BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL

"SORCIÓN DEL HERBICIDA 2,4-D EN COMPÓSITOS DE SBA-15, ARCILLA MONTMORILLONITA K10 Y ALGINATO DE CALCIO"

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIATURA EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA
MARIANA LIZETH RIVERA TÉLLEZ

ASESOR DE TESIS
DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA

CO-ASESOR DE TESIS
DR. JOSÉ ÁNGEL RIVERA ORTEGA

PUEBLA, PUE; A SEPTIEMBRE DE 2015

BUAP

Oficio No. FIQ/AC/277/2015
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. MARIANA LIZETH RIVERA TÉLLEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo titulo es el siguiente:

"SORCIÓN DEL HERBICIDA 2,4-D EN COMPÓSITOS DE SBA-15, ARCILLA MONTMORILLONITA K10 Y ALGINATO DE CALCIO"

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1 **ANTECEDENTES**
CAPÍTULO 2 **METODOLOGÍA**
CAPÍTULO 3 **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Álvaro Sampieri Croda
Co-Director de Tesis: Dr. José Ángel Rivera Ortega

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO**.

A T E N T A M E N T E
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z., 10 de marzo del 2015

M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA ACADÉMICA
1578

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Álvaro Sampieri Croda
Co-Director de Tesis: Dr. José Ángel Rivera Ortega
Minutario Facultad de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería Química
Av. San Claudio s/N, Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

ASUNTO:
AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

C.P. José Juan Morales Rodríguez
Director de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Ambiental

MARIANA LIZETH RIVERA TÉLLEZ

Quién presenta como tema de tesis:

SORCIÓN DEL HERBICIDA 2,4-D EN COMPÓSITOS DE SBA-15, ARCILLA MONTMORILLONITA K10 Y ALGINATO DE CALCIO.

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE
"Pensar Bien, para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z., a 31 de agosto de 2015

Director de Tesis
Dr. Álvaro Sampieri Croda

"…The credit belongs to the man who is actually in the arena, whose face is marred by dust and sweat and blood; who strives valiantly; who errs, who comes short again and again, because there is no effort without error and shortcoming…"

-Theodore Roosevelt

A mi mamá

Con amor y gratitud infinitos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN **1**

INTRODUCCIÓN **2**

OBJETIVOS **4**

- OBJETIVO GENERAL 4
- OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES **5**

1.1 CONTAMINACIÓN DE SUELOS 6

1.2 PANORAMA GENERAL DE LOS HERBICIDAS EN MÉXICO 8

1.3 HERBICIDAS 9

1.3.1 FORMULACIONES DE HERBICIDAS 10

1.3.2 2,4-D (ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO) 11

1.4 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN 13

1.5 COMPÓSITOS 14

1.5.1 MATERIALES MESOPOROSOS 14

1.5.2 ARCILLAS 16

1.5.3 ALGINATO DE CALCIO 18

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA **20**

2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPÓSITOS 21

2.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15 21

2.1.2 ELABORACIÓN *EX SITU* DE COMPÓSITO AL 25% EN PESO DE MONTMORILLONITA 22

2.1.3 SÍNTESIS *IN SITU* DEL COMPÓSITO SBA-15 CON 25% EN PESO DE MONTMORILLONITA 23

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES 23

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS 24

2.2.2 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO 24

2.2.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 25
2.2.4 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO 26
2.3 ADSORCIÓN DEL 2, 4-D 26
2.3.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL HERBICIDA 2,4-D 26
2.3.2 PRUEBAS DE ADSORCIÓN 27
2.3.3 DESORCIÓN DEL 2,4-D 28
2.3.4 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DEL 2,4-D EN LOS COMPÓSITOS Y MATERIALES PRECURSORES POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS 30
2.3.5 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE 2,4-D EN LOS COMPÓSITOS Y PRECURSORES 33
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 34
3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES 35
3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) 35
3.1.2 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO 39
3.1.3 FISISORCIÓN DE N_2 40
3.1.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 43
3.2 ANÁLISIS DE ADSORCIÓN DEL 2, 4-D EN LOS MATERIALES 51
3.3 ANÁLISIS DE DESORCIÓN DEL 2, 4-D EN LOS MATERIALES 54
CONCLUSIONES 60
PERSPECTIVAS 62
BIBLIOGRAFÍA 63
ANEXOS 68
A.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 68
A.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X 68
A.1.2 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO 68
A.1.3 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO 69
A.1.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 69
A.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA MONTMORILLONITA K10 71
A.3 ADSORCIÓN DEL 2, 4-D EN LOS MATERIALES 72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Superficie agrícola con aplicación de herbicidas para el manejo de cultivos por entidad federativa. 2007. INEGI. VIII Censo Agrícola, Ganadero y Forestal 2007. 8
Figura 1.2 Estructura del 2,4-D..... 11
Figura 1.3 Estructura hexagonal del SBA-15..... 15
Figura 1.4 Representación estructural de la montmorillonita 17
Figura 2.1 Proceso de síntesis del SBA-15..... 21
Figura 2.2 Proceso de elaboración del compósito *Ex Situ* "SBA/K10-1" 22
Figura 2.3 Proceso de síntesis del compósito *in situ* "SBA/K10-2" 23
Figura 2.4 Equipo Bruker D8 Discover 24
Figura 2.5 Equipo Micromeritics ASAP 2020. 25
Figura 2.6 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM-6610LV. 25
Figura 2.7. Espectrofotómetro Excalibur FTS 3000. 26
Figura 2.8 2, 4-D marca Flukar. 27
Figura 2.9 Solución de 2, 4-D a 10 ppm. 27
Figura 2.10 Agitador orbital AGO 31-31. 27
Figura 2.11 Alginato de sodio..... 28
Figura 2.12 Pellets que contienen montmorillonita con 2.4-D. 28
Figura 2.13 Pellets del compósito SBA/K10-2 29
Figura 2.14 A) Pellets recién formados de 3 mm. de diámetro; B) Pellets secos de 1 mm. de diámetro..... 29
Figura 2.15 Tubos en agitación constante. 30
Figura 2.16 Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 20. 30
Figura 2.17 Curva de calibración de la solución de 2,4-D. 31
Figura 2.18 Celdas de cuarzo utilizadas para el análisis UV-Visible. 32
Figura 3.1 Difractogramas de Rayos X del SBA-15 A) Ángulos pequeños; B) Ángulos grandes 35
Figura 3.2 Difractograma de rayos X de la montmorillonita K10 sin calcinar. 36
Figura 3.3 Difractograma de rayos X de la montmorillonita K10 calcinada. 37
Figura 3.4 Difractogramas de rayos X de los compósitos SBA/K10-1 y SBA/K10-2 A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes. 38
Figura 3.5 Espectros de infrarrojo de los compósitos y sus precursores 39
Figura 3.6 Isotermas de adsorción y desorción para los materiales precursores y los compósitos..... 40
Figura 3.7 Diámetros de poro de los materiales precursores y los compósitos. 41
Figura 3.8 Micrografías electrónicas de barrido del SBA-15. 43

Figura 3.9 Espectro de EDX del SBA-15. 44
Figura 3.10 Micrografías electrónicas de barrido de la montmorillonita K10. 45
Figura 3.11 Espectro de EDX de la montmorillonita K10. 45
Figura 3.12 Micrografías electrónicas de barrido del compósito SBA/K10-1. 47
Figura 3.13 Espectro de EDX del compósito SBA/ K10-1. 47
Figura 3.14 Micrografías electrónicas de barrido del compósito SBA/K10-2. 49
Figura 3.15 Espectro de EDX del compósito SBA/ K10-2. 49
Figura 3.16 Espectros de UV-Vis de la adsorción del 2, 4-D en los materiales precursores: A) SBA-15; B) montmorillonita K10. 51
Figura 3.17 Espectros de UV-Vis de la adsorción del 2, 4-D en los compósitos: A) SBA/K110-1; B) SBA/K10-2. 52
Figura 3.18 Adsorción del 2,4-D en los materiales. 52
Figura 3.19 Espectros de UV-Vis de la desorción del 2, 4-D en los materiales precursores: A) SBA-15; B) montmorillonita K10. 54
Figura 3.20 Espectros de UV-Vis de la desorción del 2,4-D en los materiales compósitos: A) SBA/K10-1; B) SBA/K10-2. 54
Figura 3.20 Espectros de UV-Vis de la desorción del 2,4-D en los materiales compósitos: A) SBA/K10-1; B) SBA/K10-2. 55
Figura 3.21 Desorción del 2, 4-D en los materiales durante los tiempos de 10, 20, 40, 60, 120 y 240 minutos. 56
Figura 3.22 Desorción del 2, 4-D en los materiales durante los tiempos de 24 horas, 48 horas y 1 semana. 56
Figura 3.23 Desorción del 2, 4-D en los materiales durante los tiempos de 10, 20, 40, 60, 120, 240, 1440, 2880 y 10080 minutos. 57
Figura 3.24 Perfiles de desorción del 2, 4-D de lo pellets, empleando la ecuación de pseudo-segundo orden. 58
Figura A.1 Diagrama de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. 70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Disolución del 2,4-D para la elaboración de la curva de calibración. 31
Tabla 3.1 Características texturales de los compósitos y de sus precursores. 42
Tabla 3.2 Composición química de los materiales precursores y los compósitos..... 50
Tabla 3.3 Resumen de la cantidad adsorbida de 2,4- D en los materiales…… 53

Tabla 3.4 Resumen de la cantidad desorbida de 2,4-D en una semana..... 57
Tabla 3.5 Constantes de desorción (K_d)..... 59
Tabla A.1 Adsorción de 2,4-D en los materiales. 72

RESUMEN

El 2,4-D es un herbicida comercializado en México para la eliminación de malezas que afectan principalmente los campos de cultivo de caña de azúcar, cebada, centeno y césped. Su desmedida aplicación sobre las malezas representa un riesgo al ambiente y a la salud; por lo que el estudio para la mejora de formulaciones de herbicidas que optimicen su aplicación mediante la utilización de materiales capaces de adsorber y liberar de manera controlada a este tipo de agroquímicos es uno de los objetivos actuales de estudios realizados.

En este trabajo se sintetizaron dos compósitos resultado de la combinación del SBA-15 y arcilla montmorillonita K10, que debido a sus propiedades adsorbentes, se emplearon para llevar a cabo la adsorción del 2,4-D y fueron encapsulados con alginato de calcio para la liberación del herbicida. Primero se realizó la síntesis del SBA-15, para después llevar a cabo la preparación de los compósitos con 25% en peso de la montmorillonita, uno preparado *ex situ*, y el otro *in situ*. Una vez obtenidos los compósitos, se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X por el método de polvos, que comprobó que los compósitos conservan la estructura del SBA-15 y la arcilla aunque existieron ligeras variaciones dependiendo el método de síntesis. Mediante la fisisorción de nitrógeno se obtuvieron los resultados de las áreas BET, donde el compósito *ex situ* (SBA/K10-1) presentó un área inferior (487 m^2/g) a la del SBA-15 (751 m^2/g), por otro lado, el compósito *in situ* (SBA/K10-2) presentó un valor de área superior (961 m^2/g). Por microscopía electrónica de barrido, se logró identificar la presencia de aglomerados característicos del SBA-15 y las partículas tipo hojuela de la arcilla. La evaluación de la adsorción y desorción del 2,4-D se realizó por espectroscopía UV-Vis. El compósito *in situ* fue el que adsorbió mayor cantidad de 2,4-D de los dos compósitos mientras que el compósito *ex situ* presentó una liberación continua del herbicida.

INTRODUCCIÓN

La contaminación que se presenta en suelos y aguas de México, principalmente por el uso de sustancias peligrosas como los agroquímicos, utilizados ampliamente en la agricultura y sin un debido control de su aplicación y manejo, constituye un riesgo tanto para la salud humana, como para los ecosistemas que se ven afectados por el daño irreparable ocasionado.

Los herbicidas, agroquímicos utilizados para el control de malezas, están en contacto constante con las personas y el ambiente, y su efecto puede variar según las formulaciones utilizadas. La aplicación de herbicidas tiene un defecto importante: el empleo de dosis considerables para poder eliminar una plaga y como consecuencia, el ingreso de cantidades masivas de herbicida al ambiente y con posibles efectos tóxicos.

Por esta razón, se han investigado formulaciones sólidas para la lenta liberación de herbicidas, ya que esto constituiría un menor ingreso en el ambiente de estas sustancias o una manera más controlada y por lo tanto, una menor exposición a agentes tóxicos y una disminución de la movilización de grandes dosis a mantos acuíferos y a otros suelos.

En este trabajo de investigación y para una posible solución a este problema se planteó la síntesis de compósitos SBA-15 y arcilla montmorillonita K10 encapsulados con alginato de calcio para la sorción del herbicida 2, 4-D, como alternativa de una formulación de liberación controlada de este agroquímico.

En el capítulo uno se describe los antecedentes de investigación de los materiales utilizados y la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para comprobar que los materiales obtenidos cuenten con las características de acuerdo a lo reportado en bibliografía. La metodología realizada para la síntesis de los compósitos y la caracterización de los mismos se encuentra en el capítulo dos,

así como la evaluación de la adsorción y desorción del herbicida 2, 4-D mediante UV-vis. Por último, en el capítulo tres, se presentan los resultados obtenidos durante este trabajo.

OBJETIVOS

- **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar materiales compósitos de SBA-15 con la montmorillonita K10, y encapsularlos en alginato de calcio, para su uso como sorbentes y liberadores del herbicida 2,4-D.

- **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Preparar un compósito de SBA-15 *ex situ* con 25% en peso de la arcilla montmorillonita K10.
2. Sintetizar un compósito *in situ* con SBA-15 y 25% en peso de la arcilla montmorillonita K10.
3. Caracterizar los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, fisisorción de nitrógeno y microscopia electrónica de barrido.
4. Encapsular con alginato de calcio los compósitos correspondientes.
5. Llevar a cabo, en solución acuosa, la adsorción y liberación del 2,4-D en los compósitos propuestos y analizar los resultados mediante espectroscopía UV-visible.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 CONTAMINACIÓN DE SUELOS

Si bien no se puede determinar que medio es el más importante para el desarrollo de la vida, los suelos juegan un papel crucial para el equilibrio de los ecosistemas y por lo tanto, de nuestro ambiente debido a que en él coexisten una multitud de poblaciones animales, vegetales y microbianas que se mantienen entre sí, con el agua y los elementos minerales edáficos un equilibrio dinámico muy preciso, pero sobre todo, fuente de alimento para todos los seres vivos. Gracias al suelo, se llevan a cabo diferentes actividades económicas para aprovechar los recursos que ésta brinda, la minería, la agricultura y la ganadería por mencionar algunas, sin embargo, el uso desmedido y la sobreexplotación de los suelos ha ido mermando la calidad de éstos y aunado a la constante contaminación a la que se ven sometidos por diferentes fuentes, supone un grave problema tanto para la salud humana como para el correcto funcionamiento de los ciclos biogeoquímicos y por lo tanto, de la vida misma.

Un suelo contaminado es aquel que, por presencia de sustancias nocivas, se ve afectado en sus procesos naturales (Crosara, 2007) y, en lugar de ser un protector para los organismos que habitan en él, desarrolla condiciones que lo vuelven perjudicial para la vida de los organismos y por lo tanto sus capacidades se ven limitadas a tal grado de que el suelo puede resultar estéril.

Algunos contribuyentes a considerar para la contaminación de suelos son los siguientes:

- Basura no biodegradable.
- Lixiviados.
- Agroquímicos, ya sean pesticidas o fertilizantes.
- Sustancias radiactivas.
- Derrames de petróleo o combustible.

Aspectos como la persistencia, biodisponibilidad y toxicidad de las sustancias contaminantes en el suelo son importantes a tener en cuenta al momento de definir

las consecuencias de la contaminación, que pueden variar desde la muerte de la flora y la fauna de la región del suelo, alteración de los ciclos biogeoquímicos, contaminación de mantos freáticos y la interrupción de procesos biológicos.

Debido a las prácticas agrícolas y a la necesidad de obtener mejores cultivos y evitar plagas en ellos, se emplean los agroquímicos, sustancias químicas formuladas para su uso agrícola o forestal en variantes como los fertilizantes o plaguicidas. De estos últimos se pueden distinguir a los herbicidas, que se encargan del control y, dado el caso, la eliminación de malezas o hierbas indeseables que estén afectando un cultivo.

Los herbicidas han contribuido tanto a la solución de un problema, como a generar otros más (Cejudo Espinosa, 2010), el más significativo es la contaminación de los suelos agrícolas. Los herbicidas son aplicados directamente en las malas hierbas y entran en contacto con el suelo cuando escurren sobre estas por la acción del agua, e interactúan con los organismos que habiten en él y modifican sus procesos debido a su persistencia en el ambiente. Además de que su uso y manejo incorrecto es peligroso para el ser humano, manifestándose por intoxicaciones de grado diverso y por efectos nocivos que pueden presentarse a mediano o largo plazo, tales como carcinogénesis, teratogénesis, esterilidad y mutagénesis, entre otros (Servicio Nacional de Sanidad, 2014).

1.2 PANORAMA GENERAL DE LOS HERBICIDAS EN MÉXICO

El territorio nacional comprende 198 millones de hectáreas, siendo 145 millones las que se dedican a la actividad agropecuaria con cerca de 30 millones de hectáreas utilizadas en tierras de cultivo y 115 millones son de agostadero. La agricultura es un sector productivo fundamental en México, cerca de 5 millones 763 mil trabajadores se dedican a esta actividad y como resultado, México es el número 12 en producción de alimentos a nivel mundial (SAGARPA, 2014). Por otra parte, el INEGI, informa que para el periodo de julio de 2013 a septiembre de 2014, la producción de fertilizantes nitrogenados fue de 772, 649 t; de fertilizantes fosfatados 1'407, 077 t; de insecticidas preparados de uso agrícola líquidos 24, 951 t; de insecticidas preparados de uso agrícola polvos 23, 897 t. y de herbicidas defoliantes 33, 357 t. (Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Informática, 2014). Además, los herbicidas son los productos más utilizados, después de los fertilizantes químicos; en la Figura 1.1 se presentan los porcentajes de su aplicación en la superficie agrícola dependiendo de los estados de la República Mexicana, siendo el 18.5% correspondiente al dato nacional y en donde se observa que Puebla se encuentra cercano a este dato con un 21.1%.

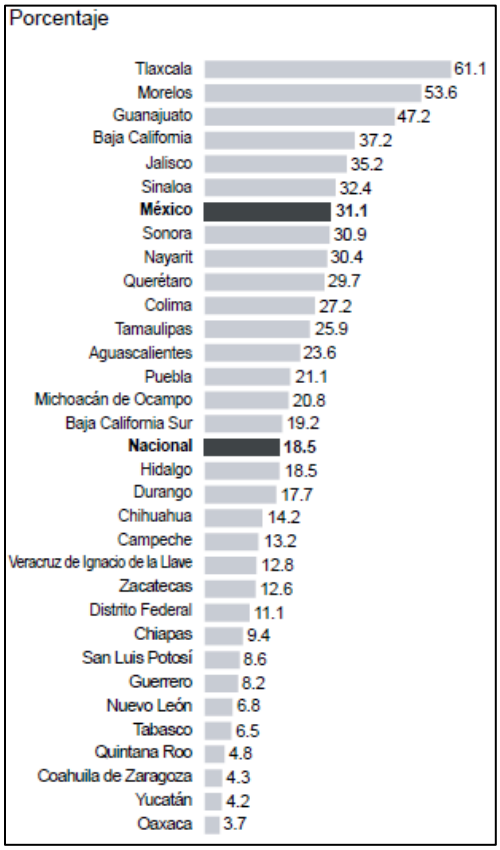


Figura 1.1 Superficie agrícola con aplicación de herbicidas para el manejo de cultivos por entidad federativa. 2007. INEGI. VIII Censo Agrícola, Ganadero y Forestal 2007.

