

REMOCIÓN DE FENOXIACETICOS DEL AGUA MEDIANTE EL USO DE CARBONES ACTIVADOS COMERCIALES: ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES

REMOVAL OF PHENOXY ACETIC FROM WATER BY USING COMMERCIAL ACTIVATED CARBONS: EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL STUDIES

Matías Pila^{a,b}, Silvia Álvarez-Torrellas^c, García Rodríguez^c, Danila Ruiz^{a,b}, Agustín Spaltro^{a,b}, Andres Díaz Compañy^{d,e,f} y Patricia Allegretti^a

^aCEDECOR (Centro de Estudio de Compuestos Orgánicos), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 115 y 47, (1900) La Plata, Argentina.

^bCONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina.

^cGrupo de Catálisis y Procesos de Separación, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain.

^dInstituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L.N. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina.

^eComisión de Investigaciones Científicas (CIC), Calle 526 e/10 y 11, 1900 – La Plata, Argentina.

^fUniversidad Tecnológica Nacional(UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina

Palabras clave: Carbón activado; adsorción; simulación computacional; herbicidas fenoxiacéticos

Resumen. En este estudio, dos carbones activados comerciales (GAB y CBP) se utilizaron para la eliminación de los herbicidas 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) y 2.4-diclorofenoxiacético (2.4-D) de solución acuosa. Se caracterizaron los materiales adsorbentes y se evaluó su capacidad de adsorción en equilibrio. Los resultados sugieren que las propiedades microporosas del carbón activado GAB mejoran la capacidad de adsorción en comparación con el carbón CBP. Así, el aumento de la fuerza iónica favoreció la eliminación por adsorción de ambos pesticidas, pero el aumento de los valores de pH disminuyó la capacidad de adsorción. Se utilizaron estudios de simulación computacional para explorar tanto la geometría como la energía de adsorción de los pesticidas.

Keywords: Activated carbon; adsorption; computational simulation; phenoxy acetic herbicides

Abstract. In this study, two commercial activated carbons (GAB and CBP) were used for the removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid (MCPA) and 2.4-dichlorophenoxy acetic acid (2.4-D) from aqueous solution. The adsorbent materials were characterized, and their equilibrium adsorption capacity was evaluated. The results suggest that the microporous properties of GAB activated carbon enhanced the adsorption capacity in comparison to CBP carbon. Thus, the increasing in the ionic strength favored the adsorption removal of both pesticides, but increasing pH values decreased adsorption capacity. Computational simulation studies were used to explore both the geometry and energy of pesticide adsorption.

1 INTRODUCCION

La eliminación de compuestos orgánicos peligrosos del agua contaminada mediante tecnologías limpias y factibles es uno de los temas más importantes en la investigación del tratamiento del agua. Los pesticidas son uno de los contaminantes más utilizados en muchos países, especialmente donde las principales fuentes económicas son las actividades agroindustriales, como Argentina, Brasil, Chile, India, etc. Así, la contaminación de aguas naturales y subterráneas por compuestos pesticidas es un problema mundial que se ha convertido en un importante desafío para los científicos. El agua limpia es uno de los temas más importantes debido al continuo desarrollo económico mundial, el aumento constante de la población mundial y la escasez de este recurso no renovable debido al cambio climático. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., se han vertido al medio ambiente de manera inadecuada.

Los herbicidas fenoxi, una de las familias de herbicidas más utilizadas, han estado disponibles comercialmente durante muchos años. 2,4-D se utilizó por primera vez en los EE. UU. en la década de 1940. Este agroquímico es un herbicida sistémico que elimina selectivamente la mayoría de las malezas de hoja ancha provocando un crecimiento descontrolado de las mismas, pero deja la mayoría de los pastos, como cereales, césped y pastizales, relativamente indemnes. Estos compuestos se utilizan en el cultivo de choclo, maíz y pastizales y además se han utilizado como agentes defoliantes. Este agroquímico es un herbicida que mata a las plantas al cambiar la forma en que crecen ciertas células. El 2,4-D se presenta en varias formas químicas, incluidas sales, ésteres y una forma ácida. La toxicidad del 2,4-D depende de su forma. La forma también afecta lo que sucederá con el 2,4-D en el medio ambiente y los impactos que pueda tener, especialmente en los peces. El 2,4-D se usa en muchos productos para controlar las malas hierbas y, a menudo, se mezcla con otros herbicidas en estos productos. En 1987, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) declaró que el 2,4-D es un compuesto cancerígeno β -2 (IARC monographs, 1987). Recientemente, este herbicida ha sido clasificado como carcinógeno del grupo D por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA) y se sospecha que es un compuesto de alteración endocrina (EPA-PEST 2007). Se ha demostrado que actúa aumentando los espermatozoides anormales y la inmovilidad espermática, la probabilidad de trastornos de inmunodeficiencia y la incidencia de enfermedades nerviosas, renales y respiratorias. Además, también se han observado mortalidad fetal, trastornos del sistema urinario y enfermedades congénitas en los animales expuestos a este contaminante (Forest Health Protection, 2006).

El ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) es un herbicida selectivo con acción sistémica y hormonal para el control de malezas de hoja ancha en cereales y otros cultivos. Pertenece al grupo de los herbicidas hormonales, llamados así porque afectan la fisiología de las plantas del mismo modo que las auxinas naturales (en el ácido indol acético), pero de forma exagerada y sin control. Fue registrado en Canadá para su uso en sitios agrícolas, pastos finos y en silvicultura, y actualmente se encuentra entre los 10 pesticidas más importantes utilizados en Europa (Fielding M, Barcelò D, Helweg A, Galassi S, Torstensson L, van Zoonen P, Wolter R, Angeletti G, 1992). En los Estados Unidos, está clasificado como pesticida de uso restringido. La US EPA clasifica al MCPA como un contaminante potencial de las aguas subterráneas, con una concentración ambiental estimada de $47.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ para fuentes subterráneas de agua potable para uso sin riesgo para la salud humana; además, es

considerado como un posible compuesto cancerígeno y mutagénico por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer. Como herbicida de post-emergencia (Tomlin C., 1994), se utiliza cuando el cultivo ya nació, generalmente durante sus primeras etapas. Aunque no es extremadamente tóxico, recientemente se ha determinado que el MCPA puede formar complejos con iones metálicos y por lo tanto aumentar su biodisponibilidad (Kobylecka J, Ptaszynski B, Rogaczewski, R, Turek A, 2003; Kruszynski R, Bartczak TJ, Ptaszynski B, Turek A 2002). Por lo tanto, su valor DT50 en el suelo, a 20 °C, es de 24 días, mientras que en el agua es sólo de 13,5 días. El grupo carboxilo presente en su composición química es el principal responsable de su actividad química relativamente alta y domina todas las interacciones con las superficies minerales. El MCPA es muy poco soluble en agua y debido a su naturaleza aniónica es débilmente retenido por la mayoría de los componentes del suelo, quedando disuelto con una alta probabilidad de drenaje y lixiviación a aguas subterráneas y superficiales.

Se han desarrollado muchas técnicas para la eliminación de plaguicidas del agua. La adsorción se ha revelado como un método prometedor para el agotamiento de herbicidas fenoxiacéticos debido a sus características sencillas, económicas y respetuosas con el medio ambiente. Los materiales de carbono constituyen los más utilizados como adsorbentes en la eliminación de compuestos orgánicos del agua. Comercialmente, los carbones activados (CA) disponibles provienen de productos naturales como la madera y la cáscara de frutas. Pero también, es probable que cualquier material que sea abundante en carbono sea un precursor de este material. En este trabajo se han utilizado dos carbones activados comerciales, GAB y CBP, como materiales eficientes y económicos para la eliminación de ambos plaguicidas.

2 ADSORBATOS

Ambos plaguicidas fueron sintetizados a partir de datos bibliográficos (Budaver S, 1989; Organic Syntheses, Coll. 5, 1973; Buckles RE and Wawzonek S, 1948). Las estructuras moleculares y el equilibrio ácido-base de ambas sustancias se muestran en la Figura 1. Las propiedades fisicoquímicas más importantes de ambos pesticidas se resumen en la Tabla 1.

