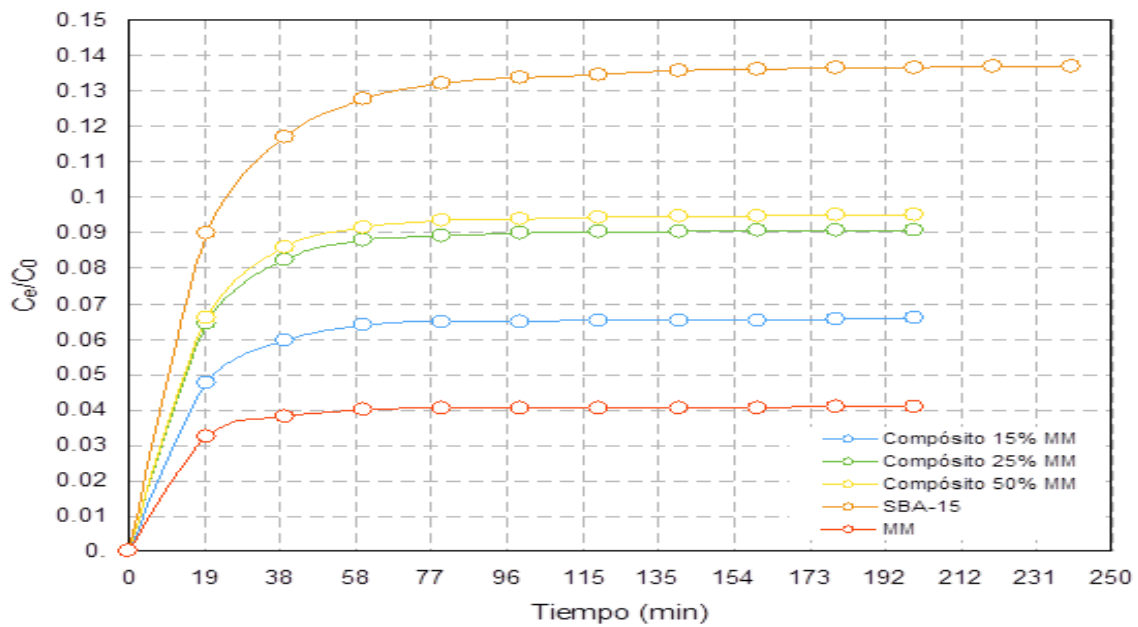


Figura 3.18. Coeficiente de adsorción de 2,4-D con metanol

En los cromatogramas de la Figura 3.19 se muestran los picos correspondientes a los tiempos de retención del 2,4D durante el proceso de desorción con metanol. Como era de esperarse se observa que la concentración va disminuyendo conforme se incrementa el número de ciclos de desorción., Asimismo se aprecia que el 2,4-D se degrada porque aparecen picos que no corresponden al herbicida. El compósito con 50% arcilla presenta una mayor degradación del herbicida. .

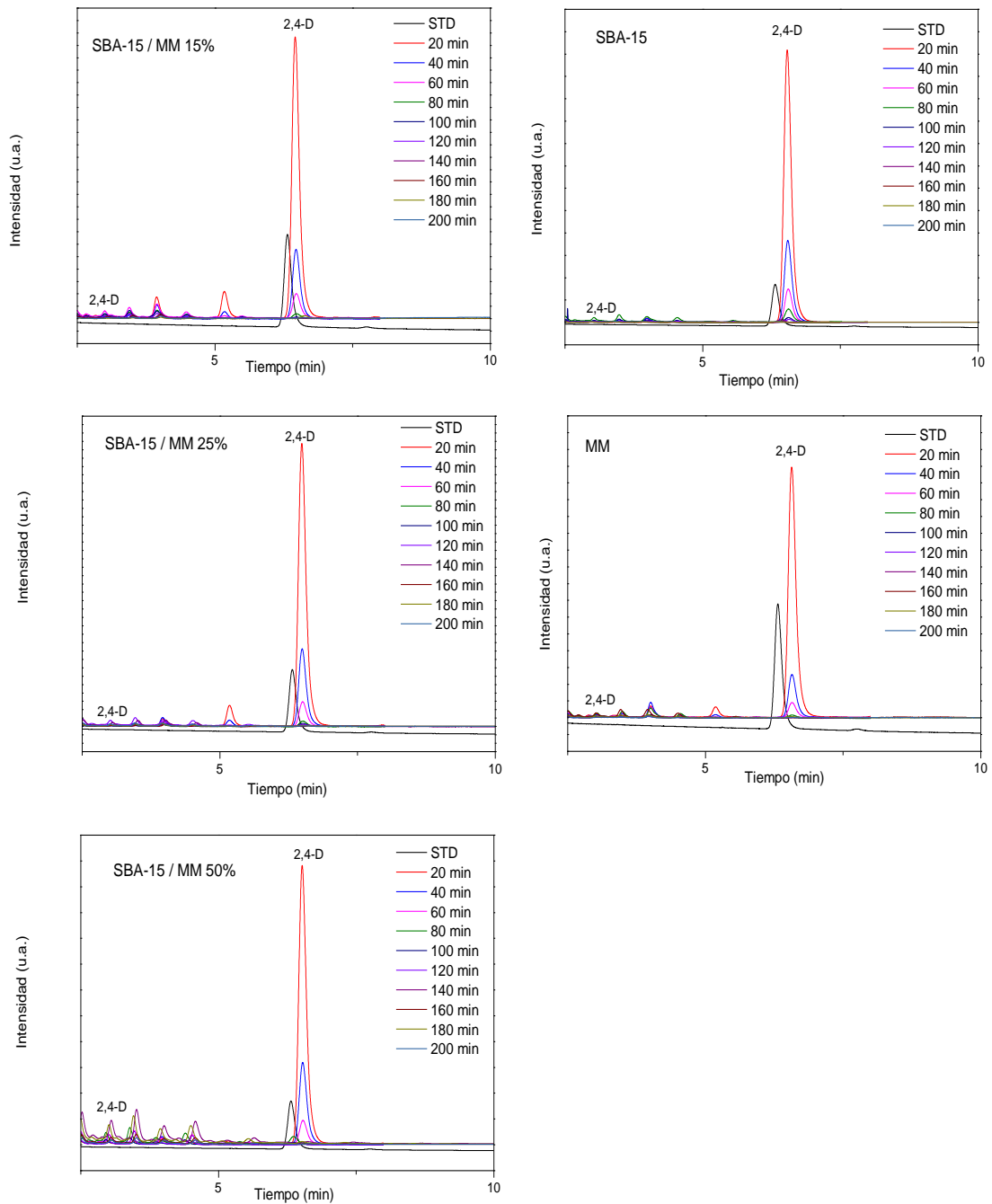


Figura 3.19. Cromatogramas de desorción de 2,4-D con metanol

3.5.1.2. Desorción con Cloruro de Calcio

La desorción de 2,4-D con CaCl_2 , Figura 3.20, fue más lenta en comparación con la desorción con metanol, ya que el número de ciclos de desorción aumentó. La mayor cantidad de microgramos desorbidos se observó durante los primeros 80 minutos del proceso. El SBA-15 desorbió la mayor cantidad de 2,4-D, 914.4 μg (61.5%) en 22 ciclos, seguido de los compósitos que desorben una mayor cantidad de 2,4-D a medida que aumenta la cantidad de MM. El compósito con 50% de MM desorbió 752.2 μg (42%), el compósito con 25% de MM 552.3 μg (38.7%) y el compósito con 15% de MM 383.9 μg (29.6%). Finalmente la MM desorbió 280.2 μg (21.8%) los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.10.