Esta información brinda una idea de la necesidad que existe en México de obtener mejores rendimientos en los cultivos, y obtener alimentos de calidad que lleguen a la población.

1.3 HERBICIDAS

Los herbicidas son una variante de los plaguicidas y son productos químicos que inhiben o interrumpen el crecimiento y desarrollo de una planta y que son usados ampliamente en la agricultura, industria y zonas urbanas, ya que si son utilizados adecuadamente proporcionan un control eficiente de la hierba indeseable a un bajo costo.

Se pueden clasificar de acuerdo a los siguientes aspectos (Rosales Robles & Esqueda Esquivel, 2006):

- Época de aplicación. Se pueden clasificar como pre emergentes y post emergentes. Los pre emergentes se aplican justo después de la siembra y antes de que emerja el cultiva. Los post emergentes se aplican después de que el cultivo y la maleza emergió y cuando la maleza está aún pequeña.
- Selectividad. Es este caso los herbicidas pueden ser selectivos, porque a ciertas dosis eliminan a determinadas plantas sin dañar significativamente al cultivo; o no selectivos son aquellos que ejercen su función sobre toda clase de vegetación.
- Tipo de acción. Por esta característica los herbicidas son de contacto, porque eliminan solo las partes de la planta con las que entran en contacto y su transporte dentro de la planta es limitado; y los sistémicos, los herbicidas que se aplican al suelo y a la planta, son absorbidos y transportados a toda la planta, incluyendo sus raíces.
- Familia química. Los herbicidas que pertenecen a determinada familia química tienen propiedades similares y por lo regular también el mismo modo de acción. Ejemplos de las principales familias químicas de herbicidas son las triazinas, las dinitroanilinas, los fenoxiaceticos, las cloroacetamidas, las ciclohexanodionas, las sulfonilureas y los bipiridilos.

- Modo de acción. Es la secuencia de eventos que suceden desde la absorción del herbicida hasta la muerte de la planta. De acuerdo a esto los herbicidas pueden ser reguladores de crecimiento, inhibidores de crecimiento de las plántulas, inhibidores de la fotosíntesis, inhibidores de la síntesis de pigmentos, inhibidores de la síntesis de lípidos, inhibidores de la síntesis de aminoácidos o destructores de membranas celulares.

1.3.1 FORMULACIONES DE HERBICIDAS

El ingrediente activo del herbicida es el que viene en determinada presentación o "formulación", combinado con otras sustancias como coadyuvantes, ya sea en líquido (concentrado emulsionable, suspensión concentrada, solución concentrada) o sólido (polvos humectables, granulado soluble, polvo soluble o granulado dispersable). Estas formulaciones sirven para que el ingrediente activo del herbicida pueda ejercer su función sobre la maleza, sea más fácil y económica la manipulación del herbicida y su distribución sea uniforme en el área aplicada (Labrada, 1996).

El implementar formulaciones de lenta liberación de los herbicidas surge de la necesidad de disminuir la contaminación que se puede generar en suelos y aguas por la lixiviación de los herbicidas, la pérdida del ingrediente activo y los residuos que puedan persistir en el medio ambiente (Cardoso *et al.,* 2006).

Se han realizado estudios sobre la utilización de la bentonita con el herbicida atrazina (Fernández *et al.,* 2004) para la mejora de la formulación de este herbicida, obteniendo resultados favorables respecto al herbicida comercial, donde la liberación en el experimento se vio reducida considerablemente y de esta forma evitar la contaminación de cuerpos de agua por la pérdida del herbicida por lixiviación. Sin embargo, no se ha ahondado en el uso de la montmorillonita y el SBA-15 como adsorbentes del ingrediente activo del 2,4-D para evaluar su liberación.

1.3.2 2,4-D (ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO)

El herbicida propuesto para este trabajo fue el 2,4-D (Figura 1.2), por ser un herbicida que está aprobado en México para su utilización contra malezas en cultivos y céspedes.

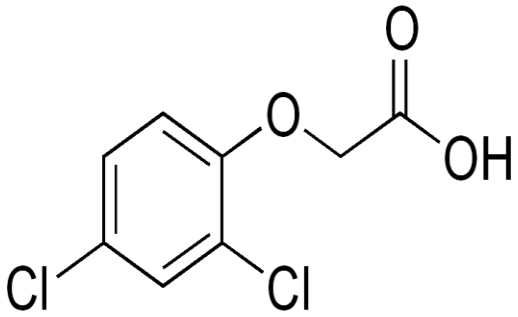


Figura 1.2 Estructura del 2,4-D

Nombre químico: Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Fórmula química: $C_8H_6Cl_2O_3$

Peso molecular: 221.04 g/mol

Apariencia: Polvo cristalino blanco

Punto de ebullición: 160°C a 0.4 mmHg

Punto de fusión: Entre los 135°C-142°C

Numero CAS: 94-75-7

El 2,4-D forma parte del grupo de herbicidas orgánicos sintéticos clorofenólicos o fenoxi y tiene su origen en la década de 1940, al ser descubierto su uso como arma química para la Segunda Guerra Mundial, dado su efecto como regulador del crecimiento de las plantas y así poder utilizarlo por el Ejército de Estados Unidos para acabar con la fuente de alimento del enemigo. Posterior a 1945 su introducción al mercado como herbicida lo catapulto a ser uno de los principales herbicidas más vendidos en Estados Unidos (Bejarano G, 2007).

Sus principales usos son en la agricultura, silvicultura, pastizales y praderas, casa y jardín y para controlar la vegetación acuática. En México está autorizado para uso agrícola en el control de maleza para los cultivos de arroz, avena, caña de azúcar, cebada, centeno, césped, esparrago, maíz, pastizales, pastos, potreros, sorgo y trigo (CICOPLAFEST, 2004).

El 2,4-D regula artificialmente el crecimiento de la planta debido a su semejanza estructural con el ácido-3-indolacético, una hormona de tipo auxina producida naturalmente por la planta para regular el crecimiento. Por su tipo de acción es un herbicida sistémico, se absorbe por las hojas o la raíz y se transporta por la savia a toda la planta, alcanzando tejidos y partes no rociadas. Según su modo de acción se acumula en las regiones de crecimiento de las raíces y tallos, donde inhibe el crecimiento. Puede estimular el ARN, el ADN y la síntesis de las proteínas y esto causa división y crecimiento celular descontrolado, que induce malformaciones que matan a la planta, esto a concentraciones bajas, a altas concentraciones inhibe la división y el crecimiento celular.

De acuerdo a su toxicidad está catalogado de la siguiente manera según distintos criterios:

- La Organización Mundial de la Salud lo ubica en la Clase II: Moderadamente Peligroso.
- Se considera ligeramente toxico en forma oral, toxicidad clase III, y altamente toxico en caso de exposición de los ojos (toxicidad clase I).
- LD_{50} moderadamente toxico.
- La Agencia Internacional de la Investigación sobre el Cáncer coloca a todos los herbicidas clorofenoxi (incluido el 2,4-D) dentro del Grupo 2B: Posiblemente carcinogénico para los seres humanos.

La persistencia en el ambiente del 2,4-D se ve determinada según el medio en el que se introduce, por ejemplo en el suelo su vida media varia de entre una a seis semanas, debido a la degradación microbiana de los herbicidas fenoxi; pero

factores como la materia orgánica, el pH del suelo y el aluminio intercambiable son determinantes en su adsorción en el suelo. La EPA lo enlista dentro de los compuestos que pueden infiltrarse en los suelos. Por otra parte, en el agua, los microorganismos y la fotolisis son las causas principales de su degradación, aunque la mayoría de las formulaciones del 2,4-D tienen el potencial de infiltrarse hacia la columna del suelo y alejarse del lugar de aplicación a través del flujo de las aguas superficiales o subterráneas con grandes probabilidades de contaminarlas (Bejarano G, 2007).

1.4 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

Uno de los métodos para poder disminuir la contaminación ambiental es la adsorción, que es un proceso donde las moléculas o partículas del adsorbato, en este caso un contaminante, se adhieren a la superficie de un material adsorbente, pudiendo así ser eliminado o disminuido del medio en el que se encuentre (Cheraghali *et al.,* 2013).

Por otro lado, existe el término sorción, que abarca tres tipos de fenómenos. La adsorción sobre las superficies, la absorción dentro del sólido y la condensación capilar que ocurre en el interior de los poros. Sin embargo la palabra adsorción es frecuentemente utilizada para denotar instintivamente la condensación capilar y adsorción en superficies.

Actualmente se plantea la utilización de materiales mesoporosos con capacidades adsorbentes y de regeneración, además que se lleve a cabo la desorción o liberación del adsorbato y durante este proceso la regeneración del soporte (Cruz-Guzmán *et al.,* 2005). Esto es una línea de investigación novedosa y amigable para el ambiente que busca la mejora en formulaciones de liberación controlada de los herbicidas.

1.5 COMPÓSITOS

Los compósitos (o material compuesto) son el resultado de la combinación de dos o más materiales distintos, en la cual se ven mejoradas las propiedades de los materiales precursores. Una característica de su constitución es que están formados por dos fases, una matriz o sustentante y otra reforzante, que está inmersa en la primera; podemos distinguir principalmente dos tipos de estos materiales.

- Compósitos híbridos. Son los conformados por una parte orgánica y otra inorgánica, ejemplo de ellos son los Materiales Orgánicos Nanoestructurados o MOFs, por sus siglas en inglés (Rodríguez Albelo *et al.*, 2009).
- Compósitos inorgánicos. Son el resultado de la combinación de dos o más compuestos inorgánicos con propiedades fisicoquímicas diferenciables que se sintetizan para maximizar las propiedades fisicoquímicas de cada uno como la acidez, la basicidad, la mesoporosidad, la capacidad de sorción, etcétera (Rivera *et al.*, 2009; Pérez Verdejo *et al.*, 2014).

Para este trabajo se planteó el uso de SBA-15, montmorillonita K10 y alginato de calcio como principales materiales para formar compósitos inorgánicos y sus principales características se mencionan en los siguientes temas.

1.5.1 MATERIALES MESOPOROSOS

Se desarrollaron para incrementar ciertas propiedades texturales en relación con las zeolitas (materiales cristalinos microporosos), ya que pueden presentar una gran área específica (600-1000 m^2/g), un tamaño de poro controlable (de 2 nm hasta 50 nm) y una estructura ordenada que se obtiene a partir de arreglos orientados por los surfactantes usados en su preparación (Kresge, 1992). El material mesoporoso MCM-41 (Mobil Composition Material, número 41), se sintetizó por primera vez en 1992 por los científicos de la Mobil Oil Corporation y

uno de los más estudiados, a partir de entonces los estudios sobre este tipo de materiales se ha incrementado de manera exponencial.

Estos materiales ejercen una singular atracción debido a sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, tamices moleculares, membranas, soportes o catalizadores. Uno de los materiales mesoporosos más prometedores como adsorbente de moléculas de gran tamaño es el SBA-15.

1.5.1.1 SBA-15

El SBA-15 (Santa Bárbara Amorphous No. 15) es un material mesoporoso estable formado por una estructura hexagonal (Figura 1.3) constituido principalmente de óxido de silicio con una distribución uniforme de poros con diámetro de poro entre 5 y 7 nm y presenta un área superficial entre los 600 y 900 m^2/g. Es un ejemplo de las estructuras hexagonales pertenecientes al grupo SBA y que fueron desarrollados en la década de los 90's por el grupo de Stucky (1994) de la Universidad de Santa Bárbara, California, que lograron una nueva ruta de síntesis empleando copolímeros amfifílicos como agentes orientadores de la estructura. Gracias a sus características, el SBA-15 puede emplearse como almacenador de moléculas de gran tamaño gracias a su gran área específica (Newalkar *et al.,* 2000; Liu *et al.*, 2009) como soporte para catalizadores, tamices moleculares, adsorbentes, entre otras aplicaciones.

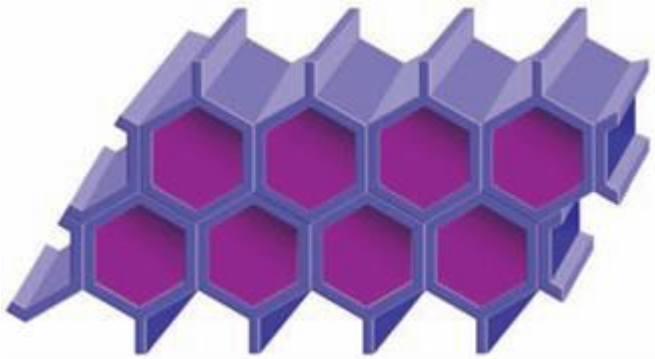


Figura 1.3 Estructura hexagonal del SBA-15

Este material se ha desarrollado y utilizado con éxito en la eliminación de iones de metales pesados, como el plomo a partir de medios acuosos. Sin embargo, al estar constituido casi en su totalidad por SiO_2 presenta baja reactividad superficial; esta característica se puede solventar si se agrega otro material que presente una mayor reactividad, como es el caso de las arcillas catiónicas.

1.5.2 ARCILLAS

Las arcillas son esencialmente materiales de tamaño de partícula muy fino, generalmente menos de 2 µm; forman un grupo importante de la familia de los filosilicatos. Se clasifican de acuerdo a su afinidad electrónica por cationes o aniones, no obstante las arcillas catiónicas son más abundantes en la naturaleza. Éstas se caracterizan porque pueden presentar una capacidad de intercambio catiónico de entre 3-150 meq/100g dependiendo de la arcilla, una estructura laminar y deficiencia de carga positiva generada por la sustitución isomórfica de iones metálicos de menor valencia y compensada por la presencia de cationes en el espacio interlaminar. De manera natural pueden estar compuestas de uno o varios minerales arcillosos y de otros minerales como cuarzo, feldespatos, plagioclasas, piroxenas, rutilo, limonita y materia orgánica.

Las arcillas aniónicas, son poco frecuentes en la naturaleza, poseen exceso de carga positiva generada por la red de iones metálicos de mayor valencia y compensada por aniones.

1.5.2.1 MONTMORILLONITA

Los minerales arcillosos del tipo montmorillonita, pertenecen al grupo de las arcillas catiónicas tipo esmectita y son comunes en suelos y sedimentos, se presentan con iones sodio, calcio, magnesio o combinación de estos (Vargas, Rodríguez *et al.*, 2008).

La montmorillonita se presenta en forma de masas compactas de color gris, blanco, a veces con coloraciones marrones verdosas o amarillentas, es un mineral expansible que consta estructuralmente de dos capas tetraédricas de óxido de silicio y una capa octaédrica interna de óxido de aluminio (Figura 1.4). Las hojas tetraédricas y octaédricas se combinan de forma que las puntas de los tetraedros de cada hoja de sílice y los dos planos de hidroxilos de la hoja octaédrica forman planos comunes. Las laminillas de la arcilla permanecen unidas por fuerzas de atracción de Van der Waals debido a sustituciones isomórficas en su formación natural las laminillas de arcilla tienen un exceso de carga que les da la capacidad de intercambio catiónico (CIC) que fluctúa entre 80-150 meq/100g cuando estén en dispersión en un medio adecuado. En estado natural este exceso de carga se encuentra balanceado por la presencia de iones de intercambio, siendo los más frecuentes sodio, calcio y magnesio.

Las arcillas comerciales K10 están basadas en una esmectita del tipo montmorillonita de origen natural sometida a tratamiento ácido con el propósito de aumentar el área superficial de la misma.

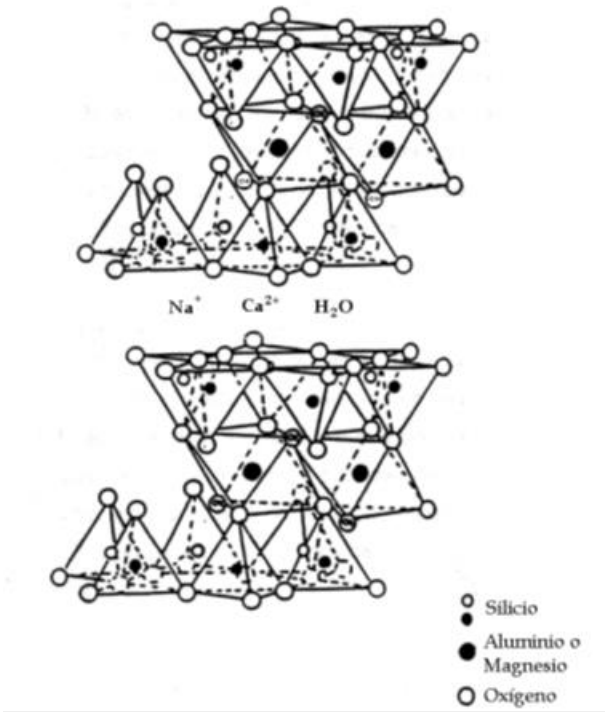


Figura 1.4 Representación estructural de la montmorillonita

Dado que la montmorillonita presenta bajas áreas superficiales (80-300 m^2/g) en comparación con el SBA-15 (600-900 m^2/g), y estudios realizados la colocan como una arcilla capaz de retener herbicidas (Cruz, Guzmán *et al*., 2005); se consideró emplearla en este proyecto de investigación como parte formadora de un compósito mesoporoso.

Tanto el SBA-15 como la montmorillonita se presentan en forma de polvos muy finos, esto es una limitante para su aplicación como liberadores de herbicidas. Por tal motivo se empleará un material encapsulante, el alginato de calcio.

1.5.3 ALGINATO DE CALCIO

Mediante el empleo de polímeros sintéticos y naturales es posible encapsular sustancias que requieran ser liberadas de forma controlada (Lezeharia *et al*., 2010); los alginatos, que son polímeros naturales biodegradables han cobrado importancia debido a sus propiedades gelificantes a temperatura ambiente (Breguet *et al*., 2008).

Los alginatos son polisacáridos producidos por algas pardas, constituidos por dos unidades monoméricas, el ácido *β*-D-manurónico (M) y el ácido *a*-L-gulurónico (G). Estos se agrupan en bloques de secuencias MM, MG, unidos por enlaces β-glucosídicos (1-4); y bloques GG, GM, unidos por enlaces *a*-glucosídicos (1-4) (Estrada *et al*., 2010).

El grupo carboxilo, dentro de las unidades M y G, intercambia iones con facilidad, y puede reaccionar con varios tipos de cationes. Esto se traduce en cambios de las propiedades y la funcionalidad del alginato (Agulhon *et al*., 2012).
Cuando a una solución de alginato de sodio de concentración definida se le añade una solución de cationes divalentes como el Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, se forma un gel insoluble de alginato del catión empleado (Agulhon *et al*., 2012).

El calcio es el metal divalente de mayor empleo en la formación de geles de alginato debido a que sus sales son económicas, de fácil disponibilidad y no tóxicas.

Es por esto que se propone utilizar el alginato de calcio para encapsular los compósitos que se sintetizarán, además de que el uso de microcápsulas de alginato tiene varias aplicaciones entre las que destacan la liberación controlada de sabores, colores, aromas, perfumes, drogas y fertilizantes.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPÓSITOS

2.1.1 SÍNTESIS DE SBA-15

La síntesis del SBA-15 se llevó a cabo de acuerdo a la metodología de Zhao *et al;* 1998, que se describe a continuación (Figura 2.1).