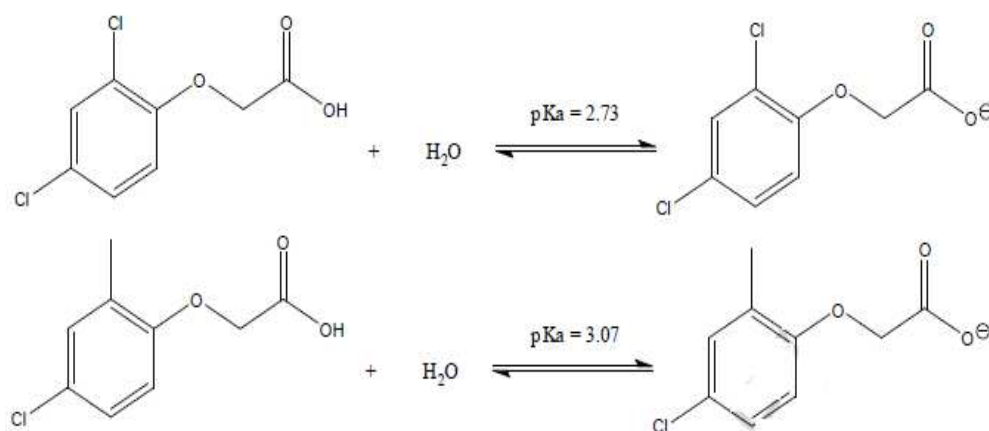


Figura 1. Equilibrio ácido-base de 2,4 – D y MCPA

Herbicida	Peso molecular (gmol ⁻¹)	Solubilidad en H ₂ O (mgL ⁻¹) a 298 K	Tamaño molecular (nm ³)
2.4-D	221	500	0.1000
MCPA	200	825	0.0964

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los herbicidas probados

Dado que ambas estructuras moleculares son muy similares, su tamaño molecular es muy similar. La diferencia más importante entre los compuestos radica en su solubilidad en agua, mayor para el contaminante MCPA.

3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Las propiedades de textura se recopilan en la Tabla 2.

Adsorbente	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{Non-mic} (m ² g ⁻¹)	S _{Mic} (m ² g ⁻¹)	V _{Total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{Mic} (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro promedio (nm)
GAB	1189	473	580	0.53	0.27	2.25
CBP	1288	1195	99	1.10	0.04	4.39

Tabla 2. Propiedades texturales de los adsorbentes probados.

Atendiendo a los valores de área superficial específica y volumen de poro, los carbones activados comerciales mostraron valores mucho más altos, por ejemplo, 1189 y 1288 m²g⁻¹ de área superficial BET; 0,53 y 1,10 cm³g⁻¹ de volumen de poro para GAB y CBP, respectivamente.

En la Tabla 3 se resumen las concentraciones medidas de grupos ácidos y básicos de los carbones activados GAB y CBP. De los resultados, el material CBP contiene mayor cantidad de grupos básicos que GAB (7.832 vs. 2.441 mmolg⁻¹), por lo que este adsorbente ofrece más propiedades en su superficie.

Adsorbente	Grupos carboxílicos (mmolg ⁻¹)	Grupos fenólicos (mmolg ⁻¹)	Grupos básicos (mmolg ⁻¹)
GAB	2.721	7.781	2.441
CBP	1.311	7.922	7.832

Tabla 3. Resultados de la titulación de Boehm de GAB y CBP.

Sin embargo, el punto de carga cero del adsorbente GAB se encontró a 7.46, siendo mayoritariamente básico, y el adsorbente CBP tomó un valor de 4.76, siendo más ácido. Esta diferencia es fundamental para analizar las interacciones que se generan entre los adsorbentes y ambos solutos. Si el pH de la solución es superior a 4,76, tanto la molécula del plaguicida como la superficie de CBP estarán cargados negativamente, lo que implicará fuerzas electrostáticas repulsivas en el proceso de adsorción, mientras que si el pH de la solución es superior a 7,46, la superficie de GAB tendrá una carga mayoritariamente negativa.

Los espectros FT-IR de ambos carbones activados se muestran en la Figura 2. Cabe destacar que ambos espectros son similares debido a la naturaleza carbonosa de los adsorbentes. Se observó una banda de alta intensidad a 3100-3500 cm⁻¹ correspondiente a la

vibración de estiramiento -OH, debido a moléculas de agua adsorbidas en la estructura del sólido. Las bandas encontradas a $2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ son características de la presencia de grupos alifáticos. Estos picos no muestran una alta intensidad, pero son representativos de los materiales de carbono. Las vibraciones a $1600\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ y 1461 cm^{-1} detectadas en el espectro CBP son indicativas de la presencia de grupos carboxilo (COOH) en la superficie de carbono. En el rango $1000\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$, el espectro CBP mostró mayor intensidad en comparación con el encontrado para el carbón activado GAB, lo que confirma la presencia de un mayor número de grupos funcionales de tipo ácido. En el espectro del carbón activado CBP, se observó una banda muy débil a 1453 cm^{-1} , atribuida a la flexión asimétrica de los grupos CH_3 .