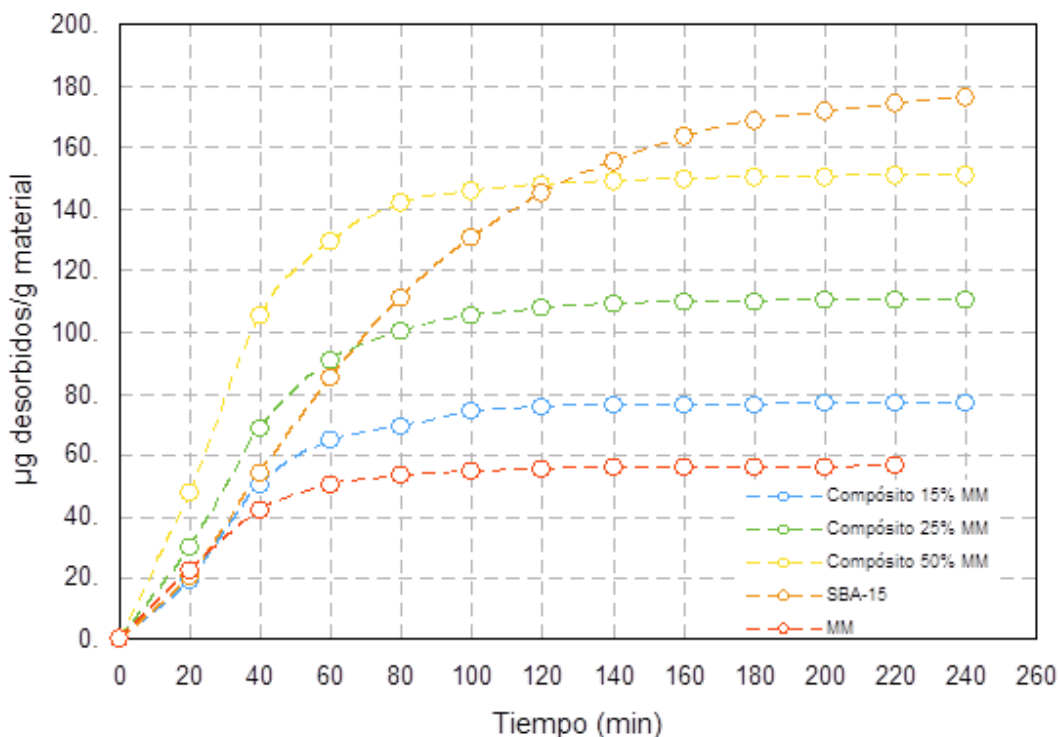


Figura 3.20. Curvas de desorción de 2,4-D con cloruro de calcio

Tabla 3.10. Desorción de 2,4-D con cloruro de calcio

Material	μg de 2,4-D adsorbido /g de material	μg de 2,4-D desorbidos /g de material	% Desorbido	Ciclos (20 min^{-1})
Compósito 15% MM	1295.9	383.9	29.6	12
Compósito 25% MM	1426.1	552.3	38.7	13
Compósito 50% MM	1790.2	752.2	42.0	13
SBA-15	1484.7	914.4	61.5	22
MM	1281.7	280.2	21.8	11

Al graficar el coeficiente de adsorción, Figura 3.21, se comprueba que el comportamiento del proceso adsorción-desorción mejora con el aumento de la cantidad de MM en los compósitos, con lo que se puede decir que el SBA-15 por si solo resulta un capto-liberador de 2,4-D, sin embargo la montmorillonita necesita al SBA-15 para mejorar su capacidad de capto-liberación. En casi todos los materiales se alcanza el equilibrio en los primeros 5 ciclos de desorción, excepto para el SBA-15 que se alcanza hasta en el ciclo 12.

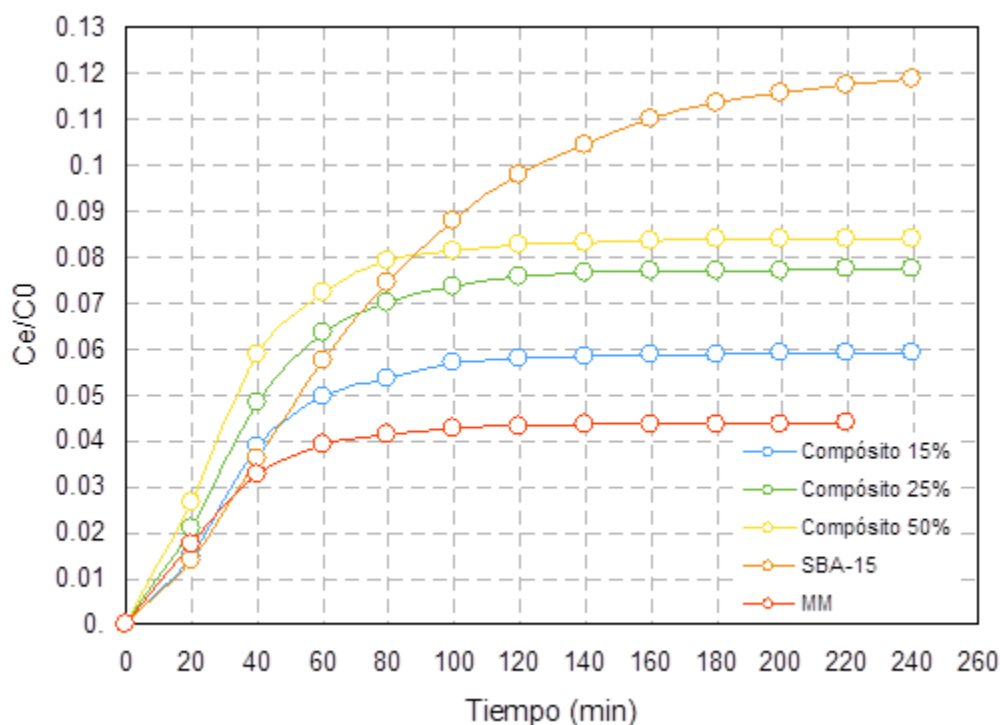


Figura 3.21. Coeficiente de adsorción de 2,4-D

En los cromatogramas de la Figura 3.22 se muestra que el ácido 2,4-diclorofenoxiacético no se degrada durante el proceso de la desorción con ninguno de los materiales, por lo que se puede concluir que tanto los materiales precursores, como los materiales compósitos pueden ser colocados directamente sobre el suelo de cultivo como un medio de transporte controlado de ácido 2,4-D.

