

# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## CAMPUS TUXTEPEC

### DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en solución acuosa por medio de aerogeles de carbono modificados superficialmente**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA:**

**I.Q. Sheila Alejandra Gamboa González**

**DIRECTORA:**

**Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez**

**CO-DIRECTOR:**

**Dr. Pedro González García**

**San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México 2018**





# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2018/013
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 9 de marzo de 2018

**L. P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL**  
JEFA DE SERVICIOS ESCOLARES  
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas de la **C. Sheila Alejandra Gamboa González**, matrícula **14130005**, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título "**Adsorción de N-(fosfonometil) glicina en solución acuosa por medio de aerogeles de carbono modificados superficialmente**" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

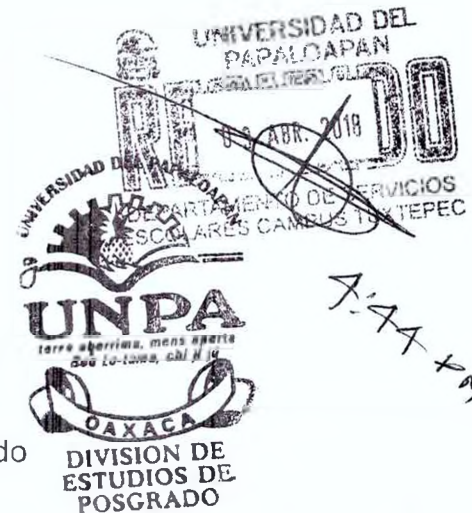
Sin otro asunto en particular, me despido quedando atento ante cualquier duda y deseándole suerte en todas sus actividades.

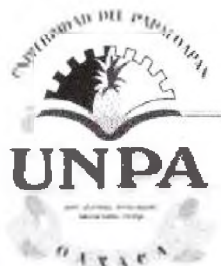
Atentamente

*terra uberrima, mens aperta*  
Bou Lo-tama, chi jí jú

**Dr. Sandra T. del Moral Ventura**  
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

C.c.p. Sheila Alejandra Gamboa González  
C.c.p. Archivo





# UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

## DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2017/103
ASUNTO	Jurado asignado para examen de grado MCQ

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 26 de Febrero de 2017

**C. SHEILA ALEJANDRA GAMBOA GONZÁLEZ**  
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Por este medio le informo que el jurado de examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores.

Dr. Aurelio Ramírez Hernández	UNPA	Presidente
M.C. Daniel de Jesús Araujo Pérez	MICRONA-Universidad Veracruzana	Vocal
Dr. Adolfo López Torres	UNPA	Secretario
Dr. Oscar Abelardo Ramírez Marroquin	UNPA	1er Suplente
Dra. María de Jesús Gutiérrez Ponce	UNPA	2º Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente

*terra uberrima, mens aperta*  
Beu Lo-tama, chi ji jú



**DR. MARIO VALERA ZARAGOZA**  
Jefe de la División de Estudios  
de Posgrado

**M. EN C. HÉCTOR LÓPEZ ARJONA**  
Vice-rector Académico  
Vo. Bo.



**VICE-RECTORIA  
ACADEMICA**

C.c.p. Dr. Pedro González García – Codirector de tesis.  
C.c.p. L. P. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa de Servicios Escolares.  
C.c.p. Archivo.



## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca de estudios de posgrado.

A la Universidad del Papaloapan (UNPA), por permitirme llevar a cabo los estudios de Maestría en Ciencias Químicas y, por la infraestructura facilitada para realizar el trabajo de tesis.

Al Dr. Pedro González García (CIDESI-Querétaro), agradezco infinitamente todos los consejos que me dió, por su extraordinaria paciencia, por estar siempre presente y guiándome en la investigación, por compartir sus conocimientos y por motivarme a seguir adelante.

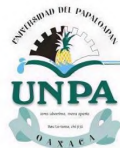
Al comité tutorial, por las valiosas observaciones en el presente trabajo.

Al Vicerrector académico, M.C. Héctor López Arjona y al Dr. Mario Valera Zaragoza, por su incondicional apoyo en momentos difíciles durante la Maestría.

A la Dra. Nelda Martínez, por sus enseñanzas y el apoyo que me brindó en momentos difíciles; a la Dra. Santa Gutiérrez, por su infinita paciencia para enseñar y por no dejarme sola cuando más necesite ayuda y, a los Dres. Andrés Aguirre y Jorge Conde, por sus interesantes y valiosas clases. A la Química Lety, por facilitar amablemente material de laboratorio y reactivos.