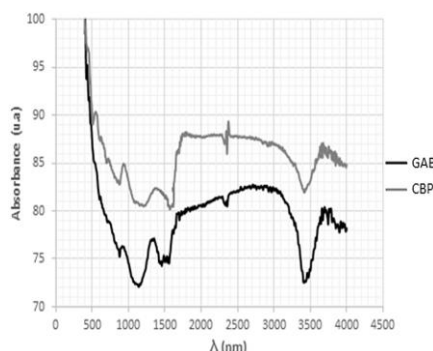


Figura 2. Espectros FT-IR de carbonos activados GAB y CBP

4 ADSORCIÓN DE MCPA Y 2,4-D

En las isothermas de adsorción de 2,4-D en GAB y CBP a diferentes valores de pH de la solución (5,0; 6,5 y 8,0) y dos fuerzas iónicas diferentes (0,01 y 0,50 M) se puede analizar que el aumento del valor del pH condujo a una disminución de la capacidad de adsorción; mientras que, a mayor fuerza iónica, aumentó la capacidad de adsorción de 2,4-D. El aumento se debe a que la presencia de iones en la solución que reduce el número de moléculas de agua que pueden interactuar con el analito y este pierde la interacción con el medio y es adsorbido por el carbón.

Las interacciones electrostáticas pueden reducirse al aumentar la fuerza iónica de la solución. Esto tiene el efecto de apantallar y, por lo tanto, de reducir todas las interacciones electrostáticas, tanto de atracción como de repulsión. Cuando se generan interacciones atractivas entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, y la concentración superficial es lo suficientemente baja, un aumento en la fuerza iónica disminuirá la adsorción. Por el contrario, si las fuerzas no electrostáticas gobiernan la adsorción y la interacción electrostática es repulsiva, o en altas concentraciones superficiales, la adsorción aumentará con el aumento de la fuerza iónica (Newcombe G and Drikas M, 1997; Germán-Heins J and Flury M, 2000).

Las isothermas de adsorción de 2,4 - D pueden clasificarse como L-2, según la clasificación de Giles (Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D, 1960), lo que indica que, a medida que se llenan más sitios en el sustrato con el adsorbato, se vuelve cada vez más difícil para las moléculas de soluto encontrar un sitio activo disponible.

Las isotermas obtenidas en las condiciones de 0,01 M y pH = 5,00 en ambos materiales se parametrizaron según los modelos de Langmuir y Freundlich. La Tabla 4 resume los valores experimentales obtenidos según los ajustes a estos modelos para 2.4 – D.

Modelo teórico	GAB		CPB	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Langmuir	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	367.1519	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	273.0683
	$K_L(\text{lmg}^{-1})$	0.1976	$K_L(\text{lmg}^{-1})$	0.1858
	R^2	0.9993	R^2	0.9959
Freundlich	$K_F(\text{mgg}^{-1})$	170.5971	$K_F(\text{mgg}^{-1})$	124.5251
	n_F	6.0422	n_F	6.0182
	R^2	0.9959	R^2	0.9987

Tabla 4. Parámetros obtenidos para la adsorción de 2.4 – D sobre GAB y CPB.

Los datos experimentales para 2.4 - D fueron ajustados con éxito por ambos modelos (Freundlich y Langmuir) para la adsorción de GAB. El proceso de adsorción parece ocurrir en dos etapas: una etapa inicial en la que el pesticida se adsorbe rápidamente mediante enlaces físicos y luego, una etapa más lenta, donde ocurre la difusión del compuesto hacia los sitios activos menos accesibles del adsorbente, lo que implica la formación de enlaces químicos. Para CBP, el modelo que mejor ajusta los datos es el de Freundlich, que considera que el sistema adsorbato-adsorbente es heterogéneo, siendo el más común en la adsorción en fase líquida.