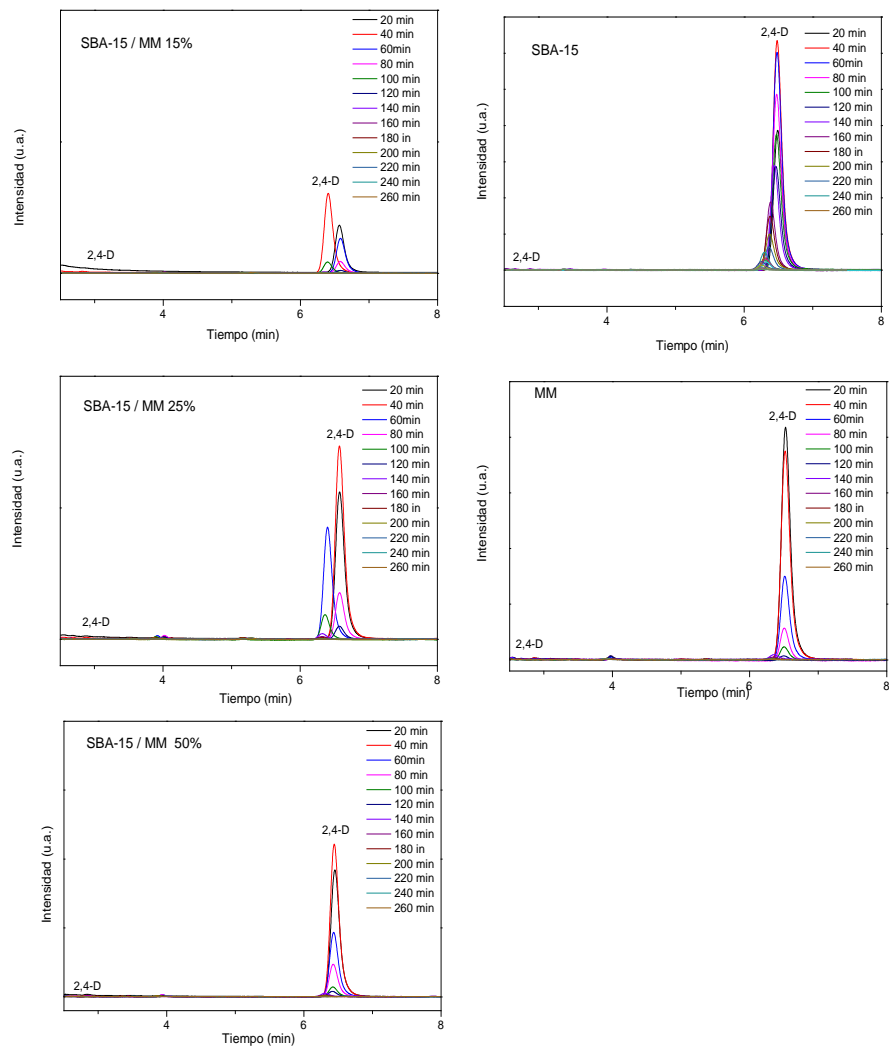


Figura 3.22. Cromatogramas de la desorción de 2,4-D con cloruro de calcio

3.5.2. Desorción de 2,4-D empleando agua como disolvente en su preparación.

Para realizar la desorción se tomaron ciclos de 20 minutos para realizar las extracciones y medir la cantidad de microgramos desorbidos en cada uno de estos ciclos mediante HPLC usando metanol y CaCl_2 (8mM) como extractantes.

3.5.2.1. Desorción con Metanol. En la Figura 3.23 se muestran las curvas del proceso de desorción de 2,4-D con metanol y se observa que el SBA-15 resulta ser mejor en el proceso de desorción, desorbiendo 77.3 μg (23.5%) seguido del compósito con 25% MM que desorbe 103.5 μg (44.5%), siendo muy similar con el compósito con 15% de MM que desorbe 102.1 μg (24%) y finalmente el compósito con 50% MM y la MM que desorbieron 77.3 μg (21.3%) y 129.5 μg (20%) respectivamente. No se tiene una relación directa entre los ciclos de desorción y la cantidad de arcilla en los compósitos, el proceso de desorción en los precursores se lleva a cabo en 13 ciclos, los compósitos en un número menor de ciclos (9,11 y 12 ciclos). Los resultados se muestran en la Tabla 3.11.

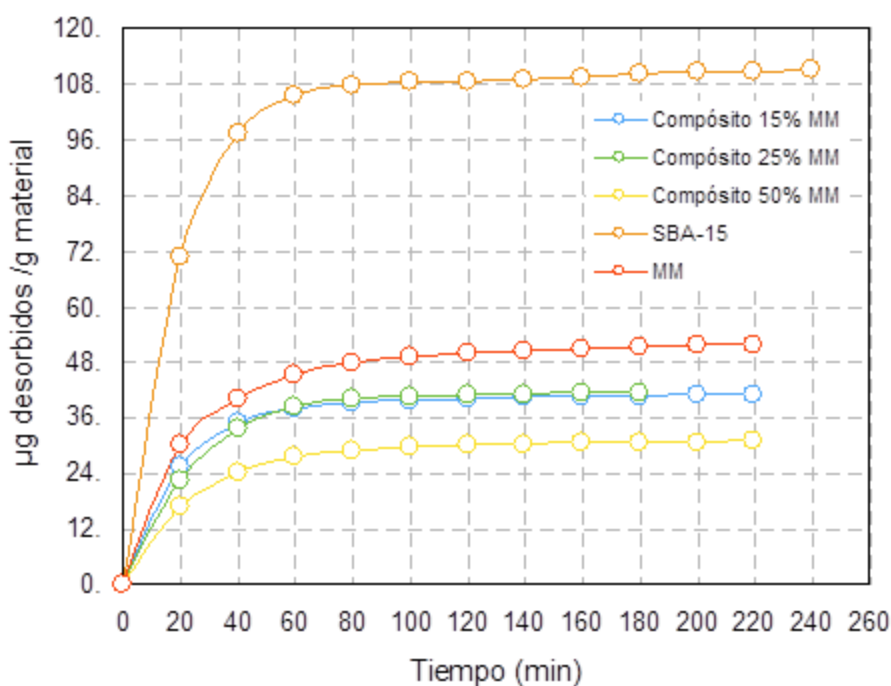


Figura 3.23. Desorción de 2,4-D con metanol

Tabla 3.11. Desorción de 2,4-D con metanol

Material	μg de 2,4-D adsorbido /g de material	μg de 2,4-D desorbidos /g de material	% Desorbido	Ciclos (20 min ⁻¹)
Compósito 15%	425.3	102.1	24.0	11
Compósito 25%	232.4	103.5	44.5	9
Compósito 50%	362.1	77.3	21.3	12
SBA-15	1177.8	277.0	23.5	13
MM	646.1	129.5	20.0	13

Al graficar el coeficiente de adsorción, Figura 3.24, se muestra que el comportamiento adsorción-desorción es muy similar para todos los materiales, por lo que se puede decir que a pesar de que los microgramos desorbidos son diferentes para cada material, el comportamiento adsorción-desorción de 2,4D es similar para todos ellos.

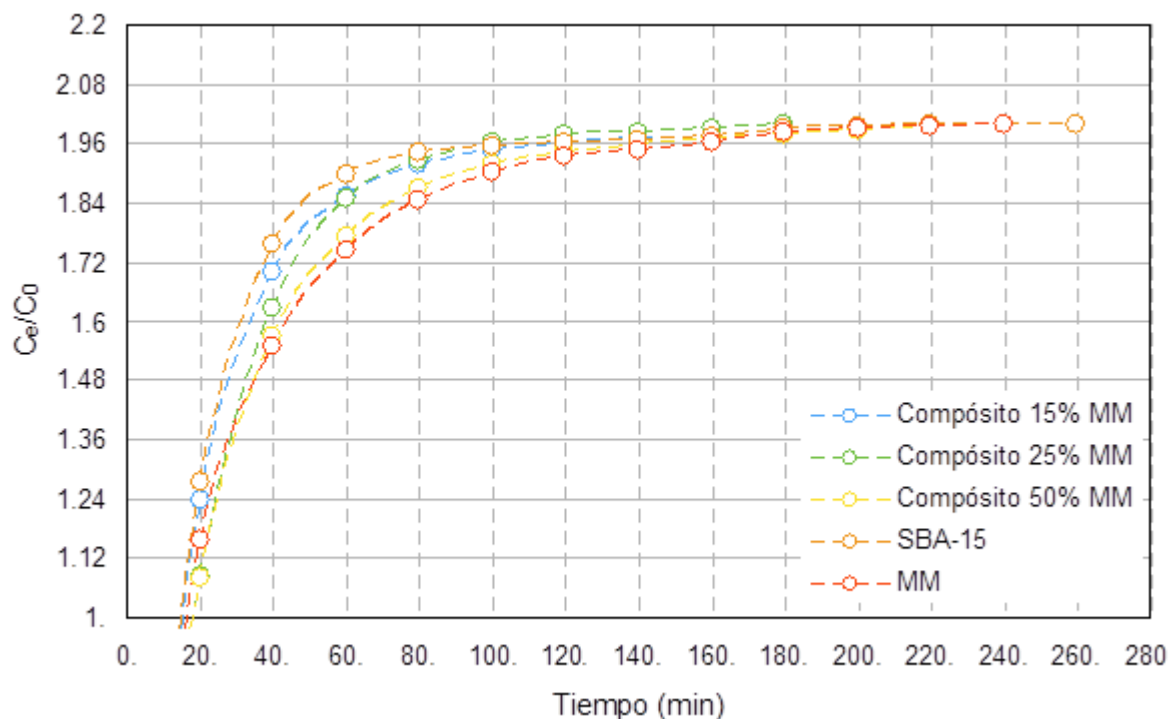


Figura 3.24. Coeficiente de adsorción de 2,4-D con metanol

En los cromatogramas de la Figura 3.25 muestran que al realizar las extracciones con metanol el 2,4-D se degrada, siendo en el compósito con 25% de MM el que muestra una

menor degradación y a tiempos mayores del proceso- Para los otros materiales, el 2,4-D se degrada en las primeras 2 horas del proceso de desorción.