A la Universidad Autónoma de Querétaro y al Dr. Rufino Nava Mendoza, por el apoyo en las medidas de adsorción de  $N_2$  a 77 K, de igual forma, al Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (MICRONA) de la Universidad Veracruzana, por haberme recibido para realizar una estancia de investigación en dicho lugar.

A los Dres. Andrea López y Julio Tinoco de MICRONA, por haberme apoyado durante mi estancia en MICRONA, por tantas atenciones y por su amistad. Finalmente, a mi familia por todo el apoyo y amor que me han dado.



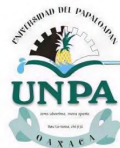
*A mi madre e Irving*

## CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS .....	ii
ÍNDICE DE TABLAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
NOMENCLATURA .....	xiii
RESUMEN .....	xv
SUMMARY .....	xvi
INTRODUCCIÓN .....	1
JUSTIFICACIÓN .....	3
OBJETIVOS .....	5
OBJETIVO GENERAL .....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
HIPÓTESIS .....	6
ANTECEDENTES .....	7
1. MARCO TEÓRICO .....	9
1.1 Adsorción .....	9
1.1.1 Proceso de adsorción .....	9
1.1.2 Tipos de adsorción .....	10
1.1.3 Modelos de cinética de adsorción .....	11
1.1.3.1 Cinética de pseudo primer orden .....	11
1.1.3.2 Cinética de pseudo segundo orden .....	12
1.1.4 Modelos de isotermas de adsorción sólido - líquido .....	13
1.1.4.1 Isoterma de Langmuir .....	13
1.1.4.2 Isoterma de Freundlich .....	14
1.1.4.3 Isoterma de Redlich-Peterson .....	15
1.2 Materiales de carbono .....	15
1.2.1 Formas alotrópicas del carbono .....	15
1.2.2 Alótropos del carbono .....	16
1.2.3 Química superficial .....	18

1.2.4 Área superficial .....	22
1.2.5 Aerogeles de carbono .....	23
1.3 <i>N</i> -fosfonometil glicina .....	27
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	30
2.1 Síntesis de aerogeles de carbono.....	30
2.1.1 Preparación del gel .....	30
2.1.2 Secado .....	30
2.2 Oxidación de los aerogeles mediante impregnación .....	31
2.3 Técnicas de caracterización textural de los aerogeles de carbono obtenidos .....	32
2.3.1 Caracterización microestructural.....	32
2.3.1.1 Difracción de rayos X de polvo (DRX).....	32
2.3.1.2 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.3.1.3 Adsorción de Nitrógeno a 77 K .....	32
2.4 Selección de los 2 mejores aerogeles de carbono .....	33
2.5 Determinación de <i>N</i> -(fosfonometil) glicina.....	33
2.6 Adsorción de <i>N</i> -(fosfonometil) glicina en un sistema por lotes.....	34
2.6.1 Determinación de la dosis del adsorbente .....	34
2.6.2 Cinética de adsorción .....	35
2.6.3 Modelos de isotermas de adsorción .....	35
3. RESULTADOS .....	37
3.1 Obtención de aerogeles de carbono .....	37
3.2 Detección de <i>N</i> -(fosfonometil) glicina por espectrofotometría UVVis .....	40
3.3 Adsorción de <i>N</i> -(fosfonometil) glicina en carbón activado comercial (ACC) en un sistema por lotes ....	41
3.3.1 Microestructura del carbón activado comercial.....	41
3.3.2 Química superficial del carbón activado comercial .....	43
3.3.3 Adsorción de Nitrógeno a 77 K del carbón activado comercial .....	44
3.3.4 Distribución de tamaño de poro del carbón activado comercial.....	45
3.3.5 Determinación de dosis de adsorbente .....	46
3.3.6 Cinética de adsorción .....	47
3.3.7 Modelos de isotermas de adsorción .....	50