1. Se mezclaron 20 g del agente estructurante Pluronic 123, (polióxido de etileno)-(polióxido de propileno)-(polióxido de etileno), $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$, con una solución de HCl (592.5 mL, 2 M) y agua desionizada (32.5 mL) en un frasco de polipropileno de 1 L.
2. La mezcla se agitó hasta la completa disolución del pluronic, aproximadamente 3 horas. Se adicionó lentamente 43 mL de tetra-etil-ortosilicato (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, Aldrich 98%) a la solución que contenía el pluronic.
3. La suspensión obtenida se dejó en agitación lenta durante 24 horas a temperatura ambiente.
4. Una vez transcurrido este tiempo, se colocó el frasco en una estufa a 95°C durante 72 horas. Después de esto, la muestra se lavó con agua destilada, hasta obtener un pH constante.
5. El sólido se recuperó por decantación y se secó en una estufa a 70 °C durante 8 horas.
6. La muestra se calcinó durante 6 horas para eliminar la parte orgánica del material (plantilla) en un horno tubular, que se programó a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar 550 °C en presencia de aire.

Figura 2.1 Proceso de síntesis del SBA-15

2.1.2 ELABORACIÓN *EX SITU* DE COMPÓSITO AL 25% EN PESO DE MONTMORILLONITA

Una vez realizada la síntesis del SBA-15 se preparó *ex situ* el compósito al 25% en peso de montmorillonita. En estudios anteriores (Rodríguez, 2015), se determinó que la utilización de este porcentaje en peso de montmorillonita, permitió una mejor adsorción de herbicida atrazina, y a su vez la estabilidad del SBA-15, a comparación con la utilización del 50% en peso de montmorillonita, donde la estructura del SBA-15 colapsaba frente a la de la montmorillonita.

Para obtener 12 g del compósito realizó lo siguiente:

1. Se pesaron 9 g del SBA-15 calcinado y 3 g de la montmorillonita K10.
2. En un vaso de precipitado con 50 mL de agua destilada se agregó el SBA-15 y se agitó hasta su homogenización;
3. Se agregó la montmorillonita K10 a la mezcla y se dejó en agitación durante 24 horas.
4. El sólido resultante se secó en una estufa a 60 °C por 8 horas.
5. Se calcinó a 550 °C por 6 horas a 1°C/min con flujo de aire. El compósito obtenido se etiquetó como SBA/K10-1.

Figura 2.2 Proceso de elaboración del compósito *Ex Situ* "SBA/K10-1"

2.1.3 SÍNTESIS *IN SITU* DEL COMPÓSITO SBA-15 CON 25% EN PESO DE MONTMORILLONITA

1. La síntesis *in situ* del SBA-15 con 25% en peso de montmorillonita K10 se llevó a cabo empleando la misma metodología que el SBA-15.
2. Sin embargo, primero se disolvió totalmente el pluronic en la solución de HCl, posteriormente se agregó poco a poco 3.125 g de montmorillonita K10 y se mezcló durante 10 minutos.
3. Se agregaron los 43 mL de TEOS y se dejó durante 24 horas en agitación lenta.
4. Se lavó, secó y calcinó bajo las mismas condiciones que en la síntesis del SBA-15. El compósito obtenido se etiquetó como SBA/K10-2.

Figura 2.3 Proceso de síntesis del compósito *in situ* "SBA/K10-2"

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales precursores, el SBA-15 y la montmorillonita K10 así como los dos compósitos obtenidos (SBA/K10-1 y SBA/K10-2) se caracterizaron mediante las técnicas descritas anteriormente, a continuación se mencionan las características y funciones de los equipos utilizados.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS

Se utilizó un equipo Bruker D8 Discover con detector tipo LynxEye con radiación CuKα, con rangos de escaneo 0.7° a 3° (2θ) para ángulos pequeños y de 5° a 70° (2θ) para los ángulos grandes; para obtener información sobre el tipo de estructura de los materiales (cristalina o amorfa), y de las distancias interplanares que poseen los materiales.

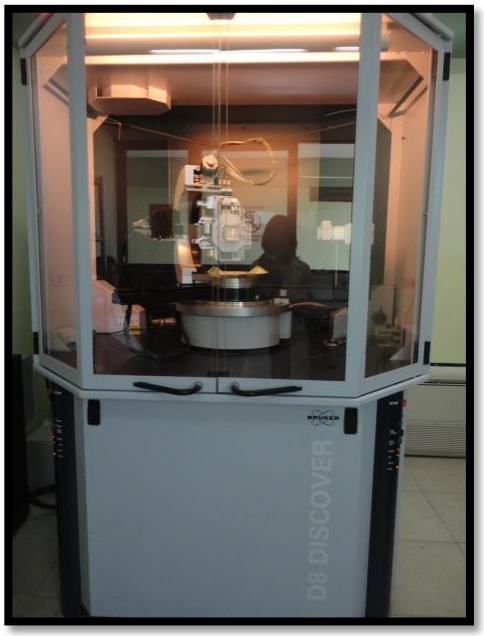


Figura 2.4 Equipo Bruker D8 Discover

2.2.2 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Se empleó un equipo Micromeritics ASAP 2020 (Figura 2.5), analizador de área superficial y porosidad; para determinar principalmente el área superficial de los materiales por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución de tamaño de poro del SBA-15 y los compósitos a través del método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Las muestras se desgasificaron a 100°C durante 8 horas hasta alcanzar una presión de vacío de 5 mmHg. Posteriormente se analizaron a rangos de presión relativa (P/P_0) entre 0.0009 y 0.99 y una presión de 5 mmHg.

Figura 2.5 Equipo Micromeritics ASAP 2020.

2.2.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de los materiales se caracterizó por microscopia electrónica de barrido, empleando un microscopio de barrido marca JEOL, modelo JSM-6610LV, Figura 2.6, que cuenta con un detector de dispersión de energía de rayos X marca Oxford, modelo Inca, utilizado para el análisis elemental de los materiales. Para obtener las micrografías se utilizaron aumentos de 1000x, 2500x, 5000x y 10000x.

Figura 2.6 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM-6610LV.

2.2.4 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

La caracterización por espectroscopía de infrarrojo se llevó a cabo para los materiales mencionados mediante el empleo del espectrofotómetro Excalibur FTS 3000 (Figura 2.7). Las muestras se diluyeron con KBr puro (99.999%, Merck) y se analizaron en forma de pastilla. El rango de trabajo para la obtención de los espectros fue de 4000 a 500 cm^{-1} con una resolución de 32 scans.

Figura 2.7. Espectrofotómetro Excalibur FTS 3000.

2.3 ADSORCIÓN DEL 2, 4-D

2.3.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL HERBICIDA 2,4-D

Se preparó la solución de 1 L de 2,4–D, Pestanal marca Flukar (Figura 2.8) a 10 ppm en medio acuoso, pesando la cantidad necesaria del herbicida y colocándolo en el matraz, adicionando agua destilada y se dejó en agitación hasta la completa disolución del herbicida; se previó que el pH estuviera dentro de un intervalo ácido, y para alcanzarlo se utilizó una solución al 0.06M de HCl (Goyne *et al.*, 2004). El matraz se recubrió con papel aluminio para evitar la fotodegración del herbicida (Figura 2.9).

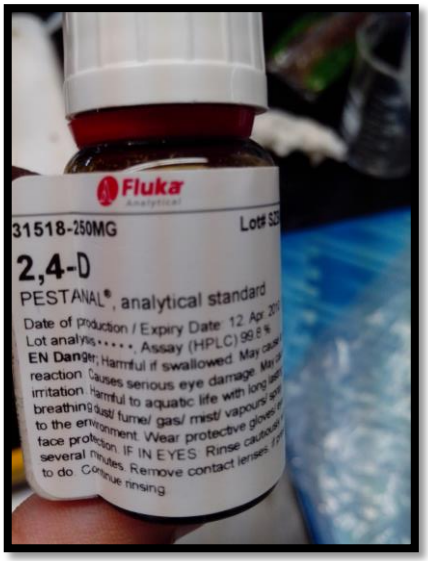


Figura 2.8 2, 4-D marca Flukar.

Figura 2.9 Solución de 2, 4-D a 10 ppm.

2.3.2 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

Se realizó un sistema batch por cada material (precursores y compósitos) de la siguiente forma:

1. Se utilizaron matraces Erlenmeyer de 25 mL, en los cuales se agregaron 20 mg de material a 20 mL de la solución de herbicida 2,4-D.
2. Se colocaron en un agitador orbital con una agitación de 80 rpm (Figura 2.10), durante los tiempos de agitación de 10, 15, 20, 30, 45 y 60 minutos; y en cada uno de estos tiempos se tomó una alícuota de la suspensión, y se analizaron por UV-vis.

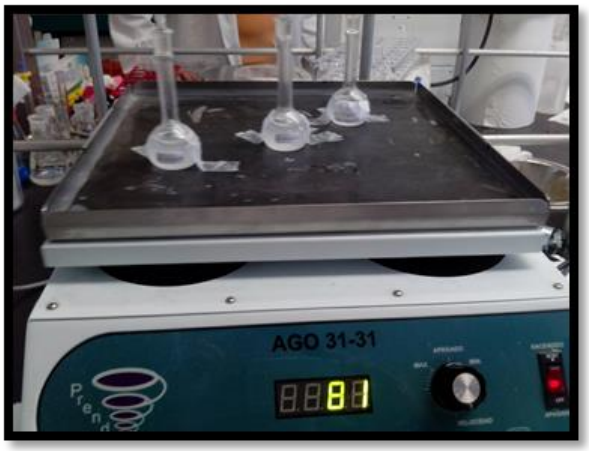


Figura 2.10 Agitador orbital AGO 31-31.

2.3.3 DESORCIÓN DEL 2,4-D

Para la desorción se realizó lo siguiente:

1. Se pesaron 20 mg de cada material y se adicionaron a vasos de precipitado que contenían 20 mL de la solución del 2,4-D y se dejaron en agitación durante el tiempo máximo de adsorción de acuerdo a lo programado.
2. Se agregó 20 mg de alginato de sodio (Figura 2.11) a la mezcla y se agitó hasta su completa homogenización.

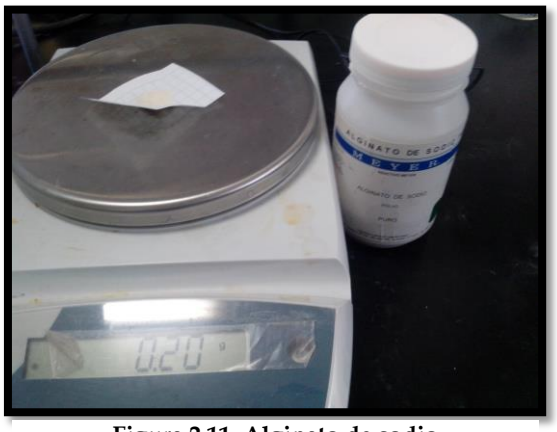


Figura 2.11 Alginato de sodio

3. En un vaso de precipitado se preparó una solución de cloruro de calcio a 0.05 g/mL; y con una jeringa se tomó lentamente la solución homogénea de alginato con el compósito y herbicida y por goteo constante se adicionó a la solución de cloruro de calcio, lográndose así la formación de los pellets que contengan a los materiales con el herbicida (Figura 2.12)

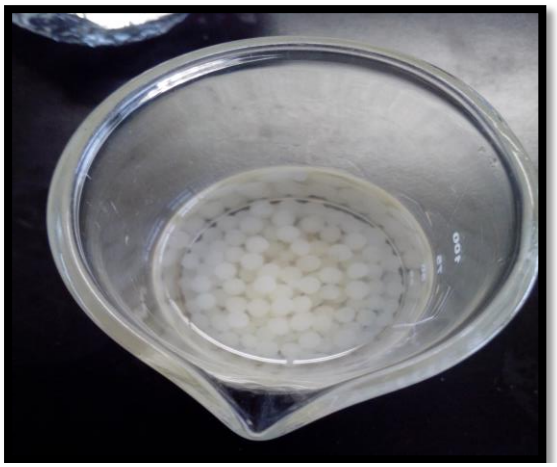


Figura 2.12 Pellets que contienen montmorillonita con 2.4-D.

4. Los pellets se filtraron y lavaron con agua destilada (Figura 2.13). Se dejaron secar a temperatura ambiente.

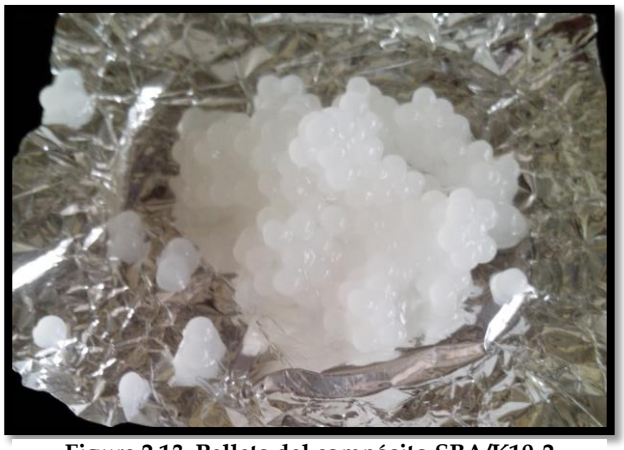


Figura 2.13 Pellets del compósito SBA/K10-2

Los pellets recién formados tienen un diámetro uniforme aproximado de 3 mm, como se muestra en la Figura 2.14 A. Los pellets después de secarlos, tienen un diámetro uniforme aproximado de 1 mm (Figura 2.14B)

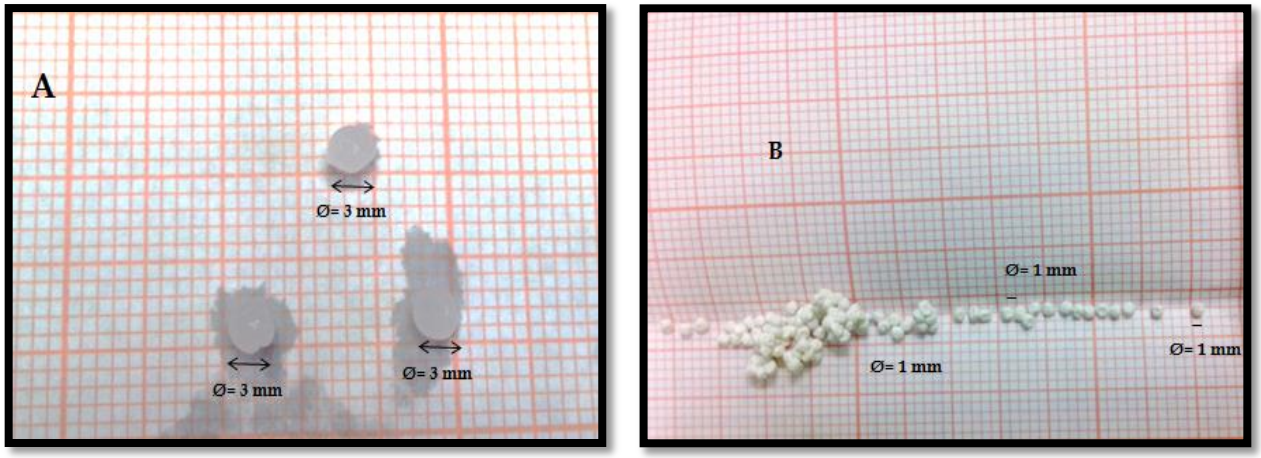


Figura 2.14 A) Pellets recién formados de 3 mm. de diámetro; B) Pellets secos de 1 mm. de diámetro.

5. Los pellets que contenían a cada material se colocaron en tubos de ensaye junto con 10 mL de agua destilada y se colocaron en un agitador orbital a 80 rpm (Figura 2.15) durante los tiempos de agitación de 10, 20, 40, 60, 120, 240,

1440, 2880 y 10080 minutos; y en cada uno de estos tiempos se tomó una alícuota de cada tubo.

Figura 2.15 Tubos en agitación constante.

2.3.4 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DEL 2,4-D EN LOS COMPÓSITOS Y MATERIALES PRECURSORES POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 20 (Figura 2.16), en el cual se midió la absorbancia del 2,4-D en medio acuoso.

Figura 2.16 Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 20.

Se realizó una curva de calibración del 2,4-D, a partir de la solución a 10 ppm y se realizaron diluciones con ayuda de la ecuación de dilución (2.1), los valores calculados se presentan en la Tabla 2.1.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \tag{2.1}$$

Tabla 2.1 Disolución del 2,4-D para la elaboración de la curva de calibración.

2,4-D (mL)	AGUA (mL)	SOLUCIÓN (mL)	PPM
3.00	0.00	3.00	10
3.00	0.75	3.75	8
3.00	2.00	5.00	6
3.00	4.50	7.50	4
3.00	12.00	15.00	2

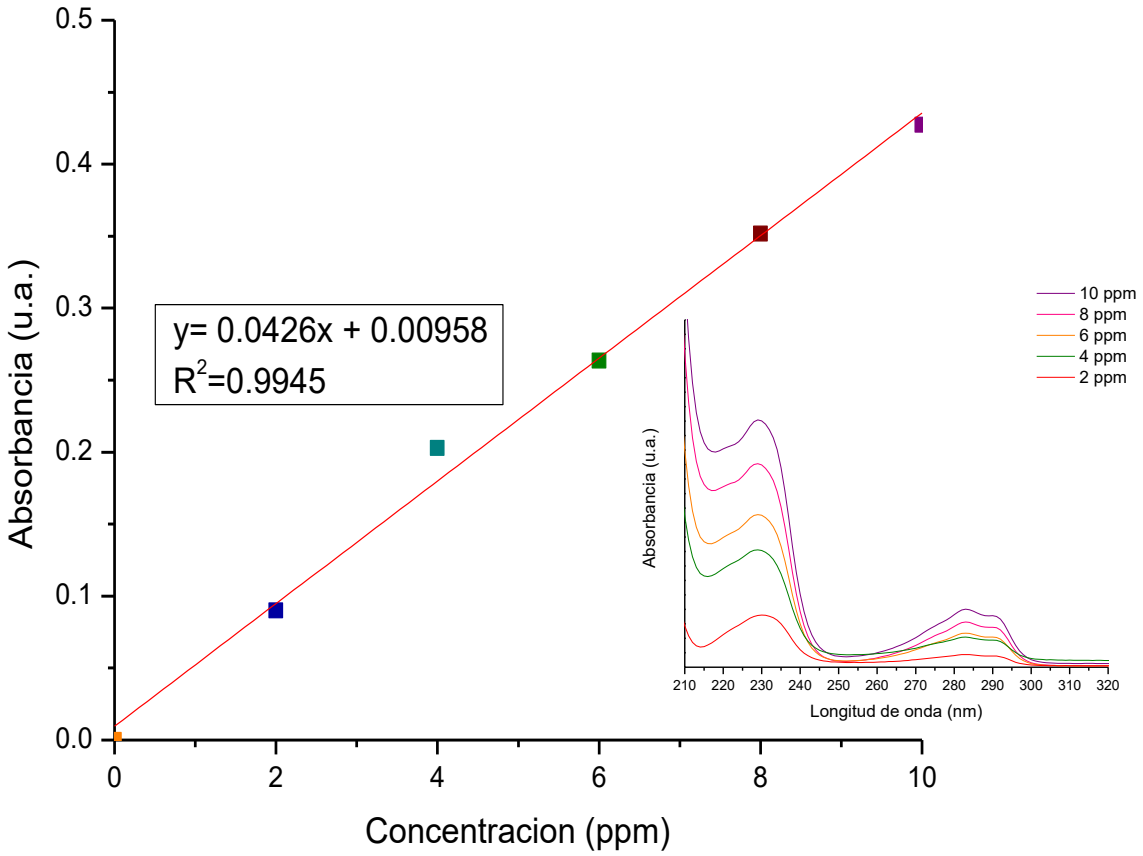


Figura 2.17 Curva de calibración de la solución de 2,4-D.