Los valores de capacidad de adsorción de MCPA en ambos carbones activados se encontraron muy altos. Esto podría explicarse considerando la estructura molecular de MCPA. La molécula presenta un grupo ácido que puede formar fuertes enlaces H con la superficie de los adsorbentes carbonosos. Además, la accesibilidad de la molécula a los poros internos de la estructura de carbono condujo a una cinética de adsorción más rápida.

Las isotermas de adsorción de MCPA se pueden clasificar como L-2, según la clasificación de Giles. Las isotermas obtenidas en las condiciones de 0,01 M y pH = 3,00 en ambos materiales se parametrizaron según los modelos de Langmuir y Freundlich. La Tabla 5 resume los valores experimentales obtenidos según los ajustes a estos modelos para MCPA.

Modelo teórico	GAB		CPB	
	Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Langmuir	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	599.8785	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	399.865
	$K_L(\text{lmg}^{-1})$	0.0285	$K_L(\text{lmg}^{-1})$	0.0285
	R^2	0.9955	R^2	0.9897
Freundlich	$K_F(\text{mgg}^{-1})$	10.4226	$K_F(\text{mgg}^{-1})$	125.6556
	n_F	0.8543	n_F	0.8525
	R^2	0.9656	R^2	0.9840

Tabla 5. Parámetros obtenidos para la adsorción de MCPA sobre GAB y CPB.

En base a los factores de correlación no lineal, el modelo que mejor se adapta a este sistema es el de Langmuir. El bajo valor de K_L , que representa la constante de afinidad, indica que la fuerza con la que se retiene una molécula de adsorbato en la superficie del sólido es débil a esa temperatura. Esto también nos permite suponer que las fuerzas que actúan sobre

este sistema son de naturaleza física. Para MCPA, la capacidad de adsorción sobre el carbón activado CBP fue menor que la obtenida para el carbón activado GAB. Para CBP, el mejor modelo es el de Langmuir. En este caso, cuando aumenta el pH de la solución, disminuye la capacidad de adsorción. Los resultados de los experimentos de adsorción realizados con los carbones activados, permitieron determinar las mejores condiciones para llevar a cabo la remoción de cada plaguicida.

5 RESULTADOS COMPUTACIONALES

Los cálculos se realizan utilizando el código VASP (Viena Ab initio Simulation Package) que se basa en la aplicación de la teoría del funcional de la densidad (DFT) (<http://www.vasp.at/>) e incluye la interacción de dispersión a través de la corrección -D2 de Grimme (Grimme S 2006).

La química de la superficie del carbón activado incluye a los heteroátomos carbono (88 %), hidrógeno (0,5 %), nitrógeno (0,5 %), azufre (1 %), oxígeno (7 %) e inorgánicos (3 %) (Pego M., Carvalho J, Guedes D, 2017) . Esos heteroátomos representan grupos funcionales orgánicos en los bordes de la superficie del carbono. El contenido de heteroelementos del carbono depende de su origen y del método de activación empleado. Debido a la diversidad de las superficies, en una primera aproximación hemos seleccionado un modelo de grafito como modelo de carbón activado. Algunos estudios teóricos del grafito (Chen N and Yang RT, 1998; Chen N and Yang RT, 1998; Lamoen D and Persson BNJ, 1998; Zhu ZH and Lu GQ, 2004; Janiak C, Hoffmann RR, Sjovald P, Kasemo B, 1993; Pliego JR, Resende SM, Humeres E, 2005) han confirmado que la mayor parte de su física es la misma que la de una capa de grafeno. En estudios teóricos, los modelos estructurales que se utilizan tradicionalmente para simular la adsorción se derivan del grafeno, en el que todos los átomos se encuentran formando anillos hexagonales (Thomson KT and Gubbins KE, 2000). Luego se supone que los poros de carbono tienen forma de hendidura confinados por los planos paralelos del grafito. En consecuencia, se modeló una celda que consta de tres capas de grafeno dispuestas en un patrón hexagonal regular. La capa inferior de la celda se mantuvo fija permitiendo que las dos capas superiores se relajaran. La molécula se adsorbió en la capa superficial superior. Se utilizó el análisis de Bader para calcular las cargas electrónicas de los átomos (Bader RFW, 1990).