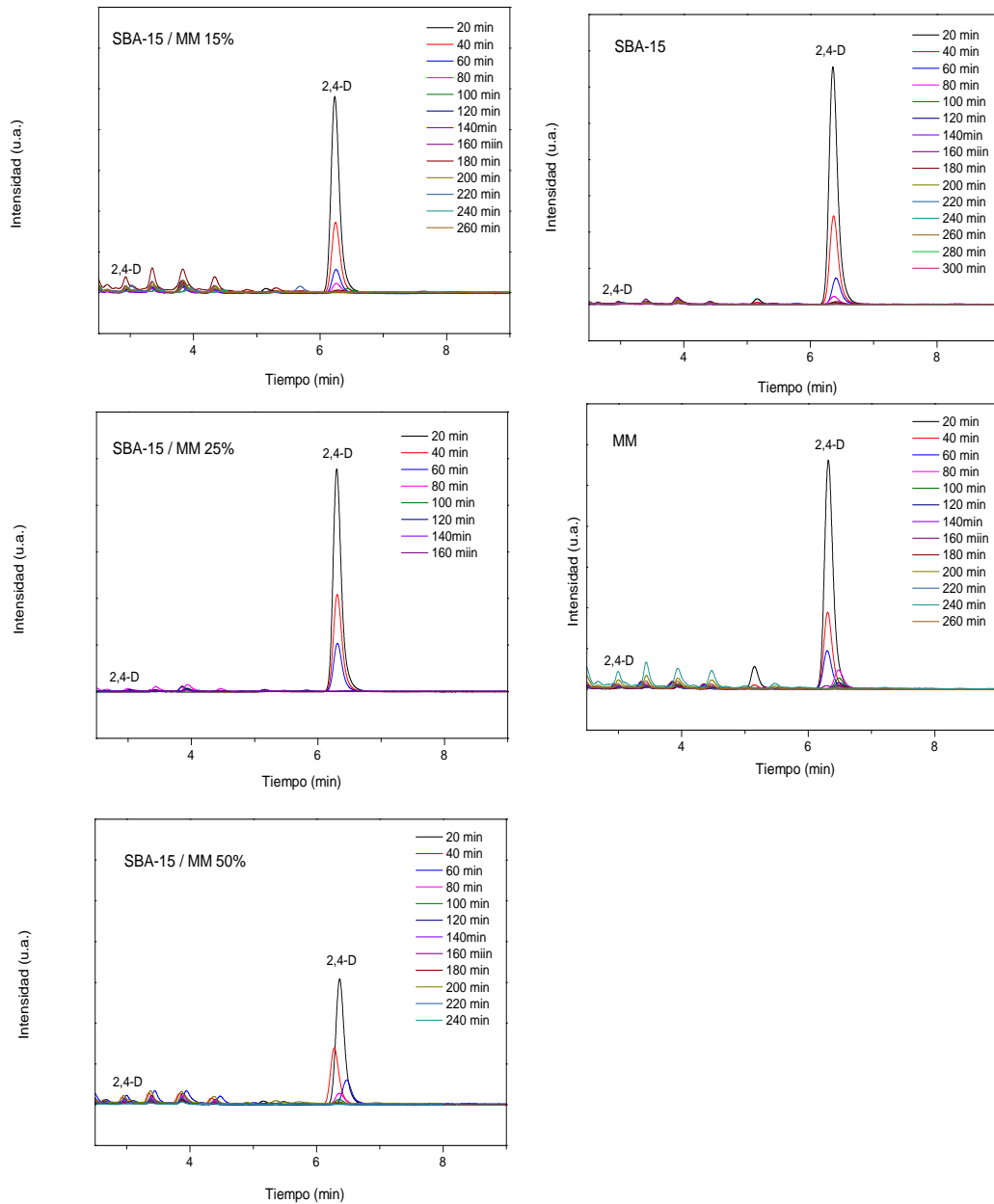


Figura 3.25. Cromatogramas de desorción de 2,4-D con metanol

3.5.2.2. Desorción con cloruro de calcio

Las curvas de desorción de 2,4-D con cloruro de calcio, mostrada en la Figura 3.26, muestran que el compósito con 15% de arcilla desorbe una mayor cantidad de 2,4-D, 241.5 μg , sin embargo el tiempo de desorción es muy rápido, llevándose a cabo en tan sólo 6 ciclos (120 min), al igual que el compósito con 50% de arcilla que desorbe 122 μg , el compósito con 25% de MM desorbe en 9 ciclos 115.3 μg , el proceso de desorción es por lo tanto más lento. Los precursores desorben una mayor cantidad de 2,4-D, 644.9 μg para el SBA-15 y 332.4 μg . Estos resultados se muestran en la Tabla 3.12.

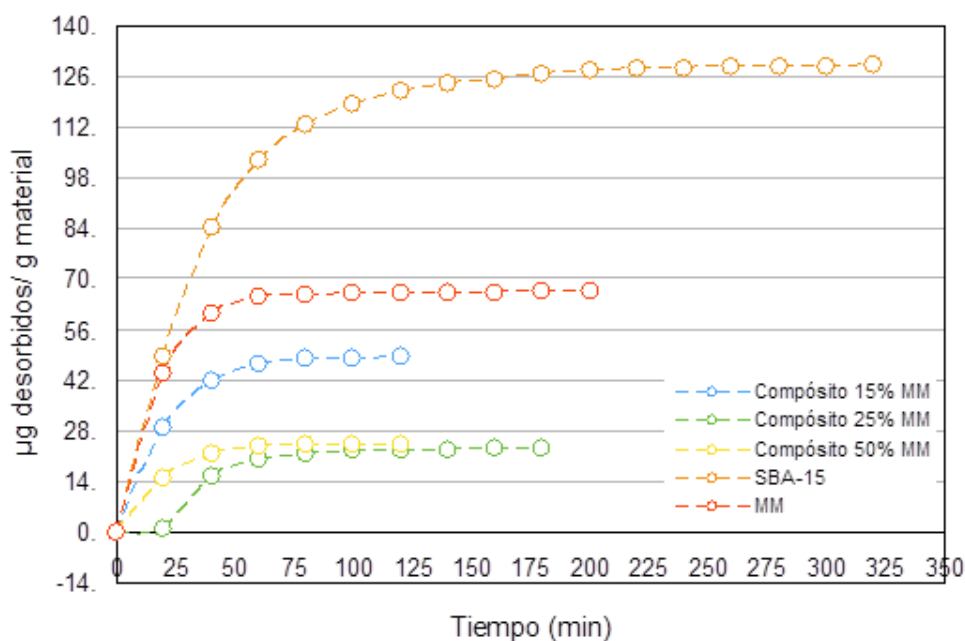


Figura 3.26. Curvas de desorción de 2,4-D con cloruro de calcio.

Tabla 3.12. Desorción de 2,4-D con cloruro de calcio.

Material	μg de 2,4-D adsorbido /g de material	μg de 2,4-D desorbidos /g de material	% Desorbido	Ciclos (20 min ⁻¹)
Compósito 15%	425.3	241.5	56.7	6
Compósito 25%	232.4	115.3	49.6	9
Compósito 50%	362.1	122.0	33.7	6
SBA-15	1177.8	644.9	54.7	16
MM	646.1	332.4	51.4	10

Al graficar el coeficiente de adsorción, Figura 3.27 se observa que el material que desorbe una mayor cantidad de 2,4-D es el compósito con 15% de arcilla, sin embargo se llega al equilibrio en solamente 6 ciclos. Para lograr que el material sea utilizado como un medio de transporte controlado de herbicida se requiere que la desorción sea lenta para asegurar un mayor tiempo de cuidado del cultivo. Es por esto que se evaluará el material compósito a partir de SBA-15, MM y alginato de calcio con un 25 % de arcilla, ya que el proceso de desorción se lleva a cabo en 9 ciclos.