Con la curva de calibración, Figura 2.17, se obtuvo el valor de la concentración de mayor absorbancia y con base estos resultados se realizó la comparación con los compósitos y materiales precursores que se sometieron las pruebas de adsorción y desorción del 2,4-D.

Al término de cada prueba se llevó a cabo la evaluación de la adsorción y desorción de acuerdo al siguiente procedimiento.

1. Se agregó agua destilada a las dos celdas de cuarzo (Figura 2.18) y se analizó el blanco.

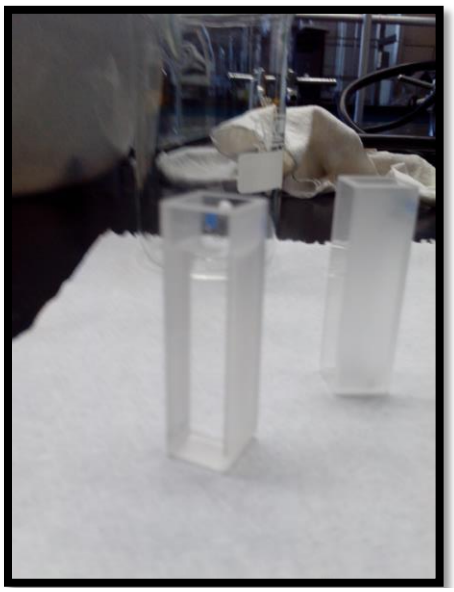


Figura 2.18 Celdas de cuarzo utilizadas para el análisis UV-Visible.

2. A la primera celda de cuarzo se le retiró el agua y se le agregó la muestra de referencia que es la solución del 2,4-D a 10 ppm y se analizó la muestra obteniendo su línea de absorbancia.
3. Se retiró la celda de cuarzo con la muestra y se lavó con agua destilada. Posteriormente se colocó la muestra del material a evaluar y se llevó a cabo el análisis hasta obtener la línea de absorbancia.
4. Este procedimiento se realizó para las diferentes muestras que se obtuvieron en cada tiempo de agitación tanto para la adsorción como para la desorción del 2,4-D en cada compósito y material precursor.

2.3.5 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE LA ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE 2,4-D EN LOS COMPÓSITOS Y PRECURSORES

Una vez obtenidos los resultados de cada prueba (adsorción o desorción), se realizaron los cálculos para la determinación de la cantidad adsorbida y desorbida de 2,4-D en cada material, esto se logró empleando los valores máximos de absorbancia en cada tiempo medido y de acuerdo a cada material, mediante la ecuación obtenida de la curva de calibración (2.2) y la ecuación 2.3.

$$y = 0.0426x + 0.00958 \tag{2.2}$$

$$x = \frac{y-b}{m} \tag{2.3}$$

Dónde

- x: es la concentración en ppm
- y: es el valor de la absorbancia
- b: es igual a 0.00958
- m: es igual a 0.0426

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES

3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

3.1.1.1 SBA-15

La Figura 3.1.A corresponde al difractograma del SBA-15 a ángulos pequeños. Se observan los picos de difracción en los planos (100), (110) y (200); característicos de la estructura hexagonal del SBA-15 y de su simetría P6mm, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía (Zhao *et al*., 1998).

Utilizando la Ley de Bragg se estimó la distancia interplanar $d_{(100)}$= 8.63 nm., que corresponde a la distancia conjunta del diámetro de poro y el espesor del muro del SBA-15.

A ángulos grandes, Figura 3.1.B, se aprecia un pico ancho entre 15° (2θ) y 30° (2θ) que se asocia con la sílice amorfa y de los muros que constituyen la nanoestructura del SBA-15. (Pabón *et al*., 2013).

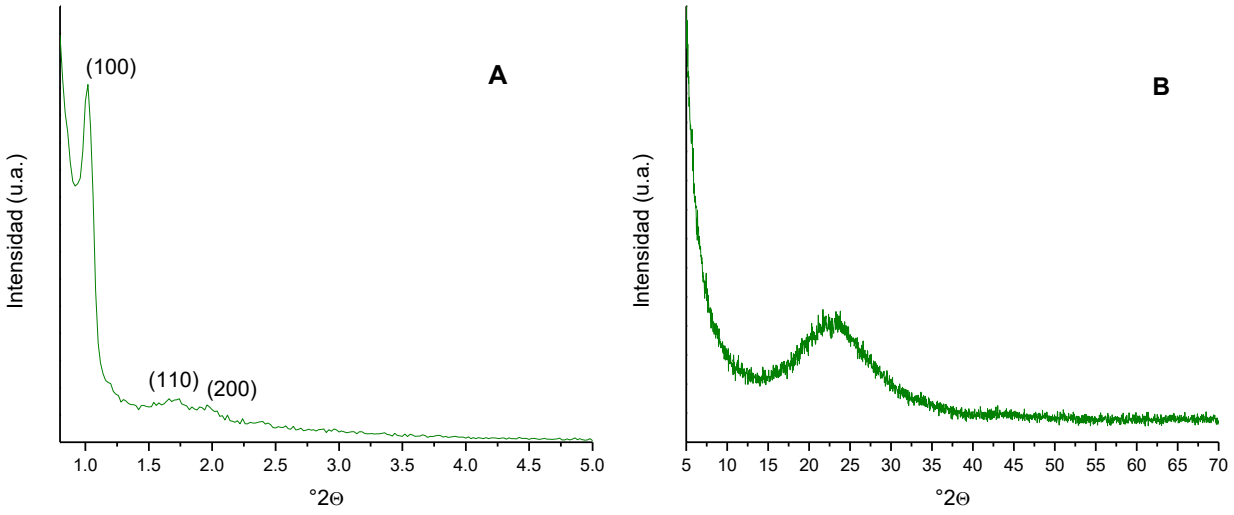


Figura 3.1 Difractogramas de Rayos X del SBA-15 A) Ángulos pequeños; B) Ángulos grandes

3.1.1.2 MONTMORILLONITA K10

Se realizaron dos análisis por difracción de rayos X de la montmorillonita K10 (marca Aldrich). El resultado del primer análisis se presenta en la Figura 3.2, donde la montmorillonita no fue sometida a ningún tratamiento térmico. Se observan los picos característicos de la montmorillonita correspondientes a los planos (001), (002), (003), (130), (310), y (330), que se identificaron con la ayuda de la ficha JCPDS número 00-002-0037 (Ver anexo A.2). Además de las impurezas que comúnmente se encuentran en este tipo de arcilla, la muscovita (M) ficha JCPDS número 01-082-2450, el clinocloro (C) ficha JCPDS número 01-089-2972 y el cuarzo (Q) ficha JCPDS número 01-082-0511. En esta muestra de arcilla, la distancia interlaminar está determinada por el plano (001) y tiene un valor de 1.4 nm, obtenido mediante la Ley de Bragg.

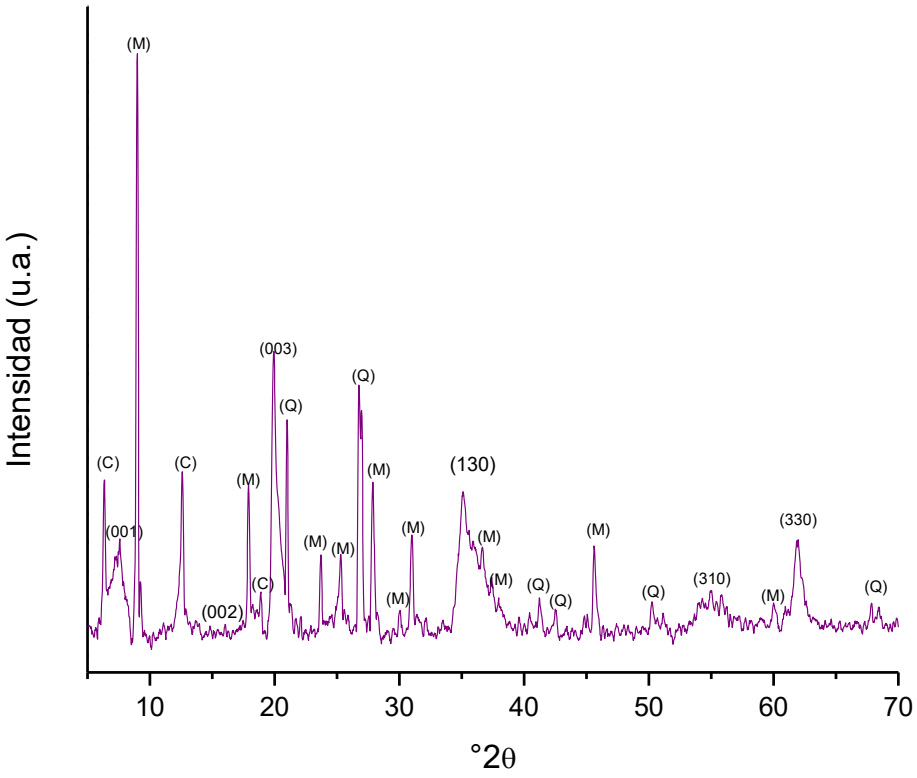


Figura 3.2 Difractograma de rayos X de la montmorillonita K10 sin calcinar.

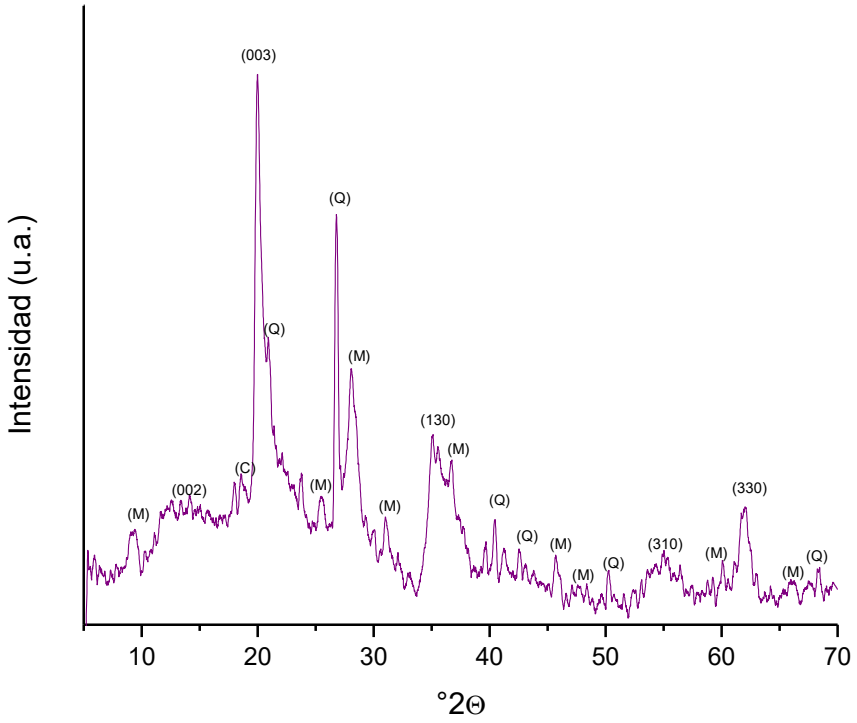


Figura 3.3 Difractograma de rayos X de la montmorillonita K10 calcinada.

La montmorillonita empleada fue sometida a tratamiento térmico durante 6 horas a 550 °C con flujo de aire en un horno tubular (calcinada) y su patrón de difracción se presenta en la Figura 3.3, donde se observan las reflexiones correspondientes a los planos (130), (310) y (330) característicos de la montmorillonita. Las demás reflexiones corresponden al cuarzo (Q), muscovita (M) y clinocloro (C). La reflexión de difracción correspondiente al plano (001) no se observa, pero se logran apreciar las reflexiones de los planos (002), (003) que indican que la arcilla se reorientó y se observan reflexiones preferenciales de los elementos que la componen (magnesio y aluminio).

3.1.1.3 COMPÓSITOS DE SBA-15 Y MONTMORILLONITA K10

Para los dos compósitos sintetizados y calcinados, se obtuvieron los difractogramas presentados en la Figura 3.4.

Para ángulos pequeños el patrón de difracción se presenta en la Figura 3.4.A, se observa que tanto el compósito SBA/K10-1, como el compósito SBA/K10-2 conserva las reflexiones en los planos (100), (110) y (200) que son característicos del SBA-15, que indican que la estructura del SBA-15 no sufrió modificación por la adición de la montmorillonita al sintetizar los compósitos; obteniendo así los valores de la distancia interplanar para cada compósito: $d_{(100)}$= 8.20 nm., para el compósito SBA/K10-1 y $d_{(100)}$= 8.75 nm., para el compósito SBA/K10-2; Estos valores son muy similares al determinado para el SBA-15 (8.63 nm.).

Por otra parte, en la Figura 3.4.B se observa la reflexión ancha entre los 15° (2θ) y 30° (2θ) característico de la sílice amorfa presente en ambos compósitos. Sin embargo, el compósito SBA/K10-1 tiene la presencia de impurezas como la muscovita y el cuarzo, contenidas en la montmorillonita utilizada, así como las reflexiones (130) y (330), esto indica la presencia superficial de la montmorillonita en el SBA-15. En cambio, en el compósito SBA/K10-2 solo se identifica al cuarzo pero no se distinguen las principales reflexiones características de la montmorillonita. Por lo tanto, en el compósito SBA/K10-2 la arcilla estaría en partículas más pequeñas en la superficie del SBA-15.

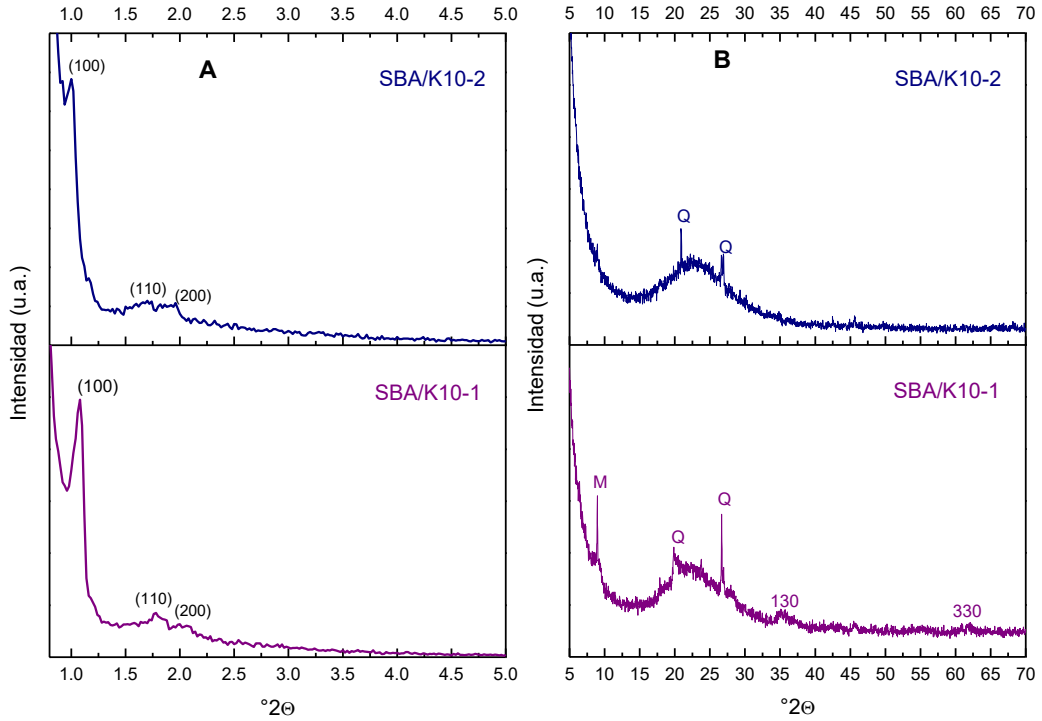


Figura 3.4 Difractogramas de rayos X de los compósitos SBA/K10-1 y SBA/K10-2 A) ángulos pequeños; B) ángulos grandes.

3.1.2 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

Los espectros de infrarrojo de los precursores y de los compósitos se presentan en la Figura 3.5. En todo los casos existen vibraciones en la región de 3400 a 3600 cm^{-1}, correspondientes a los grupos ^{-}OH. En el SBA-15 se observa una vibración a 1070 cm^{-1}, que se asocia a los enlaces O-Si-O y Si-O (Zhang *et al.*, 2011), mientras que la vibración observada a 800 cm^{-1} representa una frecuencia de estiramiento simétrico del Si-O-Si y las vibraciones a 1640 y 960 cm^{-1} corresponden a una frecuencia de estiramiento de Si-O-H (Qi *et al.*, 2008).

En ambos compósitos se encuentran las vibraciones características del SBA-15, pero dado que las bandas características de la montmorillonita son parecidas a las del SBA-15 y la cantidad de montmorillonita presente en los compósitos está en menor proporción que el SBA-15, no se logran apreciar las bandas de la arcilla en los espectros de los compósitos. Sin embargo, las caracterizaciones por difracción de rayos X indican la presencia de la arcilla en los compósitos elaborados.

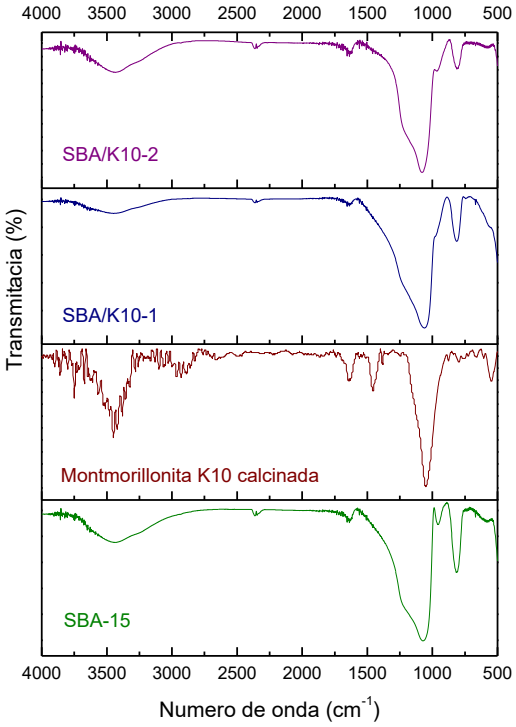


Figura 3.5 Espectros de infrarrojo de los compósitos y sus precursores

3.1.3 FISISORCIÓN DE N_2

Con la caracterización por fisisorción de nitrógeno se determinaron los parámetros texturales de cada uno de los materiales gracias al análisis a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N_2, Figura 3.6.

Las isotermas del SBA-15 y de los compósitos son del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Esta isoterma es usual en los sólidos mesoporosos, en donde se presenta un incremento gradual en la cantidad adsorbida de N_2 a presiones relativas intermedias. Además en este tipo de isotermas es característico encontrar un lazo de histéresis de tipo H1, asociado de igual forma a los materiales mesoporosos. Que en este caso es característica de una distribución homogénea del tamaño (mayor a 3 nm.) y forma de los poros.

La isoterma de la montmorillonita también es de tipo IV, pero con un lazo de histéresis tipo H3, característica de una porosidad que propician las estructuras laminares de las arcillas que presentan una heterogeneidad en la forma de los poros.