3.3.7.1	Isotermas de dos parámetros .....	50
3.3.7.1.1	Isotermas de Langmuir .....	50
3.3.7.2	Isoterma de tres parámetros .....	53
3.4	Adsorción de <i>N</i> -(fosfonometil) glicina en Aerogel de carbono modificado superficialmente con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> en un sistema por lotes.....	54
3.4.1	Microestructura .....	54
3.4.2	Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	55
3.4.3	Adsorción de nitrógeno a 77 K.....	57
3.4.5	Cinética de adsorción .....	59
3.4.6	Modelos de isotermas de adsorción .....	62
3.4.6.1	Isotermas de dos parámetros .....	62
3.4.6.1.1	Isotermas de Langmuir .....	63
3.4.6.2	Isoterma de tres parámetros .....	66
3.5	Adsorción de <i>N</i> -(fosfonometil) glicina en ACaK4 en un sistema por lotes .....	67
3.5.1	Microestructura .....	67
3.5.2	Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	68
3.5.3	Cinética de adsorción .....	70
3.5.4	Modelos de isotermas de adsorción.....	73
3.5.4.1	Isotermas de dos parámetros .....	73
3.5.4.1.1	Isotermas de Langmuir .....	74
3.5.4.2	Isoterma de tres parámetros .....	76
	CONCLUSIONES .....	78
	PERSPECTIVAS .....	79
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80
	ANEXOS .....	87
	<b>Anexo 1.</b> Tabla de bandas de absorción de infrarrojo en la superficie de carbono ( <i>Axet et al., 2016</i> ).....	87
	<b>Anexo 2.</b> Curva de calibración.....	88
	<b>Anexo 3.</b> Espectros UV-Vis de <i>N</i> -(fosfonometil) glicina para los experimentos de dosis de a) 0.3, b) 0.5, c) 0.7 y d) 0.9 g de carbón activado comercial. ....	89



**Anexo 4.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de cinética de adsorción de a) 15, b) 30, c) 45, d) 60, e) 90, f) 120, g) 240 min de carbón activado comercial. .... 90

**Anexo 5.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de cinética de adsorción de a) 15, b) 30, c) 45, d) 60, e) 90, f) 120, g) 240 h) 480 e i) 720 min de la muestra ACaH4. .... 91

**Anexo 6.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de cinética de adsorción de a) 15, b) 30, c) 45, d) 60, e) 90, f) 120, g) 240 h) 480 e i) 720 min de la muestra ACaK4. .... 93

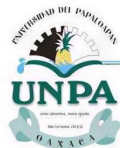
**Anexo 7.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de isoterma de adsorción de a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 mM del carbón activado comercial. .... 94

**Anexo 8.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de isoterma de adsorción de a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 mM de la muestra ACaH4. .... 95

**Anexo 9.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de isoterma de adsorción de a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 mM de la muestra ACaK4. .... 96

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación entre la adsorción física y química. ....	11
<b>Tabla 2.</b> Adsorción de aceites en diferentes aerogeles y capacidades de adsorción.....	25
<b>Tabla 3.</b> Adsorción de colorantes en diferentes aerogeles y capacidades de adsorción.	26
<b>Tabla 4.</b> Nomenclatura para los aerogeles de carbono. ....	31
<b>Tabla 5.</b> Remoción de N-(fosfonometil) glicina a diferentes dosis de adsorbente. ....	46
<b>Tabla 6.</b> Remoción de N-(fosfonometil) glicina con respecto al tiempo en carbón activado comercial. ....	48
<b>Tabla 7.</b> Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el carbón activado comercial. ....	48
<b>Tabla 8.</b> Datos de equilibrio de adsorción de N-(fosfonometil) glicina en solución acuosa por medio del carbón activado comercial.....	50
<b>Tabla 9.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para el carbón activado comercial. ....	51
<b>Tabla 10.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich para el carbon activado ...	53
<b>Tabla 11.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Redlich-Peterson para el carbón activado comercial. ....	54
<b>Tabla 12.</b> Remoción de N-(fosfonometil) glicina con respecto al tiempo en ACaH4.....	60
<b>Tabla 13.</b> Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para ACaH4. ....	61
<b>Tabla 14.</b> Datos de equilibrio de adsorción de N-fosfonometil glicina en solución acuosa por medio de ACaH4. ....	62
<b>Tabla 15.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para ACaH4. ....	64
<b>Tabla 16.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich para ACaH4.....	65
<b>Tabla 17.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Redlich Peterson para ACaH4. ....	67
<b>Tabla 18.</b> Remoción de N-(fosfonometil) glicina con respecto al tiempo en ACaK4.....	71
<b>Tabla 19.</b> Parámetros del modelo cinético de pseudo primer orden para ACaK4. ....	72
<b>Tabla 20.</b> Datos de equilibrio de adsorción de N fosfonometil glicina en solución acuosa por medio de ACaK4.....	73