Se consideraron varias configuraciones iniciales para encontrar la geometría de adsorción más favorable de los pesticidas en la superficie de carbón activado. Tras la optimización estructural completa, se encuentra que para las configuraciones más estables, ambas moléculas se adsorben de forma plana sobre la superficie. La adsorción es débil y del tipo física. No se observan cambios significativos en la geometría de las moléculas durante la interacción con la superficie.

Las Tablas 6 y 7 muestran los cambios de carga en átomos individuales de las moléculas 2,4-D y MCPA, respectivamente. Los electrones del anillo de benceno de 2,4-D están principalmente implicados en las interacciones con la superficie de carbono. La densidad de electrones π fortaleció la atracción entre el anillo de benceno de 2,4-D y el grafeno a través de la interacción π - π . Una interacción similar está presente durante la adsorción de MCPA; además, también están presentes las interacciones O-C y H-C.

Átomo*	2,4-D aislada	2,4 en AC	Carga
1	4.1742	4.0238	-0.1504
2	3.7734	3.7970	0.0236
3	4.0131	3.9268	-0.0863
4	3.1959	3.2869	0.0910
5	3.9385	3.9638	0.0253
6	3.8874	4.0222	0.1348
7	3.2993	3.3209	0.0216
8	1.2649	1.2657	0.0008
9	7.9065	7.9253	0.0188
10	7.6286	7.6345	0.0059
11	7.8988	7.8956	-0.0032
12	0.8891	0.9053	0.0162
13	0.9165	0.8657	-0.00508
14	0.9117	0.8963	-0.0154
15	0.0002	0.0005	0.0003
16	0.9113	0.9125	0.0012
17	0.9537	0.9417	-0.0012
18	7.2250	7.2260	0.0010
19	7.2119	7.2092	-0.0027

*Referencia en Figura 3.

Tabla 6. Carga parcial en los átomos para la molécula de 2,4-D aislada y adsorbida en la superficie de la superficie de carbón activado (AC).

Átomo*	MCPA aislada	MCPA en AC	Carga
1	4.0206	3.9941	-0.0265
2	3.8153	3.8649	0.0496
3	4.0191	4.0078	-0.0113
4	3.2160	3.3187	0.1027
5	4.0724	3.8526	-0.2198
6	4.0066	4.0427	0.0361
7	4.0128	4.0773	0.0645
8	3.2845	3.2526	-0.0319
9	1.2945	1.2431	-0.0514
10	7.6220	7.5882	-0.0338
11	7.8639	7.9679	0.1040
12	7.9203	7.9146	-0.0057
13	0.0002	0.0002	0.0000
14	0.9259	0.9280	0.0021
15	0.9400	0.9331	0.0069
16	0.9508	0.8898	-0.0610
17	0.9555	0.9718	0.0163
18	0.9977	0.9906	-0.0071
19	0.9693	1.0021	0.0328
20	0.9455	0.9322	-0.0133
21	0.9278	1.0082	0.0804
22	7.2394	7.2381	-0.0013

*Referencia en Figura 3.

Tabla 7. Carga parcial en los átomos para la molécula de MCPA aislada y adsorbida en la superficie de la superficie de carbón activado (AC).

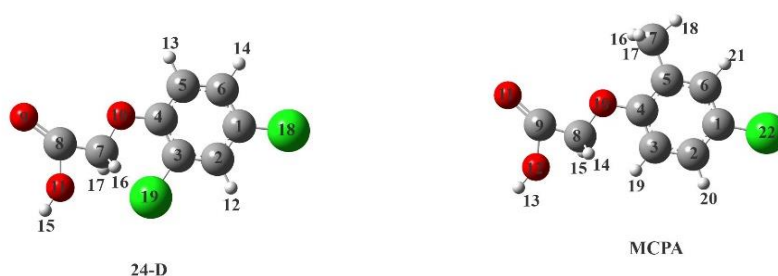


Figura 3. Referencia numérica de los átomos de 2,4 – D y MCPA para las Tablas 6 y 7.