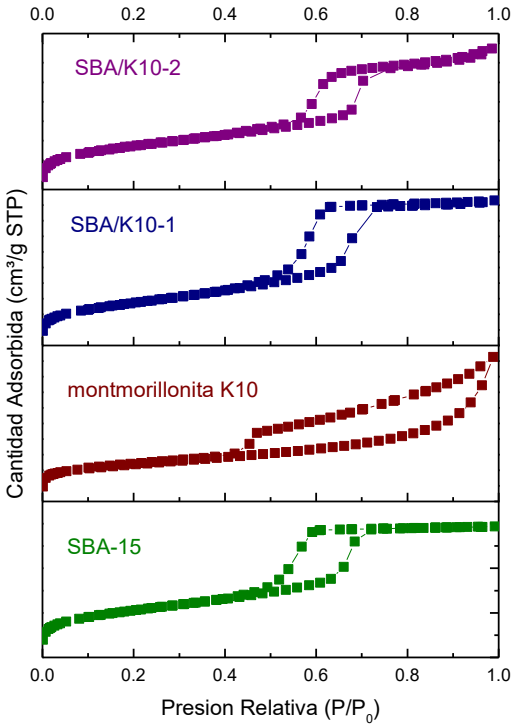


Figura 3.6 Isotermas de adsorción y desorción para los materiales precursores y los compósitos.

Dado que el tipo de lazo de histéresis brinda información acerca de los poros en cuanto a su homogeneidad, forma y ordenamiento; con ayuda del método de BJH aplicado a la isoterma de desorción, se determinó el diámetro de poro que poseen los materiales utilizados en este trabajo. El SBA-15 mostró un tamaño promedio de poro de 45 Å (4.5 nm), un poco menor al valor reportado en la bibliografía, que está entre 5-7 nm. (Zhao *et al.*, 1998), pero está dentro del rango del valor correspondiente a los materiales mesoporosos (2 nm.-50 nm.). La montmorillonita calcinada presenta un diámetro promedio de poro de 36 Å (3.6 nm), menor al valor del SBA-15 y referente a los compósitos elaborados a base de estos dos materiales, el SBA/K10-1 tiene un diámetro promedio de poro de 46 Å (4.6 nm) y 53 Å (5.3 nm) para el compósito SBA/K10-2. El compósito SBA/K10-1 presenta un valor muy similar al del SBA-15, en cambio el compósito SBA/K10-2 tiene un ligero aumento en el valor del tamaño de poro, esto se podría deber a que la montmorillonita, en el caso del segundo compósito, se integra en la estructura de SBA-15, mientras que en el primer compósito, la montmorillonita solo puede recubrir superficialmente los poros del SBA-15.

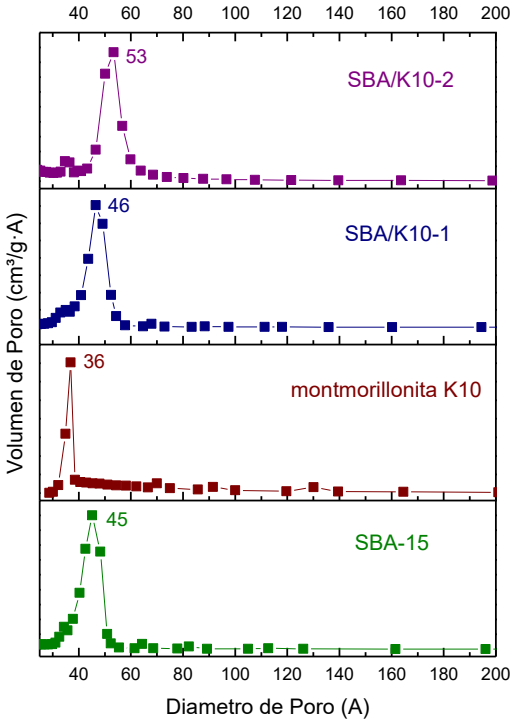


Figura 3.7 Diámetros de poro de los materiales precursores y los compósitos.

En la Tabla 3. se presentan los resultados obtenidos de las características texturales de los materiales.

Tabla 3.1 Características texturales de los compósitos y de sus precursores.

Característica		SBA-15	Montmorillonita	SBA/K10-1	SBA/K10-2
A_{BET}	m^2/g	751.0	83.0	487.0	961.0
A_{MIC}		74.0	31.0	8.0	326.0
A_{MES}		660.0	-	453.0	498.0
A_{EXT}		17.0	-	26	137
V_{TOT}	cm^3/g	0.93	0.13	0.72	1.2
V_{MIC}		0.02	0.01	0.004	0.14
V_{MES}		0.91	0.12	0.716	1.06
$Ø_{poro}$	nm	4.5	3.6	4.6	5.3
d_{100}		8.63	-	8.20	8.75
EPM		5.46	-	4.86	4.80

S_{BET}= A_{mic}+A_{mes}+A_{ext}.; A_{mic}: área microporosa; A_{mes}: área mesoporosa; A_{ext}: área no porosa, V_{Mic},V_{Mes}: Volumen micro y mesoporoso; *Se obtuvo restando el volumen total de poro (BJH desorción) y el V_{mic}.
Ø =diámetro de poro; d_{100}= distancia interplanar; EPM= espesor de muro $[(2d_{100}/(3)_{0.5})-Ø]$

El área superficial del SBA-15 se encuentra dentro del valor esperado (Zhao *et al.*, 1998). En efecto, el compósito SBA/K10-1 presenta un área superficial menor a la del SBA-15 (264 m^2/g menor) debido a que las micropartículas de la montmorillonita están obstruyendo los canales de los poros del SBA-15, impidiendo el paso del N_2. Por lo tanto se observa una disminución del área mesoporosa. Asimismo el diámetro de poro permanece casi constante en ambos materiales, lo que comprueba que la montmorillonita se encuentra en recubiendo parte de la superficie del SBA-15.

Ahora bien, el compósito SBA/K10-2 presenta un incremento en el área superficial (210 m^2/g mayor al área del SBA-15). Además se observa un aumento

importante del área microporosa. El método de preparación *in situ* propicia una característica bimodal de las propiedades texturales: áreas micro y mesoporosa. Se comprueba también que existen dos máximos en la distribución del diámetro de poro (Figura 3.7). Uno con valor promedio de 5.3 nm característico del SBA-15, y otro de 3.6 nm, característico de la arcilla.

3.1.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

3.1.4.1 SBA-15

En la Figura 3.8, se presentan las micrografías obtenidas con aumentos de 1000x, 2500x, 5000x y 10000x. Para el SBA-15, se observan aglomerados de un tamaño aproximado de 20 µm, con una superficie aparentemente lisa. Las partículas que conforman al aglomerado son de aproximadamente 5 µm -10 µm y presentan una morfología globular.

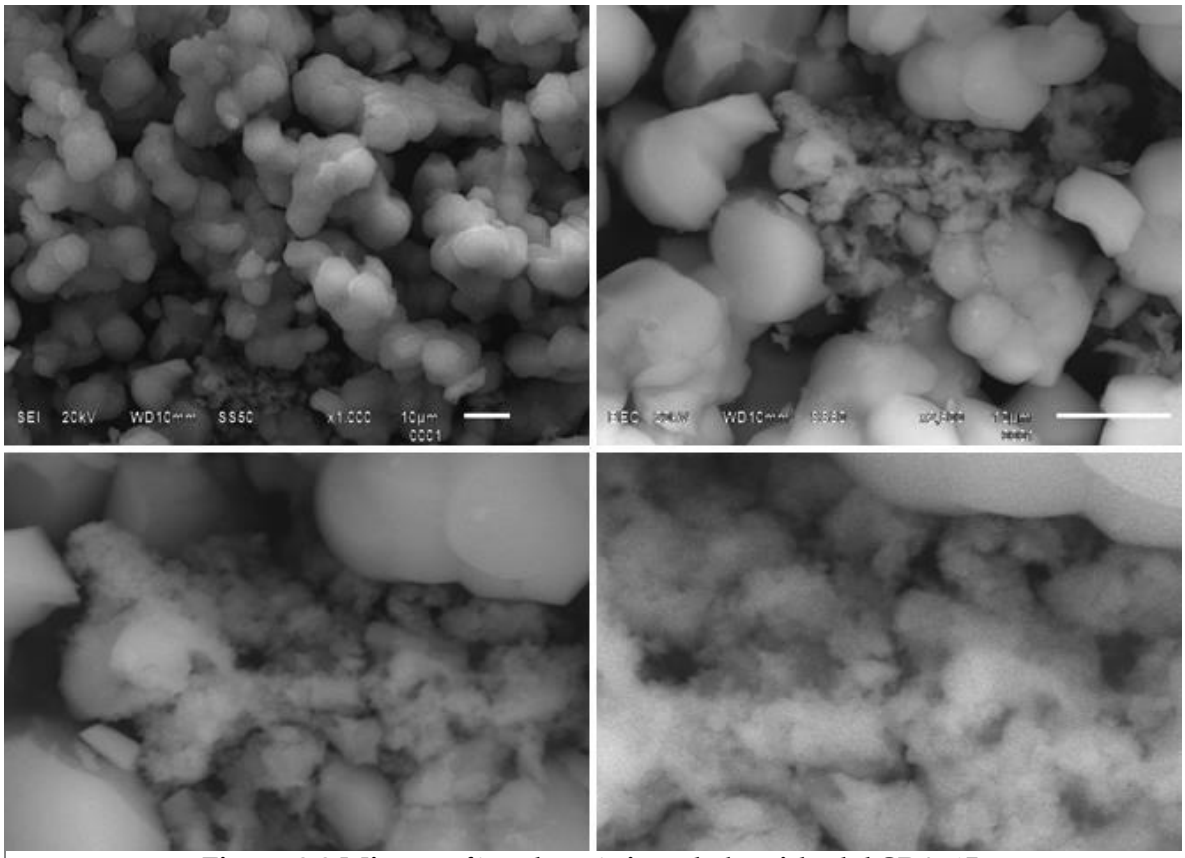


Figura 3.8 Micrografías electrónicas de barrido del SBA-15.

Se realizó el análisis por espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDX), y mediante una selección aleatoria de tres áreas del material se obtuvo un promedio de los elementos químicos que componen a cada muestra.

En este caso, el SBA-15 está constituido, como era de esperarse, por silicio y oxígeno, el espectro del análisis elemental se presenta en la Figura 3.9.

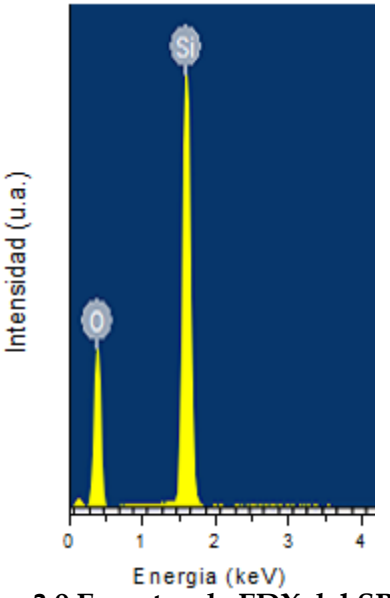


Figura 3.9 Espectro de EDX del SBA-15.

Al final de esta sección se presenta la Tabla 3.2, que resume los datos de la composición química obtenida tanto para el SBA-15 como para los demás materiales y se corrobora que el SBA-15 es un material formado principalmente por silicio y va de acuerdo a lo descrito en la literatura. Cabe mencionar que este tipo de análisis no es muy cuantitativo en la totalidad del material porque sólo es de manera superficial; ocasionando que los datos no sean totalmente representativos.

3.1.4.2 MONTMORILLONITA K10

Las micrografías obtenidas para la montmorillonita K10 se presentan en la Figura 3.10; en ellas se observan partículas tipo hojuela, morfología característica

de la montmorillonita, dada su formación laminar. Las partículas son de tamaños variables desde las 2µm hasta las 8µm; estas se encuentran apiladas y en un primer alejamiento se presentan de forma heterogénea.

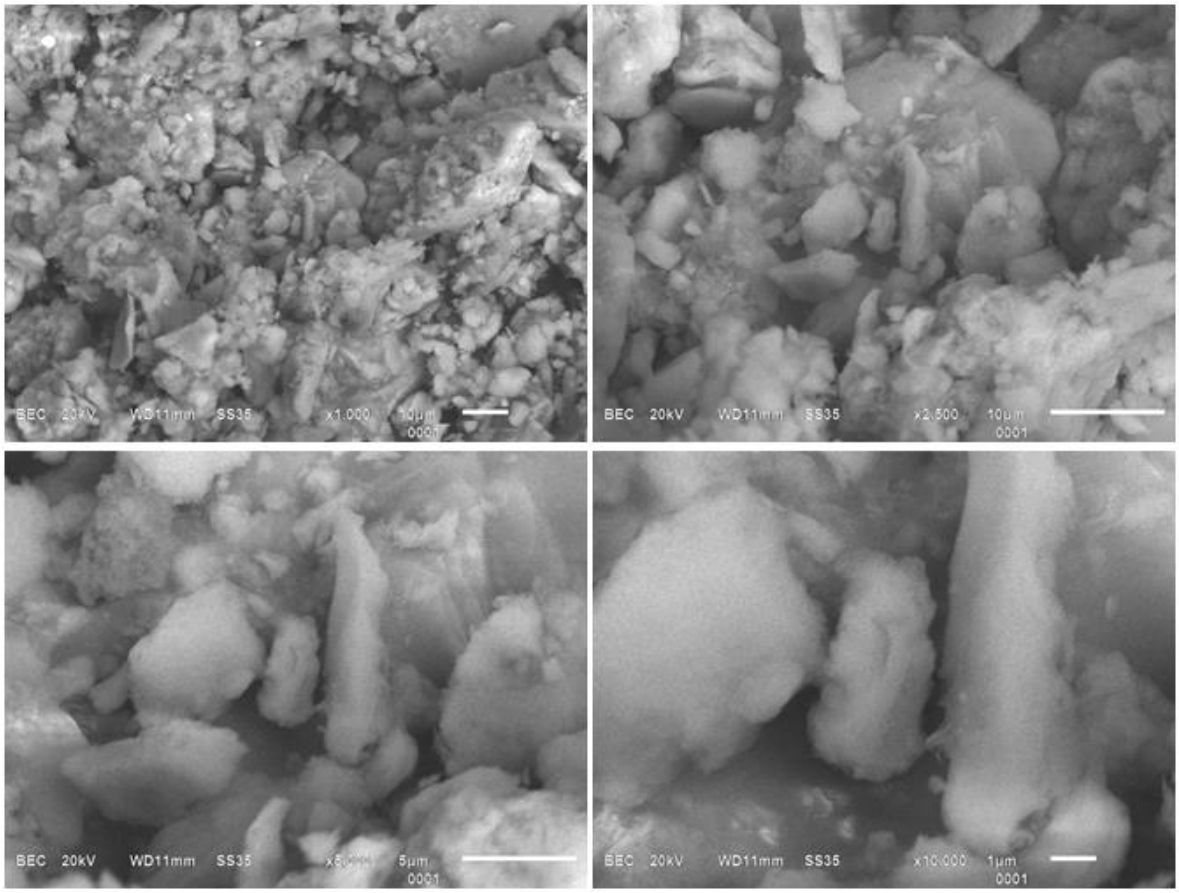


Figura 3.10 Micrografías electrónicas de barrido de la montmorillonita K10.

Los elementos característicos de esta arcilla son principalmente el oxígeno y el silicio, así como el magnesio y el aluminio, como se muestra en la Figura 3.6 del espectro de EDX obtenido.

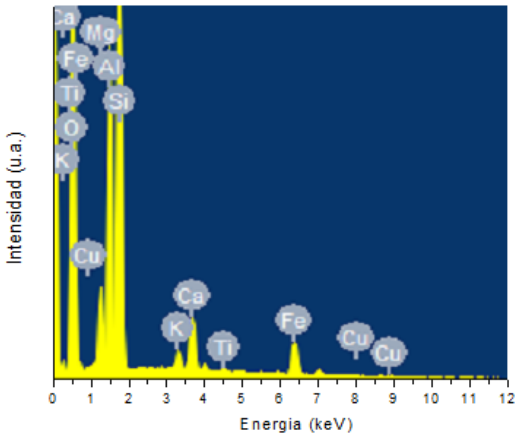


Figura 3.11 Espectro de EDX de la montmorillonita K10.

La Tabla 3.2 muestra los porcentajes en peso de la composición química de la montmorillonita K10, donde encontramos a los principales elementos que la conforman: oxígeno y silicio, magnesio, aluminio y calcio. La presencia del potasio es por la impureza detectada en la difracción de rayos X conocida como muscovita, en cuya composición química se encuentra a este elemento. El detector logró captar intensidades muy bajas de titanio, hierro y cobre, que se encuentran presentes como impurezas en el cuarzo, que se identificaron anteriormente por difracción de rayos X.

3.1.4.3 COMPÓSITOS DE SBA-15 Y MONTMORILLONITA K10

Las micrografías del compósito SBA/K10-1 se presentan en la Figura 3.12, se observan tanto la morfología de los aglomerados del SBA-15 y las de la montmorillonita, por la presencia de hojuelas. Como se comprobó mediante difracción de rayos X, se observa la presencia de la arcilla montmorillonita K10 en este compósito y en efecto, las partículas están integradas de forma heterogénea de tal manera que aún se distinguen las dos morfologías características de los materiales precursores. El tamaño de las hojuelas varía de 1μm a 2μm; en cambio de los aglomerados el tamaño es de 10 μm aproximadamente.

Con apoyo del espectro de EDX (Figura 3.13) se identificaron los elementos que componen a este compósito, encontrándose todos los elementos presentes tanto del SBA-15 como de la montmorillonita K10. Los valores de los elementos que componen a la montmorillonita disminuyen, esto se debe al porcentaje con que fue preparado el compósito, 25% en peso de montmorillonita K10

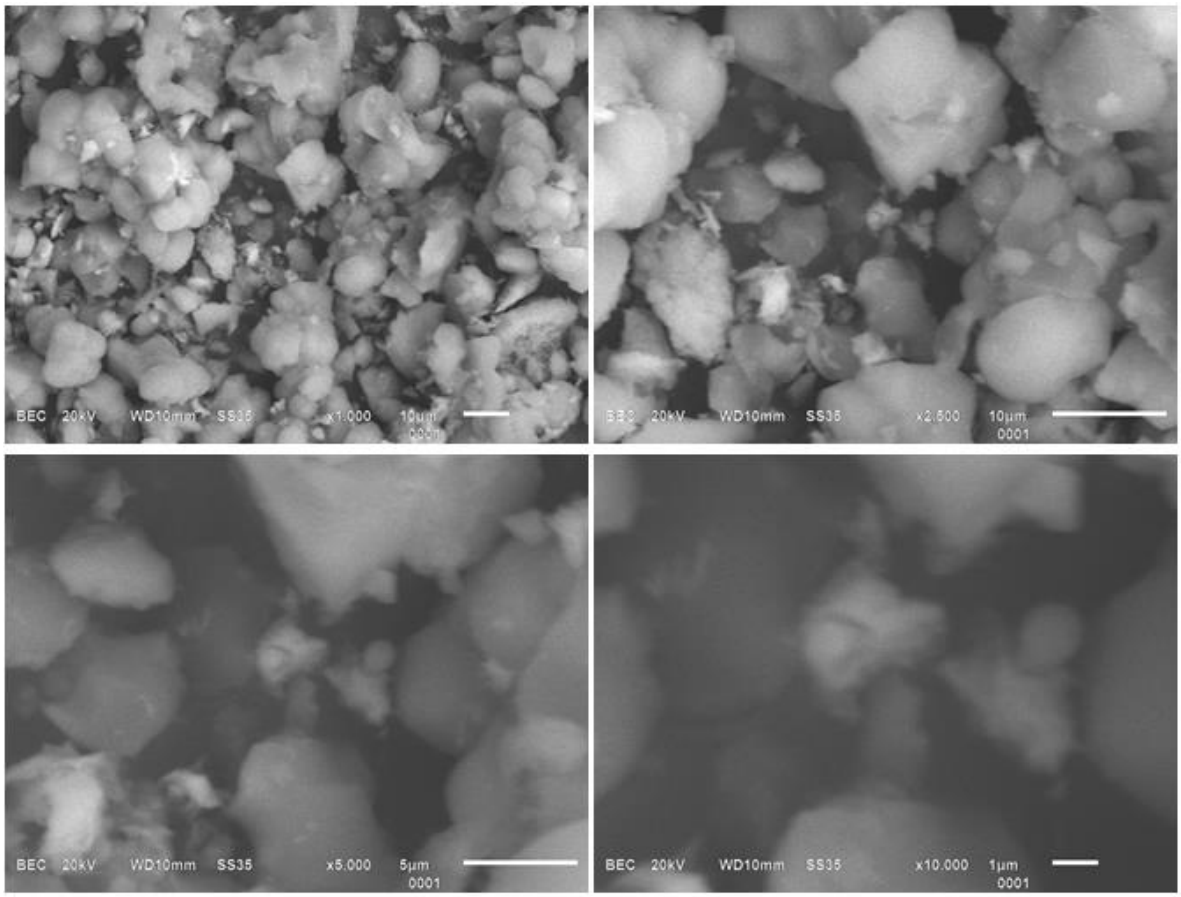
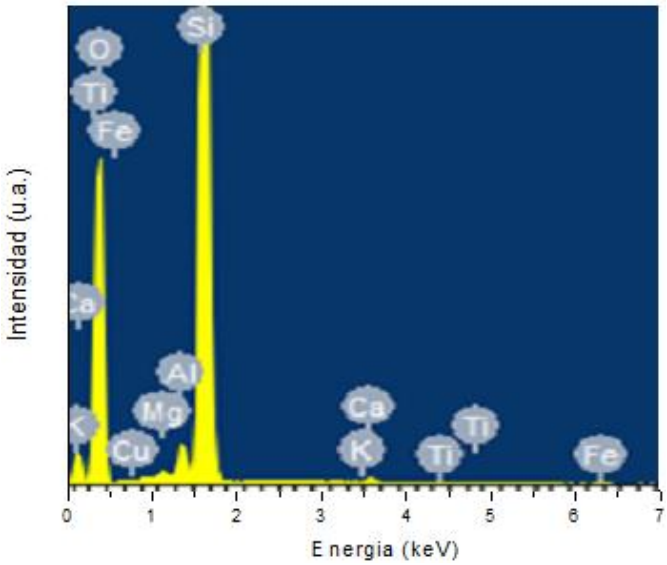


Figura 3.12 Micrografías electrónicas de barrido del compósito SBA/K10-1.