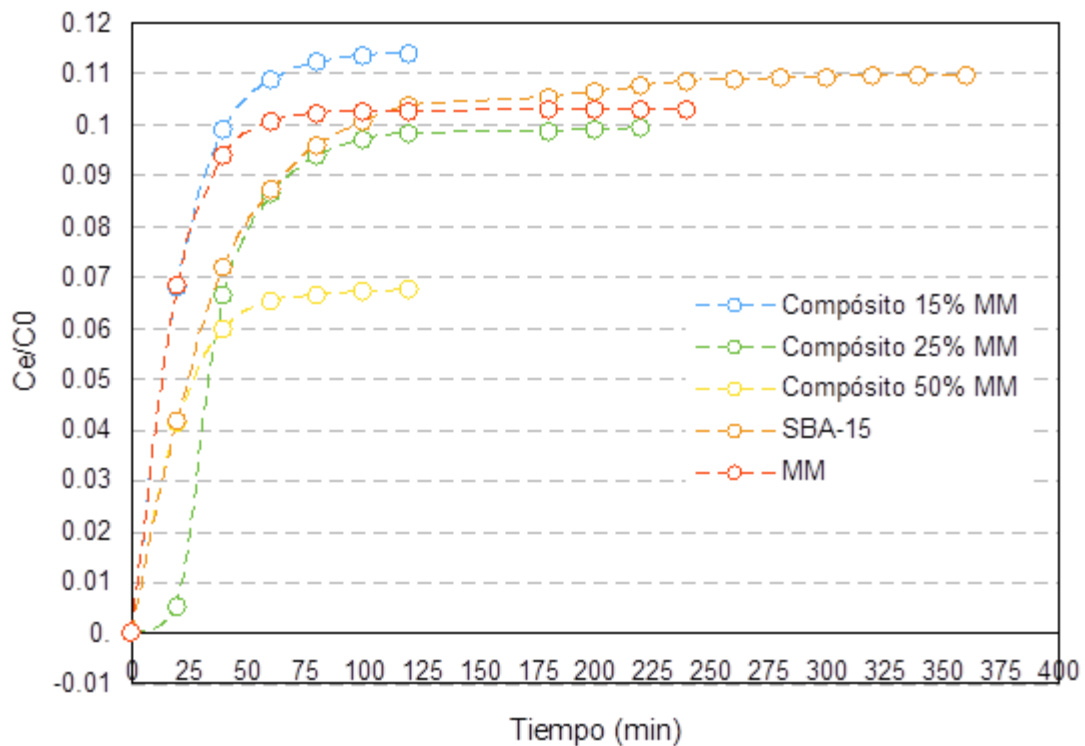


Figura 3.27. Coeficiente de adsorción de 2,4-D con cloruro de calcio

En los cromatogramas de la Figura 3.28 se observa que no existe degradación del 2,4-D durante el proceso de desorción para ninguno de los materiales, por lo que se concluye que podrían ser una buena alternativa como materiales de liberación controlada de 2,4-D.

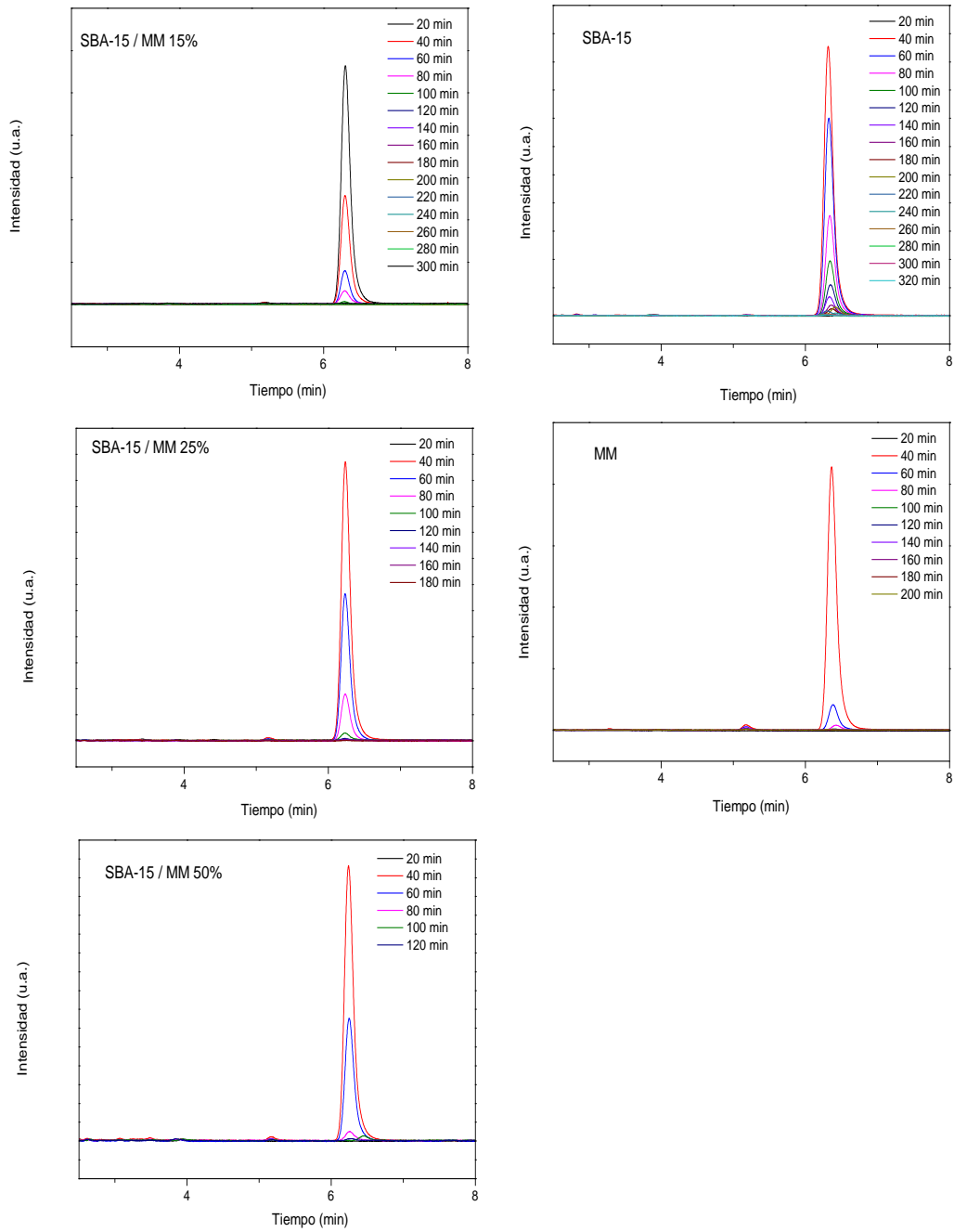


Figura 3.28. Cromatogramas de desorción de 2,4-D con cloruro de calcio

3.6. Adsorción- desorción de 2,4-D del compósito SBA-15/MM 25%Alg (pellets).

La adsorción de este compósito se realizó en dos partes, primero se adsorbió en el compósito el 11.6% de la solución del 2,4-D de 20 ppm. En la segunda etapa, se encapsuló el 89.4% restante con ayuda del alginato de calcio. Para esto se pesaron 0.2 g del compósito y se adicionaron 20 mL de solución de 2,4-D de 20 ppm, transcurrido los 20 minutos de contacto se adicionaron 0.1g de alginato de sodio y se encapsulo con cloruro de calcio, obteniendo así el compósito SBA-15/MM25/Alg.