5 CONCLUSIONES

El carbón activado GAB es el material que tiene mayor capacidad de adsorción tanto para MCPA como para 2,4-D. Esto se puede explicar, no solo por su alta superficie específica (aunque menor que CBP), sino por sus propiedades básicas dadas por el punto de carga Zero. El aumento de factores externos como el pH y la fuerza iónica, generan una disminución de la capacidad de adsorción para el MCPA, pero en el caso de 2,4 D, el aumento de la fuerza iónica aumenta la capacidad de adsorción. El análisis de los datos experimentales ajustados con los modelos clásicos muestra un mejor ajuste con el modelo de Langmuir para ambos pesticidas adsorbidos en ambos carbones. Considerando el trabajo computacional, los cálculos significaron que la reacción de adsorción es espontánea, exotérmica y débil. La interacción π - π entre el anillo de benceno de 2,4-D (o MCPA) y la capa de grafeno es un factor importante que resultó en la adsorción de las moléculas. Además, las interacciones O-C y H-C también están presentes durante la adsorción de MCPA.

REFERENCIAS

- Babic BM, Milonjic SM, Polovina MJ, Kaludierovic BV. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon* 37:477-481, 1999.
- Bader RFW. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, A Clarendon Press Publication International Series of Monographs on Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- Boehm H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32:759-769, 1994.
- Buckles RE and Wawzonek S . Small scale synthesis of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid, *J. Chem. Educ.* 25 (9):514, 1948.
- Budaver S (1989) The Merck Index (11th ed.). Merck & Co, Inc.
- Chen N and Yang RT . Ab initio molecular orbital calculation on graphite: Selection of molecular system and model chemistry, *Carbon* 36:1061 – 1070, 1998.
- Chen N and Yang RT . Ab Initio Molecular Orbital Study of the Unified Mechanism and Pathways for Gas–Carbon Reactions, *J. Chem. Phys.* A 102 (31):6348 – 6356, 1998.
- EPA: Federal Register: 2,4-D, 2,4-DP, and 2,4-DB, Decision Not to Initiate Special Review. 2007. www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2007/August/Day-08/p15109
- Fielding M, Barcelò D, Helweg A, Galassi S, Torstensson L, van Zoonen P, Wolter R, Angeletti G (Water Pollution Research Reports, No. 27), Commission of the European Communities, Brussels 1-136, 1992.

Forest Health Protection: 2,4-D human health and ecological risk assessment final report. Arlington: USDA Forest Service; 2006:xv–xxiv.

Galarneau A, Villemo F, Rodriguez J, Fajula F, Coasne, B . Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials, *Langmuir* 30:13266–13274, 2014.

Germán-Heins J and Flury M. Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength, *Geoderma* 97:87-101, 2000.

Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 3973-3993, 1960.

Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27:1787- 1799, 2006.

<http://www.vasp.at/>

IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: An updating of IARC Monographs, Supplement 7. Lyon, France: WHO; 1987:1–42.

Janiak C, Hoffmann RR, Sjøvall P, Kasemo B. The potassium promoter function in the oxidation of graphite: an experimental and theoretical study, *Langmuir* 9:3427- 3440, 1993.

Kobylecka J, Ptaszynski B, Rogaczewski, R, Turek A. Phenoxyalkanoic acid complexes. Part I. Complexes of lead(II), cadmium(II) and copper(II) with 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA), *Thermochimica Acta* 407:25–31, 2003.

Kruszynski R, Bartczak TJ, Ptaszynski B, Turek A. A Novel Lead- bis (4-Chloro-2-Methylphenoxy)- Acetate Polymeric Complex, *J. Coord. Chem.* 55:1079–1089, 2002.

Lamoén D and Persson BNJ . Adsorption of potassium and oxygen on graphite: A theoretical study, *J. Chem. Phys.* 108:3332 – 3341, 1998.

Newcombe G and Drikas M . Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects, *Carbon* 35:1239-1250, 1997.

Organic Syntheses, Coll. 5, (1973), 251; 46, (1966) 28.

Pego M, Carvalho J, Guedes D . Surface modifications of activated carbon and its impact on application, *Surf. Rev. Lett.* 1830006:1-10. 2017.

Pliego JR, Resende SM, Humeres E. Chemisorption of SO₂ on graphite surface: A theoretical ab initio and ideal lattice gas model study, *Chem. Phys.* 314:127 – 133, 2005.

Thomson KT and Gubbins KE. Modeling Structural Morphology of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo, *Langmuir* 16:5761-5773, 2000.

Zhu ZH and Lu GQ. Comparative Study of Li, Na, and K Adsorptions on Graphite by Using ab Initio Method, *Langmuir* 20:10751 – 10755, 2004.