. **Figura 3.13 Espectro de EDX del compósito SBA/ K10-1.**

Por otra parte, en la Figura 3.14 se presentan las micrografías del compósito SBA/K10-2, donde se observa que las partículas son más pequeñas comparadas con el primer compósito. Se presentan aglomerados de diferentes tamaños y partículas con morfologías esféricas que van de 1 μm a 2μm aproximadamente. No se logra distinguir la morfología característica de la montmorillonita. Esto debido a las condiciones muy ácidas de síntesis. En efecto, la arcilla pudo sufrir los siguientes fenómenos:

1. Parte de la arcilla se solubilizó debido a la acidez de la preparación inicial de este compósito (pH inicial <1) e irse en los lavados que se efectuaron.
2. Parte de la arcilla se delaminó e interaccionó con el TEOS para formar parte de la estructura del SBA-15 y además formar una fase que presenta la característica microporosa demostrada por fisisorción de nitrógeno.

En cuanto a la composición química, por EDX (Figura 3.15), se logró detectar una pequeña cantidad de aluminio (0.13% en peso) y de magnesio (0.03% en peso). Si se comparan estos resultados con el compósito SBA/K10-1 (Al= 1.53% en peso, Mg= 0.47% en peso) se llega a la conclusión de que efectivamente existe una pérdida de montmorillonita en el compósito SBA/K10-2. En consecuencia, tampoco se detectan las intensidades de potasio, titanio, hierro y cobre. Es importante observar que la cantidad de silicio de éste compósito (33.97% en peso), es muy cercana a la observada en el compósito SBA/K10-1. Esto demuestra que la mayor parte del silicio de la montmorillonita pudo integrarse en la estructura del SBA-15 o formar partículas de sílice que presentan microporosidad y que se encuentran externas a la superficie del SBA-15 (partículas esféricas).

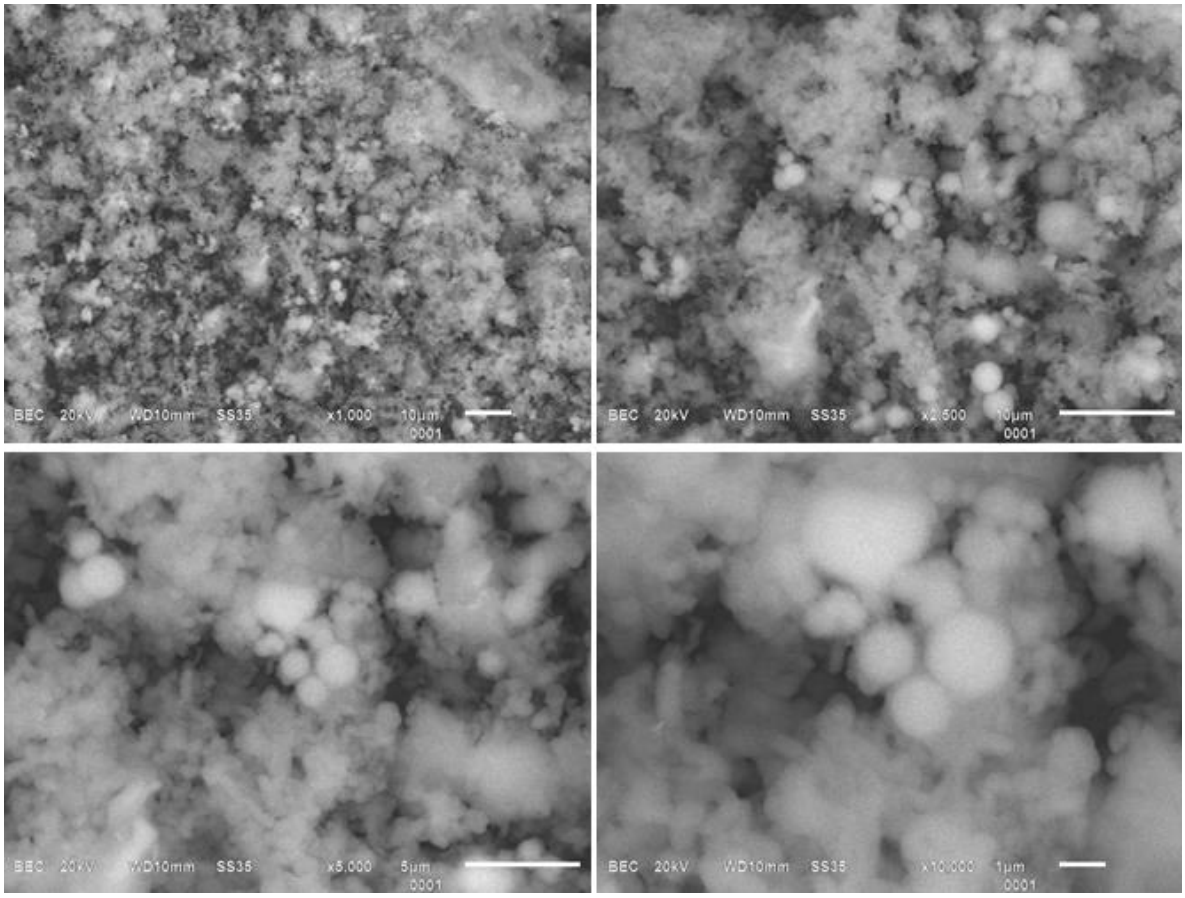


Figura 3.14 Micrografías electrónicas de barrido del compósito SBA/K10-2.

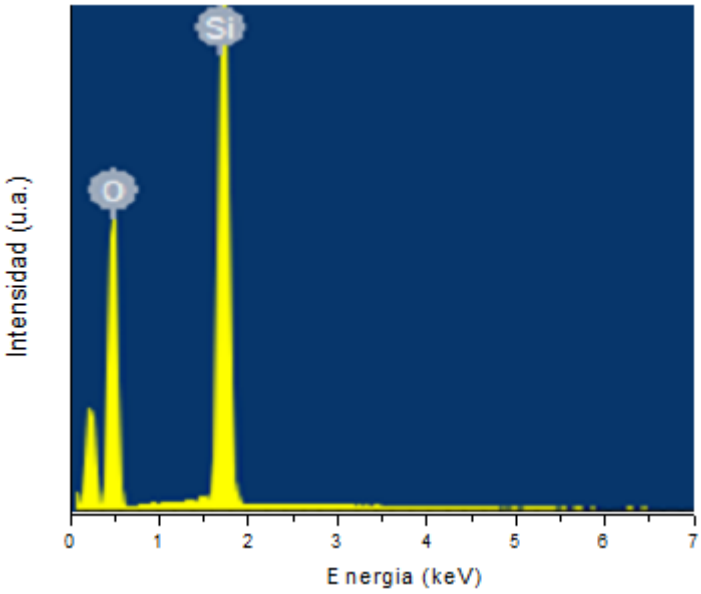


Figura 3.15 Espectro de EDX del compósito SBA/ K10-2.

Tabla 3.2 Composición química de los materiales precursores y los compósitos

MATERIAL	ELEMENTO	PESO (%)
SBA-15	O	58.41
	Si	41.35
MONTMORILLONITA K10	O	58.18
	Mg	2.37
	Al	8.55
	Si	24.26
	K	0.77
	Ca	2.05
	Ti	0.16
	Fe	3.53
	Cu	0.12
SBA/K10-1	O	61.44
	Mg	0.47
	Al	1.53
	Si	35.45
	K	0.12
	Ca	0.35
	Ti	0.02
	Fe	0.55
	Cu	0.08

MATERIAL	ELEMENTO	PESO (%)
SBA/K10-2	O	65.85
	Mg	0.03
	Al	0.13
	Si	33.97
	Ca	0.02

.

3.2 ANÁLISIS DE ADSORCIÓN DEL 2, 4-D EN LOS MATERIALES

Los espectros UV-vis obtenidos de la adsorción del 2, 4-D tanto en los materiales precursores como en los dos compósitos obtenidos se presentan en las Figuras 3.16 y 3.17 respectivamente.

Una banda de absorbancia se encuentra presente en la longitud de onda de 229 nm, que es característico del 2, 4-D, dada la referencia del herbicida a 10 ppm.

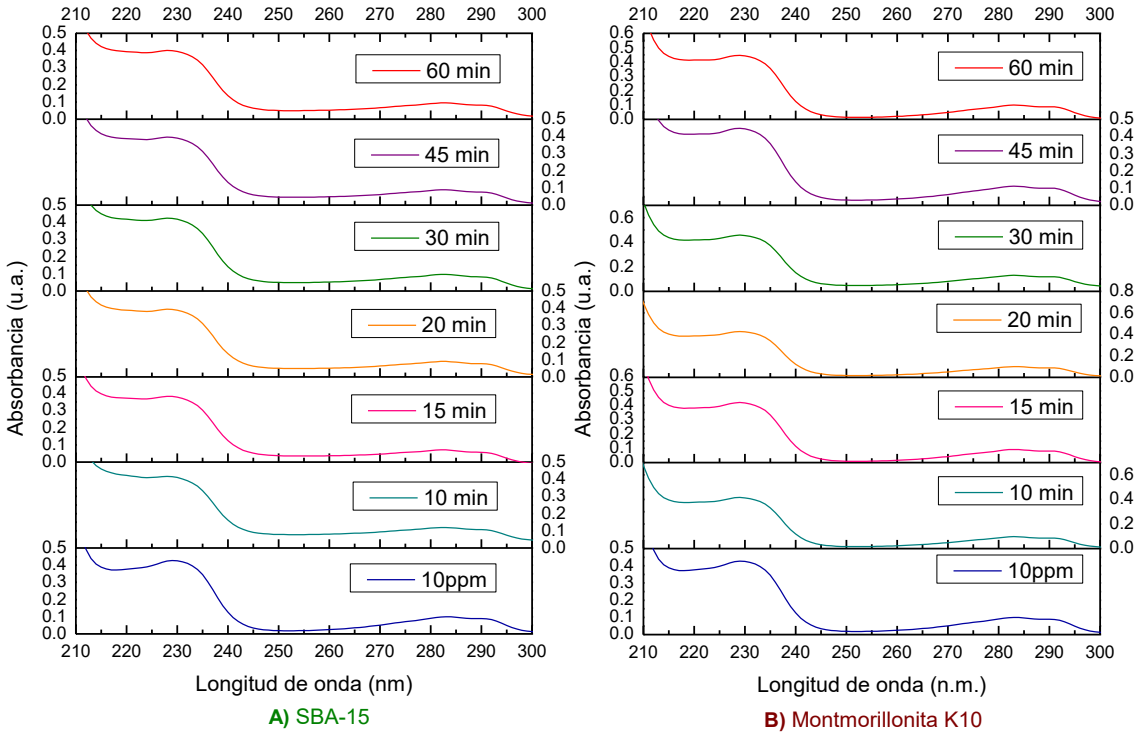


Figura 3.16 Espectros de UV-Vis de la adsorción del 2, 4-D en los materiales precursores: A) SBA-15; B) montmorillonita K10.

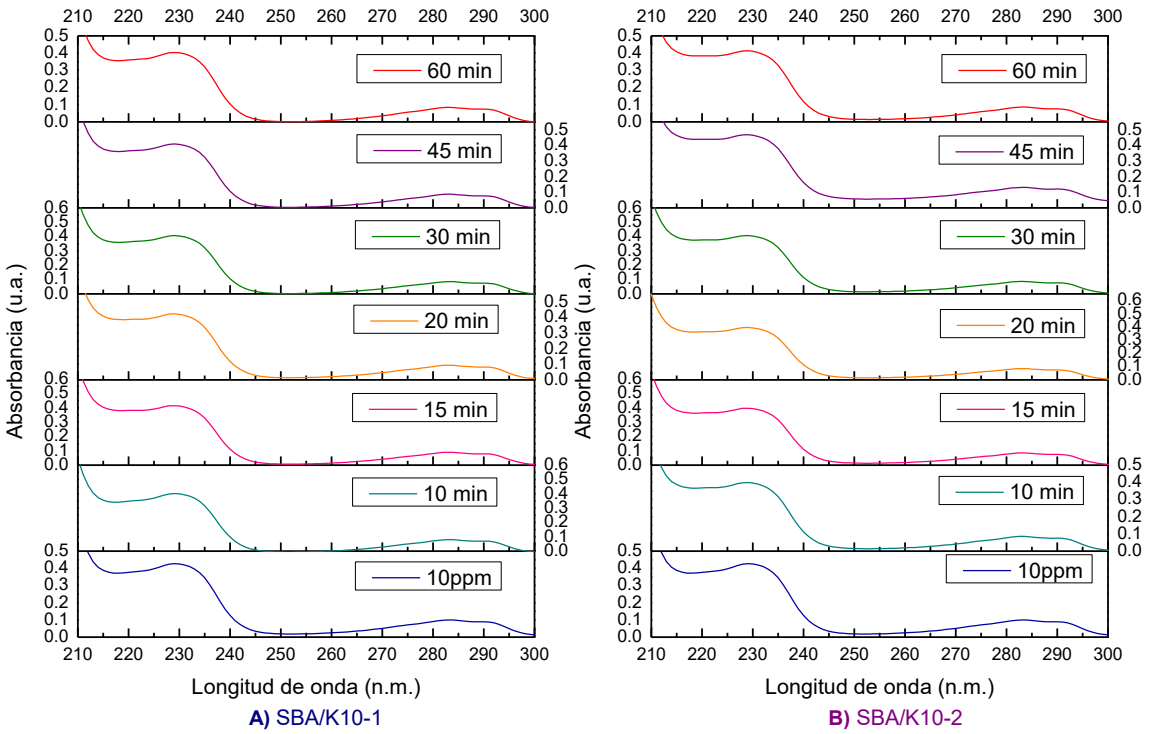


Figura 3.17 Espectros de UV-Vis de la adsorción del 2, 4-D en los compósitos: A) SBA/K110-1; B) SBA/K10-2.

Se observa que la máxima adsorción del 2,4-D se presenta entre los 10 y 20 minutos y después existe un estado de adsorción-desorción del herbicida dentro del material, y no se observa que llegue al estado de equilibrio; en la Tabla A.1, del anexo A.3 se muestran los resultados obtenidos de este análisis.

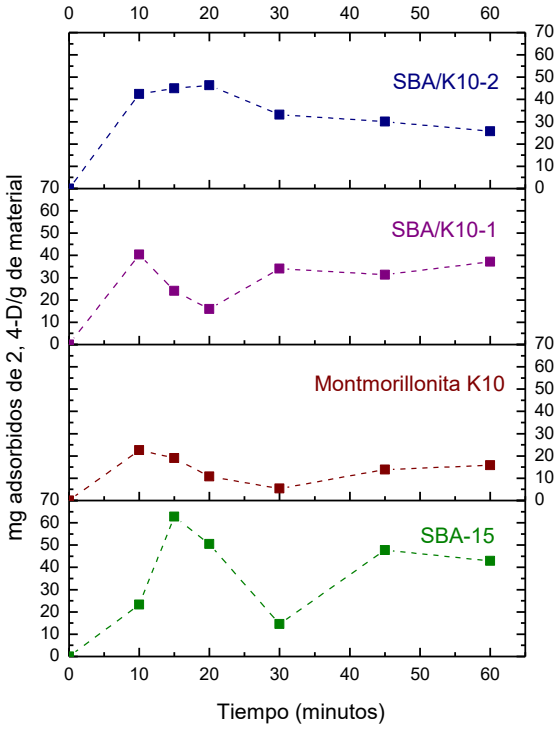


Figura 3.18 Adsorción del 2,4-D en los materiales.

De acuerdo a la Figura 3.18, el tiempo donde ocurre la adsorción máxima es en el minuto 10 para la montmorillonita K10 y el Compósito SBA/K10-1; para el SBA-15 fue al minuto 15 y para el compósito SBA/K10-2 el minuto 20.

Esto se resume en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Resumen de la cantidad adsorbida de 2,4- D en los materiales.

Material	mg de 2, 4-D adsorbido/g de material
SBA-15	63
montmorillonita K10	23
SBA/K10-1	40
SBA/K10-2	46

El 2, 4-D es una molécula de tamaño considerable, por lo que el área mesoporosa de los materiales es la propiedad textural primordial para que se lleve a cabo la adsorción de este herbicida (ver Tabla 3.1, p.45). Este mismo fenómeno fue observado por Shankar *et al*; 2006, en un estudio de la eficiencia de remoción del 2, 4-D en compósitos de zeolitas con TiO_2.

El SBA-15 (660 m^2/g de área mesoporosa) fue el material que mayor cantidad de 2, 4-D adsorbió con 63 mg/g, situación esperada. En cambio el compósito SBA/K10-2 (498 m^2/g de área mesoporosa) adsorbió 46 mg/g, y este valor no es muy variable del compósito SBA/K10-1 (453 m^2/g de área mesoporosa) con una cantidad adsorbida de 40 mg/g. Como era de esperarse la montmorillonita es la que adsorbe al herbicida en menor cantidad con 23 mg/g, (área BET es de 83 m^2/g).

A pesar de que el SBA-15 adsorbe una mayor cantidad de 2,4-D, se ha comprobado en estudios anteriores (Rodríguez, 2015), que ocurre un fenómeno de desorción casi inmediato a la adsorción máxima como podemos observar en la

Figura 3.18. Mientras que los compósitos presentan perfiles de adsorción muy similares al observado en la montmorillonita. Esto sugiere que la montmorillonita propicia la interacción superficial con la molécula del 2, 4-D.