La desorción se realizó en solución acuosa con metanol y con cloruro de calcio. En la cinética de desorción mostrada en la Figura 3.29 se observa que en la desorción con metanol la mayor cantidad de 2,4-D se obtiene en las primera dos horas, la cantidad total desorbida son 46.2 μg (11.5%) en 21 ciclos sin embargo es una cantidad mayor que lo que adsorbe el polvo, por lo que se concluye que se desorbe el 2,4-D que está dentro de la red polimérica del alginato de calcio y posteriormente se desorbe el herbicida adsorbido en el compósito. La desorción con cloruro de calcio es más rápida que con metanol, realizándose en 11 ciclos. Se logra desorber una cantidad menor de 2,4-D que la desorbida con metanol llegando a tan solo 20.7 μg , es decir, el 5.18%.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Desorción de 2,4-D en pellets

Material	Extractante	μg de atrazina adsorbidos por material (11.62%)	μg de atrazina adsorbidos totales (100%)	μg de atrazina desorbidos con MeOH/g material	% desorbido	Ciclos (min^{-1})
Compósito 25% MM	Metanol	2.905	400	46.2	11.5	21
	Cloruro de Calcio	2.905	400	20.7	5.2	11

En la cinética de adsorción mostrada en la Figura 3.29 se observa que la mayor cantidad de 2,4-D desorbida se da en la primero hora del proceso de desorción.

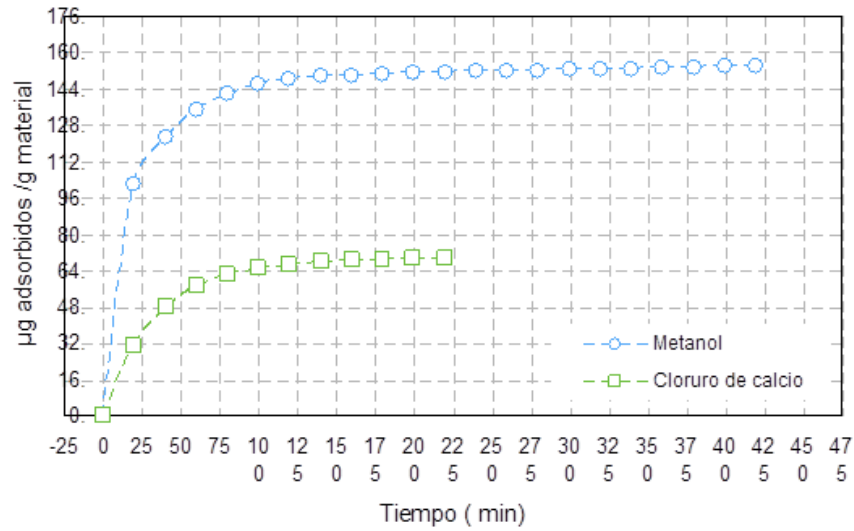


Figura 3.29. Desorción de 2,4-D con metanol

En la Figura 3.30 se muestra el coeficiente de adsorción del 2,4-D, mostrando que la capto-liberación de 2,4-D no ES buena ya que se libera una baja cantidad de herbicida comparada con la cantidad adsorbida.

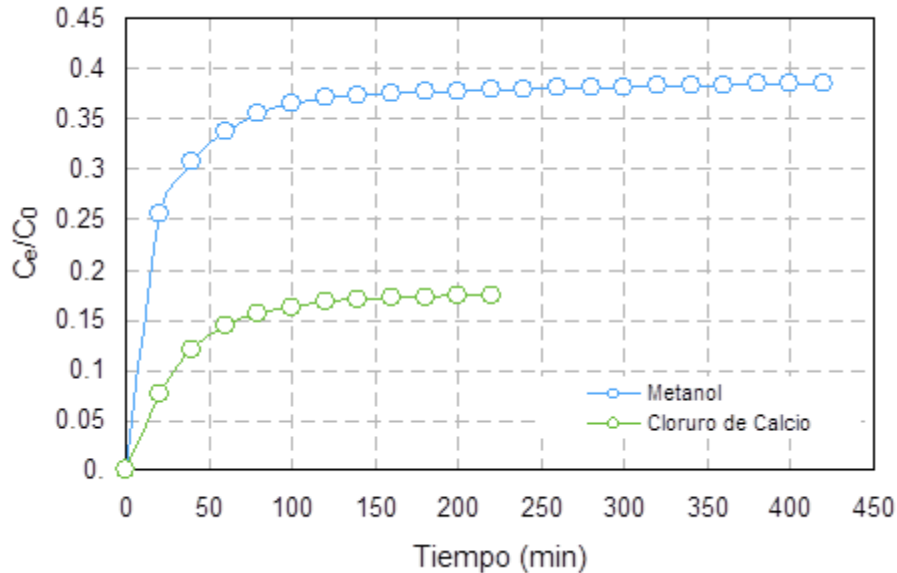


Figura 3.30. Coeficiente de adsorción de 2,4-D

En la Figura 3.31A se muestran los cromatogramas de la desorción de 2,4-D con metanol, en donde se observa que la mayor cantidad de 2,4-D desorbida se da en el primer ciclo de desorción, es decir, a los 20 minutos de contacto. Por otra parte, el 2,4-D no se degrada durante el proceso de desorción. En la Figura 3.31B se muestran los cromatogramas obtenidos en el proceso de desorción del 2,4-D, en los cuales se observa que no existe la presencia de picos relacionados con la degradación del ácido 2,4-D, por lo que se concluye que los compósitos a partir de SBA-15, MM y alginato de calcio con una relación en peso del 25% de arcilla pueden ser materiales de liberación controlada del herbicida así como almacenadores ya que no se degrada dentro del material después de aproximadamente dos meses de contacto entre el 2,4-D y el compósito.

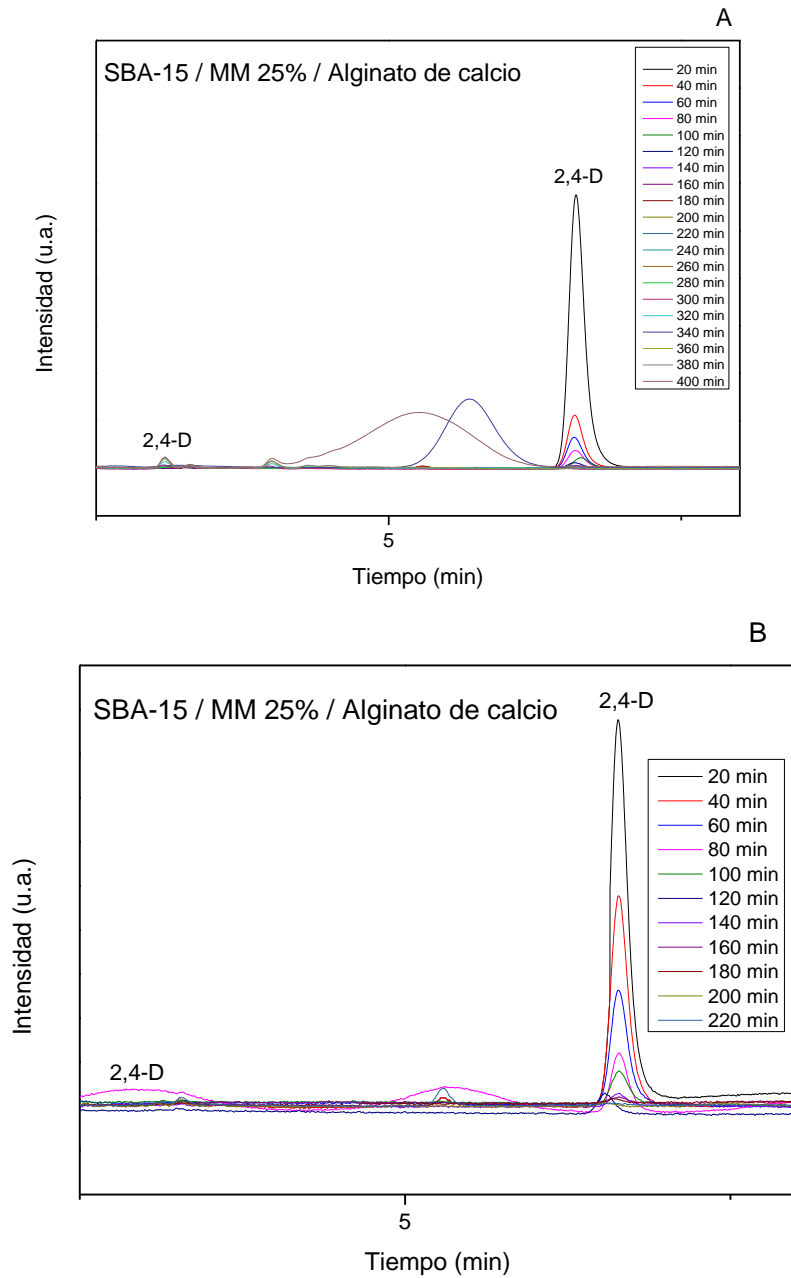


Figura 3.31. Cromatogramas del proceso de desorción de 2,4-D A) con metanol, B) con cloruro de calcio

Conclusiones

Este trabajo de tesis tuvo la finalidad de sintetizar materiales compósitos para su aplicación como capto-liberadores de dos herbicidas: la atrazina y el 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). A continuación se enlistan las principales conclusiones obtenidas.

Se lograron sintetizar los materiales compósitos a partir de SBA-15 y montmorillonita por el método de mezcla mecánica, para posteriormente ser encapsulados con alginato de calcio. Se obtuvieron los compósitos con una composición nominal de 15%, 25% y 50% en peso la montmorillonita K10.

Los difractogramas de rayos X de los compósitos mostraron picos asociados con aquellos observados en el SBA-15, se observaron además picos de difracción de baja intensidad relacionados con la montmorillonita y con sus impurezas (cuarzo y cristobalita). Asimismo, los compósitos presentaron vibraciones de IR de grupos funcionales características de sus precursores.

En las micrografías obtenidas por MEB se observó que los compósitos presentaron características morfológicas similares al SBA-15. Así mismo se observó la presencia de partículas de montmorillonita localizadas de manera dispersa en el compósito.

El área superficial específica obtenida por el método BET de los compósitos fue inferior a la del SBA-15 (845 m²/g), disminuyendo al aumentar la cantidad de montmorillonita presente en el compósito. Para el compósito con 15% de MM fue de 521 m²/g, para el compósito con 25% MM fue de 446 m²/g y para el compósito con 50% MM fue de 444 m²/g

Los compósitos obtenidos a partir de SBA-15 y montmorillonita resultan ser útiles para la capto-liberación de atrazina y ácido 2,4-diclorofenoxiacético, mostrando un mejor desempeño el compósito con 25% en peso de montmorillonita.

De los materiales sintetizados en el trabajo de tesis, el compósito preparado a partir de SBA-15 y 25% en peso de MM y encapsulado con alginato de calcio resultó ser la mejor alternativa como material de liberación controlada de atrazina y 2,4-D, debido a que desorben una cantidad considerable de los herbicida sin degradarlos en varios meses.

La conclusión sobre la desorción con cloruro de calcio, por lo tanto, el material que presenta mejores características para ser utilizado como herbicida de lenta liberación en función de esta característica es xxx

El diseño de materiales de lenta liberación de agroquímicos es un campo poco explotado y con resultados poco favorables debido a los altos costos de fabricación, aplicación, entre otros. Considerando esto y los resultados obtenidos en la tesis, podemos concluir que los compósitos a partir de SBA-15 y montmorillonita encapsulados con alginato de calcio ofrece excelente alternativa para un mejor y más responsable manejo de agroquímicos

Anexos

Anexo 1. Tiempo y concentración de equilibrio de adsorción de atrazina

Material	Tiempo de	μg
Compósito 15% MM	10	264.060
	20	439.250
	30	226.035
	60	281.035
	300	220.610
	1440	376.143
Compósito 25% MM	10	280.265
	20	444.257
	30	242.428
	60	290.975
	300	275.015
	1440	297.447
Compósito 50% MM	10	267.846
	20	204.507
	30	445.083
	60	219.175
	300	280.799
	1440	204.151
SBA-15	10	1210.911
	20	1010.373
	30	951.642
	60	958.346
	300	900.621
	1440	899.422
MM	10	474.607
	20	349.091
	30	277.890
	60	322.429
	300	293.966
	1440	290.866

Anexo 2. Tiempo y concentración de equilibrio de adsorción de 2,4-D

Material	Tiempo (min)	μg de 2,4-D adsorbido/g de material
Compósito 15% MM	10	1290.920
	20	350.309
	30	32.989
	60	3.253
	120	0
	160	76.693
	300	79.673
	360	85.208
	1440	514.176
Compósito 25% MM	10	1421.110
	20	347.147
	30	125.813
	60	77.593
	120	30.457
	160	1349.787
	300	117.401
	360	616.7629
	1440	579.861
Compósito 50% MM	10	1785.256
	20	403.246
	30	123.519
	60	1159.349
	120	214.791
	160	148.0196
	300	164.793
	360	217.635
	1440	709.902
SBA-15	10	1484.791
	20	674.797
	30	392.635
	60	367.104
	120	324.407
	160	368.459
	300	656.053

	360	321.663
	1440	700.8444
MM	10	1281.714
	20	1076.929
	30	286.0481
	60	135.941
	120	521.287
	160	544.927
	300	595.342
	360	166.404
	1440	540.096

Referencias

- Arias, S., Moya M. y Souza Casadinho J. 2006. Estructura Agraria y cultivos. PP. 10 - 15 Revista Enlace. Nº 73. Santiago de Chile.
- Abdelhafid,R. S. Houot and E. Barriuso. 2000. How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behaviour in soils. *Biol Fertil Soils* 30:333–340.
- Anon (1999). Occupational Safety And Health Guideline For 2,4-D (Dichlorophenoxyacetic Acid) Health Guidelines – 2,4-D; Occupational Safety And Health Administration(OSHA), US Department of Labor. http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/2_4ddichlorophenoxyaceticacid/recognition.html.
- AstolfiL E., Dobrovolski A., Gilbert B, Grant D., Hutzinger O., Khanna R., Kimbrough R., Lindsay D., Madati P. 1984. Environmental Health Criteria 29, 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D), INCHEM, International Programme On Chemical Safety(IPCS-a joint venture of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization),WHO
- ATSDR. 2001a. Guidance manual for the assessment of joint toxic action of chemical mixtures. Draft for public comment. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. <http://www.atsdr.cdc.gov/iphome.html>.
- Azevedo A.S., Kanwar R.S., Pereira L.S. 2000. Atrazine transport in irrigated heavy- and coarse-textured soils, Part I: Field Studies. *J. agric. Engng Res.*, 76, 165-174.
- Badui S. 1993. *Química de los Alimentos*. Pearson Educación. 3ra Edición: México D.F.
- Bejarano, G.F., Harikrishan, V. R. y Usha S. 2007. *2,4-D, Respuestas a preguntas frecuentes. Razones para su prohibición mundial*. 1ra edición, RAPAM México.
- Bester K. 2007. *Personal care Compounds in the Environment*. Ed. Wiley VCH, Alemania.
- Brinker C J, Brow R K, Tallant D R y Kirkpatrick R J. 1990. Surface structure and chemistry of high surface area silica gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 120 (1-3):26-33.
- Buchwalter D., Jenkins J., Kerkvliet N., Thompson P. (compiled;1996: Updated by W. Trevathan 2002) 2,4-D, Pesticide Fact Sheet: Forestry Use, Extension Service ,Department of Agricultural Chemistry, Environmental Toxicology & Chemistry

Program, Oregon State University and National Institute of Environmental Health Services, Environmental Health Sciences Center, Community Outreach Program, Oregon State University