3.3 ANÁLISIS DE DESORCIÓN DEL 2, 4-D EN LOS MATERIALES

Los espectros UV-vis obtenidos a diferentes tiempos de la desorción del 2, 4-D tanto en los materiales precursores como en los dos compósitos obtenidos se presentan en las figuras 3.19 y 3.20 respectivamente.

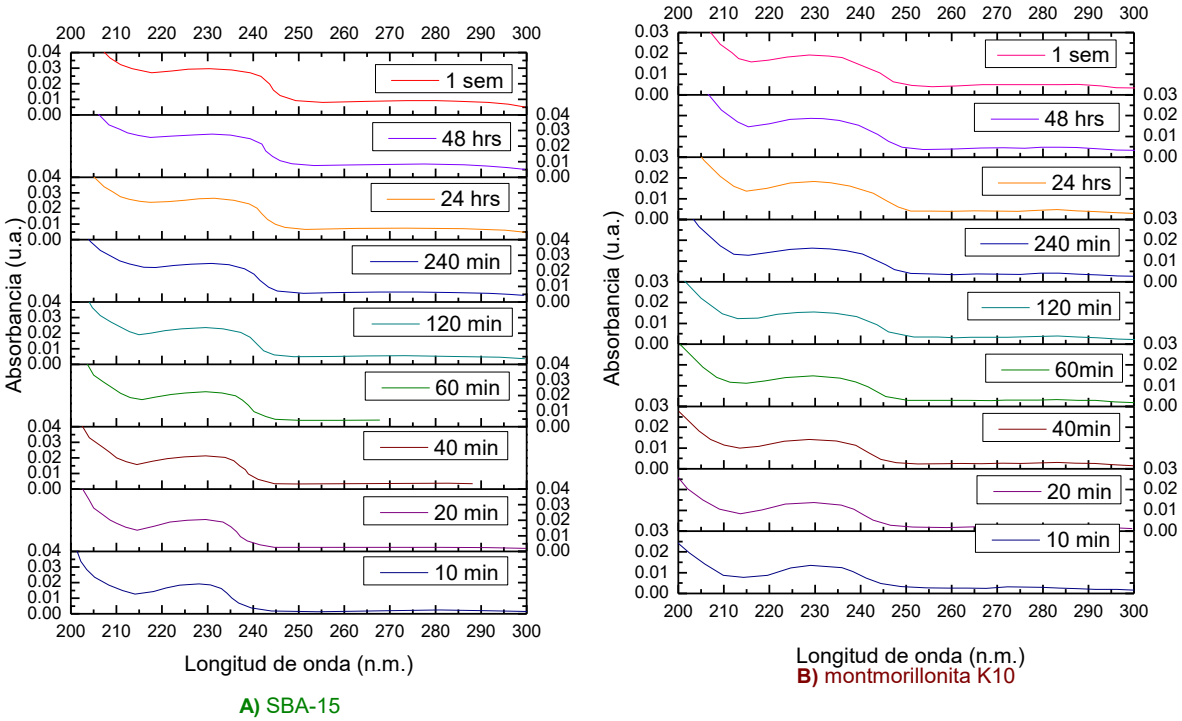


Figura 3.19 Espectros de UV-Vis de la desorción del 2, 4-D en los materiales precursores: A) SBA-15; B) montmorillonita K10.

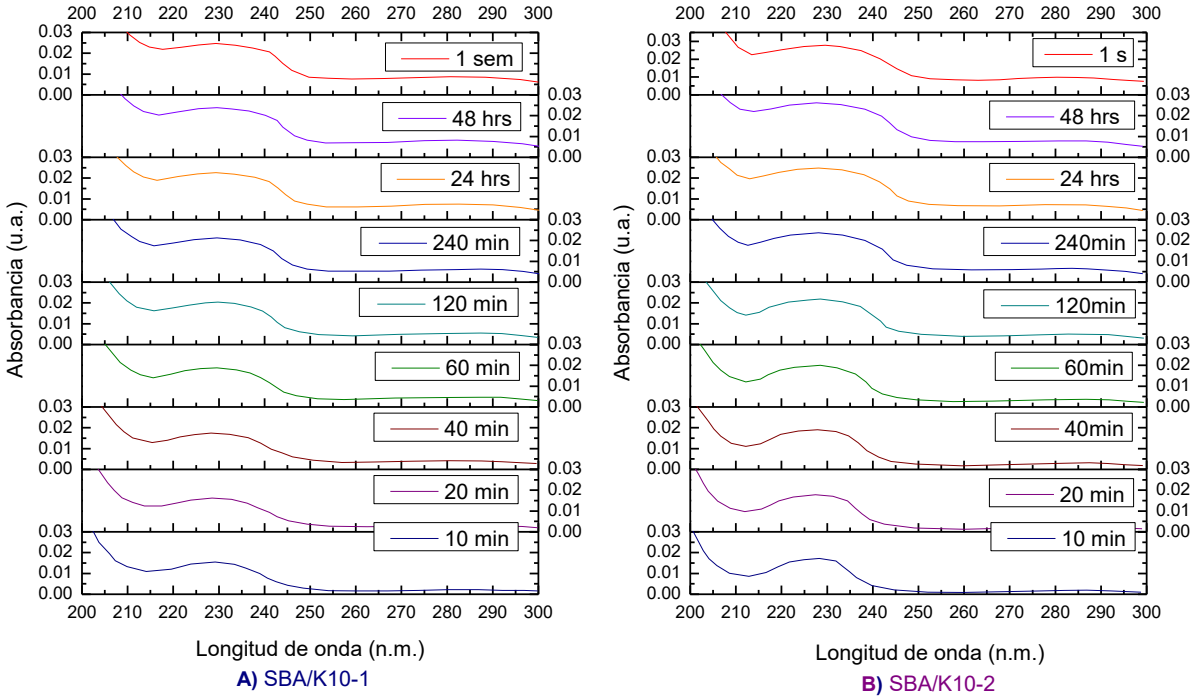


Figura 3.20 Espectros de UV-Vis de la desorción del 2,4-D en los materiales compósitos: A) SBA/K10-1; B) SBA/K10-2.

Al contrario que en la adsorción, en dónde en el comportamiento del espectro va disminuyendo la absorbancia, en la desorción se aprecia como la absorbancia va aumentando, lo que indica la presencia del herbicida liberado en solución acuosa.

La finalidad de encapsular con alginato de calcio es para proveer una mejor manipulación de los materiales que contienen al herbicida, además de estabilidad tanto para el material como para evitar la degradación del herbicida adsorbido. En este trabajo la desorción ya no se llevó a cabo con los materiales sin encapsular, debido a qué en estudios previos (Rodríguez, 2015), dónde se emplearon compósitos de montmorillonita K10 y SBA-15 para la capto-liberación del herbicida atrazina, la liberación con los materiales sin encapsular fue muy rápida en los primeros 20 minutos, dónde casi el 50% del herbicida se libera en ese tiempo. En cambio, la liberación con el material encapsulado se llevó a cabo de manera continua a través de los tiempos establecidos, además de que en efecto,

disminuyó la degradación del herbicida presentando una vida de anaquel de por lo menos dos meses.

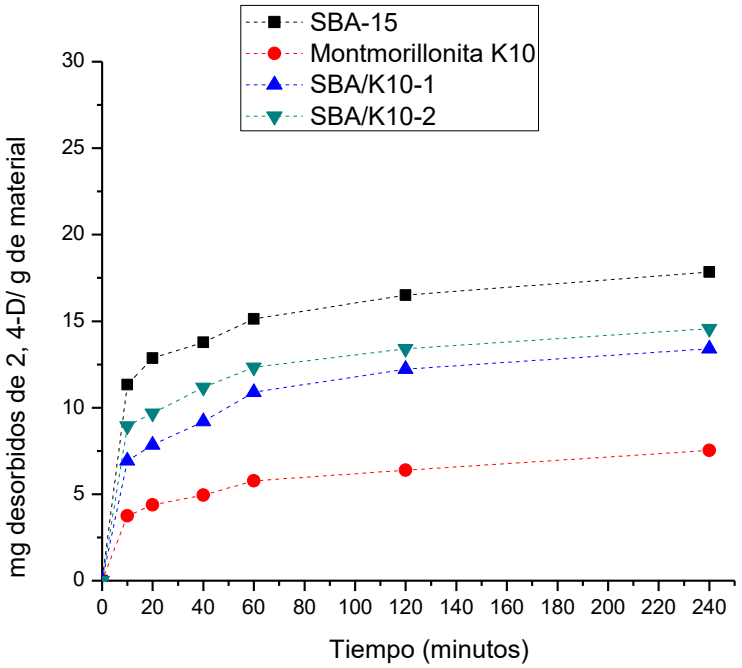


Figura 3.21 Desorción del 2, 4-D en los materiales durante los tiempos de 10, 20, 40, 60, 120 y 240 minutos.

En la Figura 3.21, se presenta el comportamiento de la desorción del 2,4-D en los primeros 240 minutos; la Figura 3.22 muestra la desorción del herbicida a partir de 24 horas o 1440 minutos. Por último, en la Figura 3.23 se observa la desorción desde el tiempo cero a una semana.

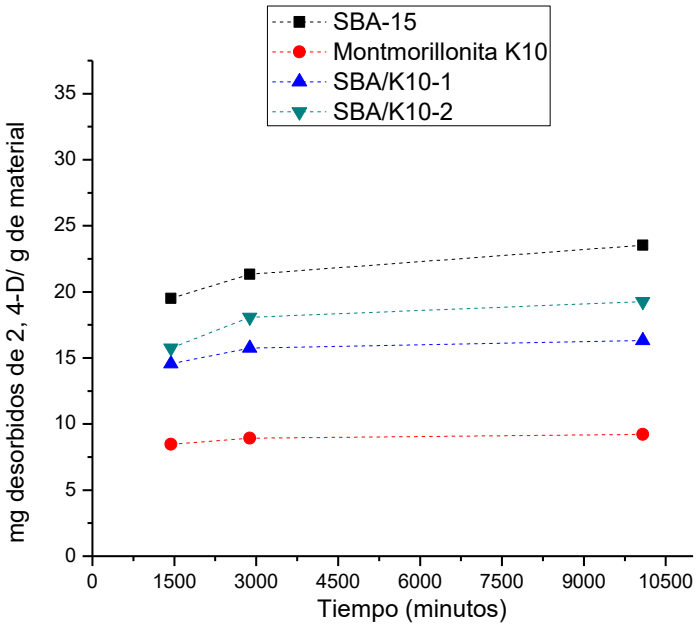


Figura 3.22 Desorción del 2, 4-D en los materiales durante los tiempos de 24 horas, 48 horas y 1 semana.

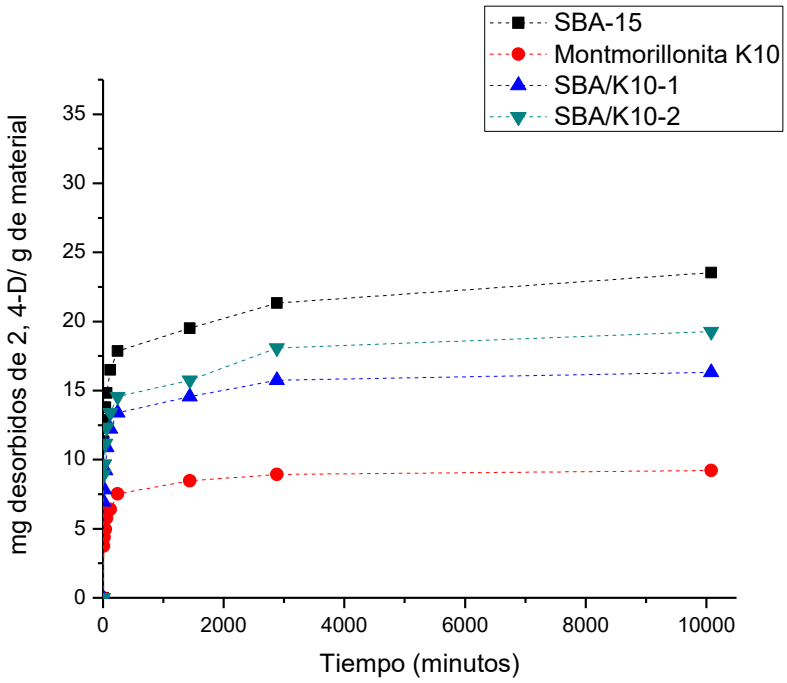


Figura 3.23 Desorción del 2, 4-D en los materiales durante los tiempos de 10, 20, 40, 60, 120, 240, 1440, 2880 y 10080 minutos.

La desorción del 2,4-D en cada material tuvo una liberación continua y se puede ver que los compósitos elaborados, coadyuvan a la liberación controlada. En la Tabla 3.4 se presenta un resumen de los mg de 2,4-D desorbidos en una semana. El compósito SBA/K10-2 fue el que mayor cantidad de 2,4-D liberó, con 19 mg/g de material. El compósito SBA/K10-1 liberó 16 mg/g. En cambio, para los materiales precursores, el SBA-15 liberó la mayor cantidad de 2,4-D con 27 mg/g y 9 mg/g para la montmorillonita K10.

Tabla 3.4 Resumen de la cantidad desorbida de 2,4-D en una semana

Material	mg de 2, 4-D desorbido/g de material
SBA-15	27
montmorillonita K10	9
SBA/K10-1	16
SBA/K10-2	19

De acuerdo al estudio de Nejati *et al*; (2013) para la remoción 2, 4-D en solución acuosa, de los diferentes modelos de cinéticos de difusión existentes es posible y viable emplear una ecuación de pseudo-segundo orden para evaluar la velocidad de remoción del 2, 4-D (Ecuación 3.1). Se ha demostrado este modelo se ajusta mejor a los datos experimentales, para la desorción del 2, 4-D.

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_d} Q_e^2 + \left(\frac{1}{Q_e}\right) t \tag{3.1}$$

Dónde:

- t es el tiempo en minutos
- Qt es la cantidad desorbida ($\frac{mg}{g}$) en el tiempo dado.
- Qe es la cantidad desorbida en el equilibrio ($\frac{mg}{g}$)
- K_d es la constante de desorción ($\frac{g}{mgmin}$)

En la Figura 3.24 se presentan los perfiles de la ecuación de pseudo-segundo orden para la desorción del 2, 4-D de los pellets que contenían a los materiales.

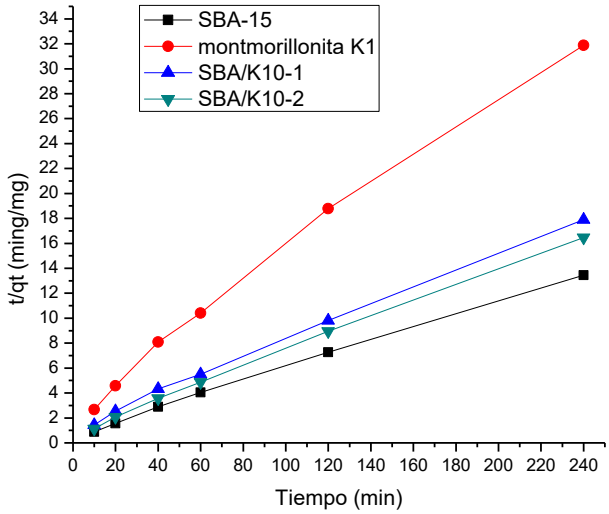


Figura 3.24 Perfiles de desorción del 2, 4-D de lo pellets, empleando la ecuación de pseudo-segundo orden.

Con la ayuda de la Figura 3.24 se obtuvo la constante de desorción (K_d) para cada uno de los materiales empleados en este análisis. Demostrando así, que el SBA-15 contenido en el pellet es el material que más rápido desorbe el 2, 4-D, seguido por el

compósito SBA/K10-2; el compósito SBA/K10-1 es el compósito que tiene una liberación continua y más lenta. Por último la montmorillonita que es el material más lento al liberar el 2, 4-D, tal como se muestra en la Tabla 3.5, sin embargo también es el material que menor cantidad de herbicida liberó.

Tabla 3.5 Constantes de desorción (K_d)

Material encapsulado con alginato	SBA-15	Montmorillonita K10	SBA/K10-1	SBA/K10-2
Constante de desorción (K_d) $\frac{g}{mgmin}$	581.25	28.12	172.95	356.13
Intercepto	0.59	2.47	1.18	0.78
Pendiente	0.054	0.12	0.07	0.06
R^2	0.9978	0.9919	0.9974	0.9982

Con esto se comprueba que los compósitos empleados en este trabajo son una alternativa viable para la mejora de la formulación del 2, 4-D, ya que ambos demostraron ser adsorbente y liberadores de este herbicida.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de este trabajo de tesis, donde se sintetizaron dos compósitos a base de SBA-15 y una arcilla montmorillonita, con la finalidad de poder utilizarlos como adsorbentes del herbicida 2,4-D, se obtuvieron las conclusiones que se mencionan a continuación.

- Se lograron sintetizar tanto el SBA-15, como los dos compósitos propuestos a base de SBA-15 y montmorillonita K10, uno mediante la técnica *in situ, que* consistió en agregar la arcilla al momento de sintetizar el SBA-15 y el otro de manera *ex situ,* donde una vez sintetizado el SBA-15, se mezcló por agitación con la arcilla. Ambos compósitos se prepararon con una composición nominal de 25% en peso de la arcilla.
- Las técnicas de caracterización proporcionaron información acerca de su composición y estructura. Con la difracción de rayos X se logró comprobar que ambos compósitos conservan la estructura del SBA-15, además de que se presentaron rasgos característicos del difractograma de la montmorillonita, esto se debe a que la arcilla se logró dispersar en la superficie del SBA-15. Con la espectroscopia de infrarrojo se pudo constatar que los dos compósitos presentaron vibraciones características de los materiales precursores. Con la microscopia electrónica de barrido y el EDX se lograron observar las características morfológicas de los materiales y la composición química de estos. En cuanto a su morfología los compósitos presentaron partículas aglomeradas características del SBA-15 y partículas en forma de hojuelas como las de la montmorillonita. El compósito SBA/K10-2 el que por sus condiciones de síntesis, presenta una mayor dispersión de la arcilla. Además se logró comprobar que los compósitos están principalmente constituidos por óxido de silicio y compuestos por los elementos característicos de la montmorillonita, como lo son el Ca, Mg, y Al.

Se obtuvieron las áreas superficiales por el método de BET, donde el SBA-15 presentó un área de 751 m^2/g, cuyo valor es aceptable para los materiales mesoporosos de este tipo. El compósito SBA/K10-1 tuvo un área inferior a la del SBA-15, con 487 m^2/g, en cambio, el compósito SBA/K10-2 presentó un área más grande que el SBA-15, con 961 m^2/g. En el compósito preparado *ex situ* es posible que la arcilla se encuentre dispersa en la superficie del SBA.15, mientras que en el compósito preparado *in situ* la arcilla se integró con el SBA-15.

Los diámetros de poro que presentan cada uno de los materiales comprueban que en efecto son mesoporosos, ya que sus diámetros son de 4.5 nm. para el SBA-15, y de 4.6 nm. para el compósito SBA/K10-1. El compósito SBA/K10-2 presentó un diámetro de poro de 5.3 nm., ligeramente mayor al primer compósito.