- Campbell M, Farrel, S. (2004). *Bioquímica*". Thomson. 4ta Edición. México, D.F.
- Carretero M I. 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science* 21 (3-4):155-163.
- Choy J-H, Choi S-J, Oh J-M y Park T. 2007. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science* 36 (1-3):122-132.
- Comisión Nacional Del Agua. 2003. Comisión Nacional del Agua. El uso de aguas residuales en la agricultura de riego. Subgerencia de Ingeniería, Riego y Drenaje. México.
- Comisión Nacional Del Agua. 1995. Programa de Saneamiento de la cuenca de México Informe Ejecutivo. México. D.F
- Environmental Protection Agency 1983. Guidance for the Reregistration of Pesticide Products Containing Atrazine as the Active Ingredient, Washington.
- Environmental Protection Agency. 2003. "Decision Documento for Atrazine". United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. USA. p 285.
- Fernández M., González E., Villafranca M. y Flores F. 2001. Mobility of Atrazine from Alginate-Bentonite Controlled Release Formulations in Layered Soil. *Chemosphere* 43. 347-353.
- Flodstrom K y Alfredsson V. 2003. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials* 59 (2-3):167-176.
- Fuentes C., Lozano A., Guerrero J., Pérez L., Olarte I. y Acevedo B. Comportamiento y destino ambiental de la Atrazina en el suelo: Detección por HPLC y 14c de las concentraciones ambientales bajo condiciones controladas y de campo en Saldaña – Tolima. *Agron. Col.*, 21 (2003) 29-48.
- Gandhi, Renu; Snedeker, M. (Marzo, 1998) *Pesticides and breast cancer risk: an evaluation of 2,4-D*. Program on breast cancer and environmental risk factors, Cornell University College of Veterinary Medicine. Consultado en http://envirocancer.cornell.edu/FactSheet/Pesticide/FS14.2_4-D.cfm

- Gold, A.J., Morton, T.G., Sullivan, W.M., McClory, J., 1988. *Leaching of 2,4-D and dicamba from home lawns*. *Water Air and Soil Pollution* 37, 121e129.
- Graymore, M., Stagnitti, F. and Allinson, G. 2001. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environ. Int.* 26: 483–495
- Greenpeace International. 2011. “Herbicide tolerance and GM crops. Why the world should be Ready to Round Up glyphosate”.
- Grubbs R B. 2005. Hybrid metal-polymer composites from functional block copolymers. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* 43 (19):4323-4336.
- IFEN, 2004. *Pesticides in water. Sixth Annual Report 2002 data, no. 42*. Institut Francais de l’Environnement, Paris, pp33
- Inagaki S, Fukushima Y, et al. (1993). Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Chemical Communications* (8) p. 680-682.
- Koplogge T y Duong V. 2005. A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oil to produce biofuels. *Environmental Geology* 47:976-981.
- Liu K, Li Y, Xu F, Zuo Y, Zhang L, Wang H y Liao J. 2009. Graphite/poly (vinyl alcohol) hydrogel composite as porous ringy skirt for artificial cornea. *Materials Science and Engineering: C* 29 (1):261-266.
- Li L, Liu L, Ge Y, Xu R, Rocha J y Klinowski J. 1993. Structural studies of pillared saponite. *Journal of Physical Chemistry* 40:10389–10393.
- Lerch R.N., Sadler E.J., Sudduth K.A., Baffaut C., Kitchen N.R. 2011. Herbicide transport in Goodwater Creek experimental watershed: I. Long-term research on atrazine. *Journal of the American Water Resources Association*, Vol. 47, Núm. 2, p. 209-223.
- Loos R. y Niessner R. 1999 Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylatedchloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry and capillary electrophoresis–ultraviolet detection. *J. Chrom.* 835. 217–229.
- Mangonon P L. 2001. *Ciencia de materiales: Selección y diseño*. Editado por P. Education. México.

- Min G, Wang S., Zhu H, Fang G y Yan Zhang. 2008. Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents for determination of atrazine and its principal metabolites in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Sci. Env.* 396 (2008) 79–85.
- Mudhoo, A. and V. K. Garg. 2011. Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. *Pedosphere* 21(1): 11–25.
- Newalkar B, Komarneni S y Katsuki H. 2000. Rapid Synthesis Of mesoporous SBA-15 Molecular Sieve by a microwave-Hydrothermal Process. *Chemical Communications*: 2389-2390.
- Nivia, E. Efectos del Herbicida 2, 4D. 1997. Extraído de http://www.oocities.org/rap_al/Efectos24D.htm.
- OECD, 2002. Environmental Performance Reviews: New Zealand. OECD, Paris, France. <http://www.oecd.org/dataoecd/53/12/2958351.pdf>
- Otal E, Angelomé P, Soler-Illia A. 2006. Functionalised Mesoporous Hybrid Thin Films as Selective Membranes . *Advanced Materials*, 18, 934-938.
- Pashkova V, Wloch E, Mikolajczyk A, Laniecki M, Sulokowski B y Derewinski M. 2009. Composite SBA-15/MFI Type Materials: Preparation, Characterization and Catalytic Performance. *Catalysis Letter* 128:64-71.
- Podsiadlo P, Shim B S y Kotov N A. 2009. Polymer/clay and polymer/carbon nanotube hybrid organic-inorganic multilayered composites made by sequential layering of nanometer scale films. *Coordination Chemistry Reviews* 253 (23-24):2835-2851.
- Rivera J, Fetter G, Baños L, Guzmán J y Bosch P. 2009. New Hydroxiapatite-Hydrotalcite Composites I. synthesis. *Journal of porous material* 16:401-408.
- Rodríguez-Albelo L M, Ruiz-Salvador A R, Lewis D W, Gomez A, Mialane P, Marrot J, Dolbecq A, Sampieri A y Mellot-Draznieks C. 2010. Zeolitic polyoxometalates metal organic frameworks (Z-POMOF) with imidazole ligands and epsilon-Keggin ions as building blocks; computational evaluation of hypothetical polymorphs and a synthesis approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (30):8632-8639.
- Salazar-López N. & Aldana-Madrid M., 2011. Herbicida glifosato: Usos, toxicidad y regulación. *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Universidad de Sonora*. Vol. XIII, No. 2, 23-28.

- Sampieri, A., Fetter, G., Villafuerte C. M. E., Tejeda C. A., & Bosch, P. (2011). Twofold role of calcined hydrotalcites in the degradation of methyl parathion pesticide. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 99-103. DOI: 10.3762/bjnano.2.11
- Schwab A., Splichal P. Banks M. 2004. Persistence of Atrazine and Alachlor in groundwater aquifers and soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 171 (2006) 203–235.
- Shi J, Hua Z y Zhang L. Nanocomposites from ordered mesoporous materials. *Journal of Materials Chemistry* 14 (5):795-806.
- Schüth F y Schmidt W. 2002. Microporous and mesoporous materials. *Advanced Materials* 14 (9):629-638.
- Seckler, D., Amarasinghe, U., Molden, D., Silva, R. & Barker, R. 1998. *World Water Demand and Supply in XXI century: Scenarios and Issues*, Report No 19, IWMI, Colombo, Sri Lanka, 141 pp.
- Sujata M., Varsha S. Patil, S. Mayadevi. 2011. Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis, characterization and application studies *Chemical Engineering and Process Development Division*, India.
- Vaccari A. 1999. Clays and Catalysis: A Promising Future. *Applied Clay Science* 14:161-198.
- Wehtje G., Mielke L., Leavitt J., y Schepers J. Leaching of Atrazine in the Root Zone of an Alluvial Soil in Nebraska. *J. Environ. Quality*, vol. 13.
- Zayed SM, Farghaly M, Taha H. 2002 Mineralization of ¹⁴C-ring labelled 2,4-D in Egyptian soils under aerobic and anaerobic conditions. *National Research Center, Dokki, Cairo, Egypt. Biomed Environ Sci. Dec;15(4):306-14. PMID: 12642987 [PubMed - indexed for MEDLINE]*
- Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M., & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 5(2), 385-395.
- Zhao D, Peidong Y, Qisheng H, Bradley F C y Galen D S. 1998. Topological construction of mesoporous materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 3 (1):111-121.