- Todos los materiales demostraron ser adsorbentes del herbicida 2,4-D. El compósito SBA/K10-2 fue el que mayor cantidad de herbicida logró adsorber con 46 mg/g.
- Los materiales se encapsularon con alginato de calcio para llevar a cabo la desorción del 2, 4-D. El compósito SBA/K10-2 presentó una liberación de 19 mg/g lo largo de una semana; pero el compósito SBA/K10-1 presentó una liberación de 16 mg/g en una semana, además de que el compósito SBA/K10-1 resultó ser el que liberaba de manera continua al herbicida, como lo comprueba su k_d=172.95 $\frac{g}{mgmin}$
- Los objetivos planteados para la realización de esta tesis se cumplieron con éxito y se concluye que el empleo de la montmorillonita K10 y SBA-15, como precursores de compósitos mesoporosos encapsulados en alginato de calcio permiten una mayor adsorción y una liberación controlada de 2,4-D, y son una excelente propuesta para mejorar la formulación de este herbicida;

la utilización de estos compósitos no afectarían al ambiente y pueden contribuir a un mejor manejo de este herbicida y disminuir su inserción en los suelos donde se aplique.

PERSPECTIVAS

Dado que en este trabajo se estudió la adsorción-desorción de un herbicida, todavía queda por proponer la formulación más adecuada para ofrecer un producto que disminuya el impacto ambiental ocasionado por la contaminación de herbicidas.

Como perspectivas o continuaciones para este proyecto se espera analizar la desorción de los compósitos mediante HPLC, una técnica aún más precisa para poder calcular la cantidad que se libera del material.

Aunque se han llevado a cabo experimentos en el laboratorio, también es necesario iniciar con experimentos directamente en suelos cultivados, en donde se utilice el 2, 4-D como herbicida y determinar la eficacia de las formulaciones con compósitos encapsulados con alginato de calcio.

Todo ello es un arduo trabajo que no solo involucra a unos cuantos. El campo y los agricultores mexicanos necesitan de soluciones para mejorar y contar con una mayor calidad en los alimentos que consumimos.

BIBLIOGRAFÍA

Agulhon, P; Markova, V; Robitzer, M; Quignard, F; & Mineva, T. (2012). Structure of Alginate Gels: Interaction of Diuronate Units with Divalent Cations from Density Functional Calculations. *Biomacromolecules*, (13)1, 1899-1907.

Agulhon, P; Robitzer, M; David, L; & Quignard, F. (2012). Structural Regime Identification in Ionotropic Alginate Gels: Influence of the Cation Nature and Alginate Structure. *Biomacromolecules*, (13)1, 215-220.

Albert, L. A. (2005). Panorama de los plaguicidas en México. *VII Congreso de Actualización en Toxicología Clínica*, Nayarit, México.

Badui, S. (1993). *Química de los Alimentos.* México D.F. Pearson Educación. 3° Edición.

Bejarano G, F. (2004). En *Guía Ciudadana para la Aplicación del Convenio de Estocolmo.* RAPAM, IPEN, ONUDI, PNUMA, GEF.

Bejarano G, F. (2007). En *2,4-D, Respuestas a preguntas frecuentes. Razones para su prohibición mundial.* Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México.

Breguet, V; Boucher, J; Pesquet, F; Vojinovic, V; Von Stockar, U; & Marison, I. (2008). Immobilization of rapeseed press-cake in an alginate matrix for the sorption of atrazine. *Water Research, (42*), 1606–1612.

Cabrera, M. A. (2003). Estudio de liberación controlada del herbicida alaclor en suelo y agua mediante la elaboración de microesferas de etilcelulosa. *XL Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal en el Departamento de Química de Interfases en Procesos Medioambientales*. Sevilla, España.

Cardoso, L. P; Celis, R; Cornejo, J; & Valim, J. B. (2006). Layered Double Hydroxides as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 5968-5975.

Cejudo Espinosa, E. (2010). *Los Humedales y la Contaminación por Herbicidas.* Recuperado el 27 de Febrero de 2015, de Proyectos Web del Instituto de Ecología A.C.: http://proyectos.inecol.edu.mx/

Cheraghali, R; Tavakoli, H; & Sepehrian, H. (2013). Preparation, characterization and lead sorption performance of alginate-SBA-15 composite as a novel adsorbent. *Scientia Iranica*, 1028–1034.

Chunyan, S., Feng, Z., Shengfang, L., & Fangqin, C. (2015). Synthesis of SBA-15 enapsulated ammonium molybdophosphate using Qaidam natural clay and its use in cesium ion adsorption. *Royal Society of Chemistry*.

CICOPLAFEST. (2000). *Informe Sexenal de la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (1994-2000).* México.

CICOPLAFEST. (2004). *Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control y uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas.* México.

Crosara, A. (2007). *El Suelo y los Problemas Ambientales.* Recuperado el 25 de Febrero de 2015, de Universidad de la República de Uruguay: http://edafologia.fcien.edu.uy/

Cruz Guzmán, M; Celis, R; Hermosín, M; & Cornejo, J. (2005). Formulaciones de Liberación Lenta de Herbicidas Basadas en Montmorillonitas Modificadas con Cationes Orgánicos Naturales. *Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones*, 186-195.

Estrada, R; Lemus, D; Mendoza, D; & Rodríguez, V. (2010). Hidrogeles biopoliméricos potencialmente aplicables en agricultura. *Revista Iberoamericana de Polímeros, (*12) 2, 76-87.

Fernández Pérez, M; Flores Céspedes, F; González Pradas, E; Villafranca Sánchez, M; Pérez García, S; & Garrido Herrera, F. (2004). Use of Activated Bentonites in Controlled-Release Formulations of Atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 3888-3893.

GEF, U. (2002). En *Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances, South East Asia and South Pacific.*

Goyne, K; Chorover, J; Zimmerman, A. R; Komarneni, S; & Brantley, S. L. (2004). Influence of mesoporosity on the sorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica. *Journal of Colloid and Interface Science, (*272), 10-20.

Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, (34), 451-465.

Instituto Nacional de Estadística & Geografía. (2014). *Boletín de Información Oportuna del Sector Alimentario* . México : Instituto Nacional de Estadística y Geografía .

Instituto Nacional de Estadística & Geografía. (2013). *Panorama Agropecuario en México: Censo Agropecuario 2007.* México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

Khalil, T. A., Chaabene, S. B., Boujday, S., Blanchard, J., & Bergaoui, L. (2015). A new method for elaborating mesoporous SiO_2/montmorillonite composite materials . *Journal Sol-Gel Science Technology*, (75), 436-446.

Kresge, C. T; Leonowicz, M. E; Roth, W. J; Vartuli, J. C; & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature, (*359), 710-712.

Labrada, R. C. (1996). *Manejo de Malezas para Países en Desarrollo.* Obtenido de Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación: http://www.fao.org/docrep/t1147s/t1147s0e.htm#capítulo10.Herbicidas

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*,(41), 207-219.

Lezeharia, M; Baslya, J. P; Baudu, M; & Bouras, O. (2010). Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, (*366), 88–94.

Liu, K; Li, Y; Xu, F; Zuo, Y; Zhang, L; Wang, H; & Liao, J. (2009). Graphite/poly (vinyl alcohol) hydrogel composite as porous ringy skirt for artificial cornea:. *Materials Science and Engineering*, (1)9, 261-266.

Mangonon, P. (2001). *Ciencia de materiales: Selección y diseño.* México: Pearson Education. 1° Edición.

Nejati, K., Davary, S., & Saati, M. (2013). Study of 2, 4- dicloropheoxyacetic acid (2, 4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. *Applied Surface Science*, , 67-73.

Newalkar, B; Komarneni , S; & Katsuki, H. (2000). Rapid Synthesis of mesoporous SBA-15 Molecular Sieve by a microwave-Hydrotermal Process. *Chemical Communications*, 23, 2389-2390.

Pabón, G. E; Borja, O. S. M; Ordóñez, L. J; & Ramírez, V. A. (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA*, (1)19, 123-132.

Parlett, C. M. A; Keshwalla, P; Wainwright, S. G; Bruce, D. W; Hondow, N. S; Wilson, K; & Lee, A. F. (2013). Hierarchically ordered nanoporous pd/sba-15 catalyst for the

aerobic selective oxidation of sterically challenging allylic alcohols. *ACS Catalysis,* (9)3, 2122-2129.

Pashkova, V; Wloch , E; Mikolajczyk, A; & Laniecki M, S. (2009). Composite SBA-15/MFI Type Materials: Preparation, Characterization and Catalytic Performance. *Catalysis Letter, (*2)128, 64-71.

Qi, Q; Zhang, T; Zheng, X; & Wan, L. (2008). Preparation and humidity sensing properties of Fe-doped mesoporous silica SBA-15. *Sensors and Actuators B: Chemical,* (1)135, 255-261.

Rivera, J. A; Fetter, G; Baños, L; Guzmán, J; Bosch, P. (2009) New hydroxyapatite-hydrotalcite composites I. synthesis. Journal of Porous Materials, (16), 401-408.

Rodriguez, A. L. M; Ruiz, S. A. R; Lewis, D. W; Gomez, A; Mialane, P; Marrot, J; & Mellot D. C. (2010). Zeolitic polyoxometalates metal organic frameworks (Z-POMOF) with imidazole ligands and Keggin ions as building blocks; computational evaluation of hypothetical polymorphs and a synthesis approach. *Physical Chemistry Chemical Physics,* (30)12, 8632-8639.

Rodríguez, Ana G. (2015) Diseño de materiales compósitos nanoestructurados a partir de SBA-15, montmorillonita y alginato de calcio para la capto-liberación de Herbicidas (Tesis de Maestría). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.

Pérez Verdejo, A., Sampieri, A., Pfeiffer, H., Ruiz Reyes, M., Santamaría, J. D., & Fetter, G. (2014). Nanoporous composites prepared by a combination of SBA-15 with Mg–Al mixed oxides. Water vapor sorption properties. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, (5) 1226-1234.

Rosales Robles, E; & Esqueda Esquivel, V. (2006). *Clasificación y Uso de Herbicidas por su Modo de Acción.* Recuperado el 27 de Febrero de 2015, de Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias: http://biblioteca.inifap.gob.mx/

Secretaría de Agricultura, G. D. (2014). *Atlas Agroalimentario 2014: Con los Pies en la Tierra.* México: Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera.

Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria. (2014). *Buen Uso y Manejo de Agroquímicos* . Recuperado el 22 de Enero de 2015, de Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria : www.senasica.gob.mx

Stucky, G. D; Monnier, A; Schüth, F; Huo, Q; Margolese, D; Kumar, D; & Chmelka, B. F. (1994). Molecular and atomic arrays in nano- and mesoporous materials synthesis.

Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, (1)240, 187-200.

Vargas-Rodríguez, Y. M; Gómez-Vidales, V; Vázquez-Labastida, E; García-Bórquez, A; Aguilar-Sahagún, G; Murrieta-Sánchez, H; & Salmón, M. (2008). Caracterización Espectroscópica, Química y Morfológica, y Propiedades Superficiales de una Montmorillonita Mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.* (25)1, 135-144.

Zhang, F.-A; Song, C; & Yu, C.-L. (2011). Effects of preparation methods on the property of PMMA/SBA-15 mesoporous silica composites. *Journal of Polymer Research,* (18)6, 1757-1764.

Zhao, D; Feng, J; Huo, Q; Melosh, N; Fredrickson, G; Chmelka, B; & Stucky, G. D (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, (279), 548-522.

ANEXOS

A.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica se produce al hacer incidir un haz de rayos X (a una determinada longitud de onda) en la superficie de una sustancia cristalina a un cierto ángulo. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta$$

Donde, n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de difracción, θ el ángulo de incidencia y d la distancia entre planos de átomos (distancia interplanar).

La técnica que se empleará en este trabajo será la de difracción de rayos X de polvos en la que el material a analizar es pulverizado de tal manera que forme un conjunto de micro partículas en todas las posibles orientaciones de la red recíproca. Con esta geometría todas las reflexiones se pueden medir en un solo patrón de difracción, consistente en círculos, uno para cada reflexión.

A.1.2 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica analítica instrumental que nos permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto; esto mediante la información obtenida del espectro de absorción, que muestra bandas o vibraciones características de grupos funcionales o moléculas por las que está formado el compuesto analizado.

La región infrarroja está en el rango del espectro electromagnético entre 12800 y 10 cm^{-1} longitudes de onda, y esta a su vez, está dividida en tres intervalos:

infrarrojo cercano (12800-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (4000-200 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (200-10 cm^{-1}); de esta manera, el intervalo más utilizado para la determinación cualitativa de especies moleculares es el infrarrojo medio.

A.1.3 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Teniendo en cuenta los principios de adsorción, la fisisorción es la adsorción física, donde las interacciones que se establecen en la superficie del sólido y el adsorbato (en este caso nitrógeno) son de fuerza física, así no se produce compartición ni transferencia de electrones, manteniéndose la individualidad del sólido y del adsorbato.

La fisisorción de nitrógeno se utiliza para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro de los materiales. Esto se lleva a cabo midiendo la cantidad de gas adsorbido por la muestra, que es proporcional a la masa de la muestra y depende de la temperatura y la presión del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas (Leofanti *et al*., 1998).

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller; es utilizado para la determinación del área superficial para los materiales mesoporosos; este está basado en la adsorción de nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 77 K (Leofanti *et al*., 1998).

A.1.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Esta técnica permite la observación y caracterización superficial o morfológica de los materiales, porque muestra la imagen aumentada de la superficie del material; además de que se puede determinar las variaciones de composición química e identificar las diferentes fases del material.

A grandes rasgos, su funcionamiento se basa en lo siguiente (figura A.1):

- Recorre la muestra con un haz de electrones, generado mediante un cañón de electrones.
- Cuenta con un sistema de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque para reducir la imagen en la zona de paso.
- Además, gracias a diversos detectores con que está equipado el microscopio es posible obtener imágenes de alta resolución, imágenes de composición y topografía de superficie y análisis e imágenes de distribución de los elementos e las superficies.

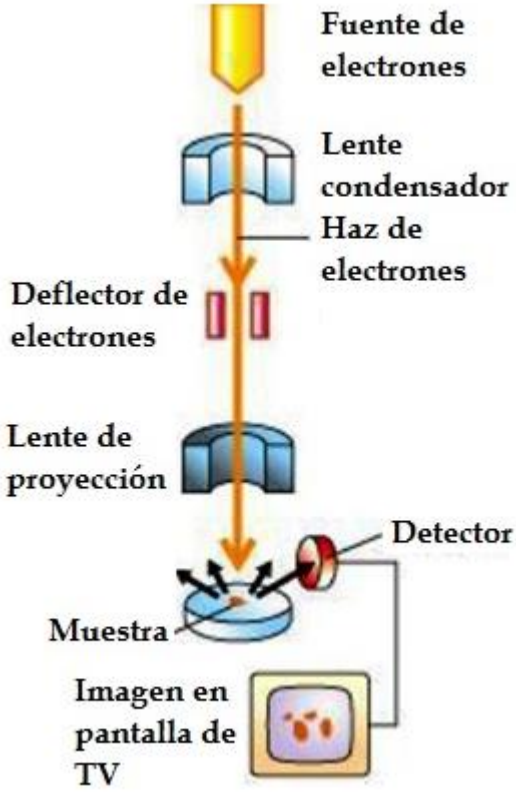
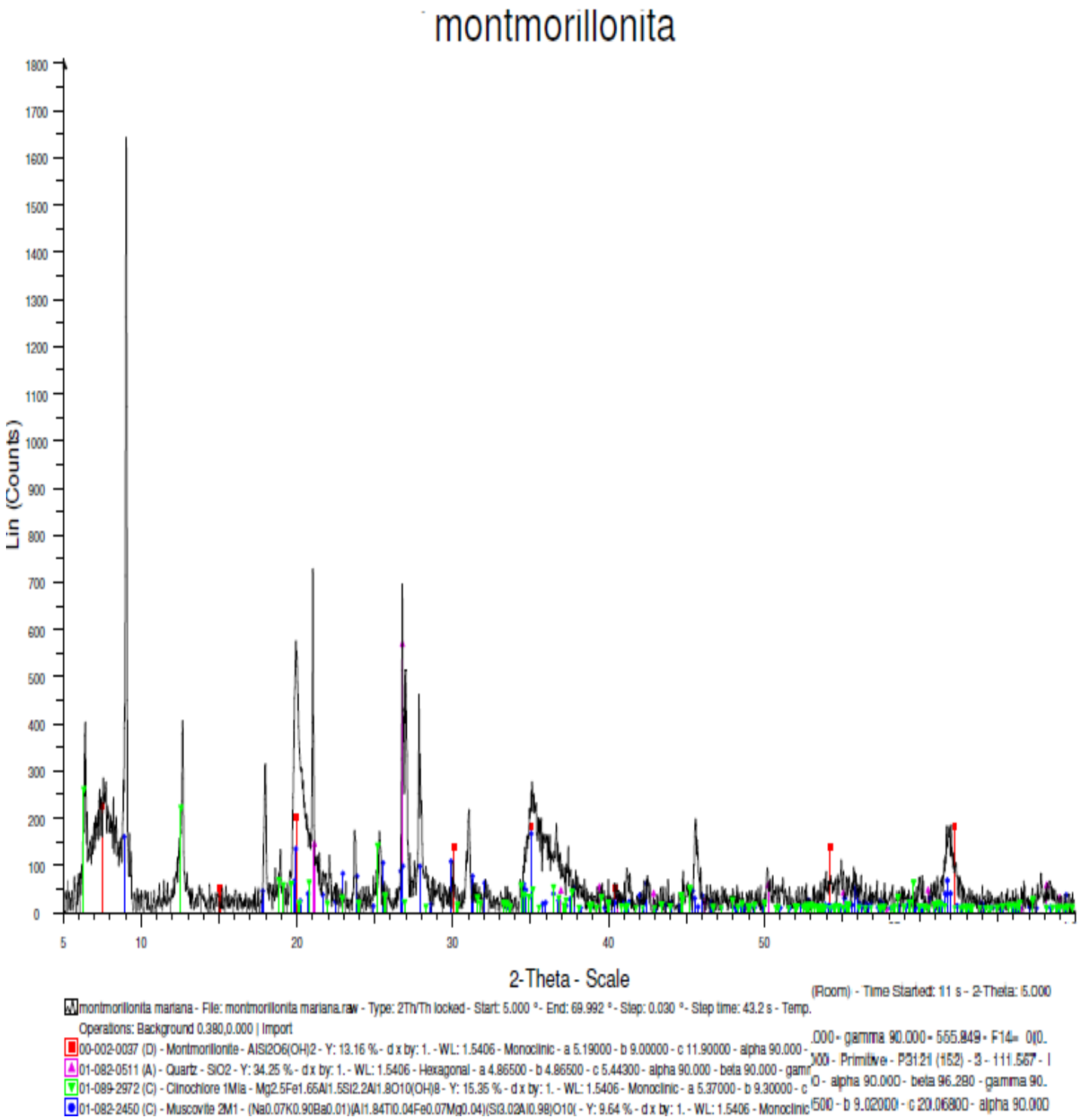


Figura A.1 Diagrama de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

A.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA MONTMORILLONITA K10



A.3 ADSORCIÓN DEL 2, 4-D EN LOS MATERIALES

En la Tabla A.1 se presentan los resultados obtenidos de la adsorción de 2, 4-D en los compósitos y materiales a través de los tiempos establecidos y analizados (10, 20, 30, 45 y 60 minutos).

Tabla A.1 Adsorción de 2,4-D en los materiales.

Material	Tiempo (min)	mg de 2, 4-D adsorbido/g de material
SBA-15	10	23
	15	63
	20	50
	30	15
	45	48
	60	43
montmorillonita K10	10	23
	15	19
	20	11
	30	5
	45	14
	60	16
SBA/K10-1	10	40
	15	24
	20	16
	30	34
	45	31
	60	37
SBA/K10-2	10	42
	15	45
	20	46
	30	33
	45	30
	60	26