---

<b>Tabla 21.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para ACaK4.....	75
<b>Tabla 22.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich para ACaK4.....	76
<b>Tabla 23.</b> Parámetros del modelo de isoterma de Redlich-Peterson para ACaK4. ....	77
<b>Tabla 24.</b> Bandas de absorción de infrarrojo en la superficie de carbono y sus asignaciones correspondientes de O, N, y P que contienen funcionalidades.....	87

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Proceso de adsorción. ....	10
<b>Figura 2.</b> Materiales no grafitizables (izquierda) y grafitizables (derecha). ....	16
<b>Figura 3.</b> Estructuras de algunos alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) Fullerenos (C <sub>60</sub> ), d) nanotubo de carbono, e) carbón vítreo, f) carbón activado y g) negro de carbón. ....	18
<b>Figura 4.</b> Grupos funcionales oxigenados de los materiales de carbono: a) ácido carboxílico, b) fenol, c) carboxílico anhídrido, d) éter, e) quinona, f) aldehído, g) lactona, h) cromeno, i) pirona, j) carbeno como especie, k) carbonilo, l) lactol, m) carbino como especie, y n) de electrones $\pi$ .....	19
<b>Figura 5.</b> Grupos funcionales nitrogenados de los materiales de carbono: a) grupo nitroso, b) a-piridona, c) grupo nitro, d) amida, e) tipo pirrol nitrógeno, f) amina, g) piridina como grupo, h) nitrilo, i) imina, j) lactama, k) de amina cuaternaria, y l) de amina terciaria. ....	20
<b>Figura 6.</b> Grupos funcionales fosforados de los materiales de carbono: a) ésteres fosfocarbonoso y b) especies de pirofosfato.....	21
<b>Figura 7.</b> Grupos funcionales sulfurados de los materiales de carbono: a) sulfuro, b) tiofenol, c) disulfuro, d) tioquinona, e) sulfuro, f) tiolactona, y g) sulfónico.....	22
<b>Figura 8.</b> Esquema representativo de los tamaños de poro de un material de carbono.	23
<b>Figura 9.</b> Aerogel resorcinol-formaldehído. ....	24
<b>Figura 10.</b> Estructura química de la N-(fosfonometil) glicina. ....	27
<b>Figura 11.</b> Equilibrios y constantes de disociación del herbicida glifosato. ....	28
<b>Figura 12.</b> Estructura molecular del complejo Cu(II)-Glifosato. ....	33
<b>Figura 13.</b> Formación del complejo Cu(II)-Glifosato. ....	34
<b>Figura 14.</b> Síntesis sol-gel de las resinas fenólicas 1) ACa y 2) AK. ....	37
<b>Figura 15.</b> Resinas fenólicas antes (1a y 1b) y después (2a y 2b). ....	38
<b>Figura 16.</b> Espectros UV-VIS de N-(fosfonometil) glicina para 0.1g de dosis de adsorbente para carbón activado comercial. ....	41
<b>Figura 17.</b> Difractograma del carbón activado comercial. ....	42
<b>Figura 18.</b> FTIR del carbón activado comercial. ....	43

**Figura 19.** Isoterma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> del carbón activado comercial. .... 44

**Figura 20.** Distribución de tamaño de poro del carbón activado comercial. .... 45

**Figura 21.** Remoción de N-(fosfonometil) glicina a diferentes dosis de carbón activado comercial. .... 47

**Figura 22.** Ajuste de los datos experimentales con los modelos cinéticos de pseudo primer orden (A) y pseudo segundo orden (B), para el carbón activado comercial. .... 49

**Figura 23.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir..... 51

**Figura 24.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.... 52

**Figura 25.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de RedlichPeterson. .... 53

**Figura 26.** Difractogramas de las muestras activadas con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y usando como catalizadores A) CaCO<sub>3</sub> y B) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. .... 55

**Figura 27.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador CaCO<sub>3</sub> e impregnadas con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. .... 56

**Figura 28.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e impregnadas con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. .... 57

**Figura 29.** Isoterma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de AKH4. .... 58

**Figura 30.** Distribución de tamaño de poro de AKH4. .... 59

**Figura 31.** Ajuste de los datos experimentales con los modelos cinéticos de (A) pseudo primer orden y (B) pseudo segundo orden para ACaH4. .... 61

**Figura 32.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir para ACaH4. .... 63

**Figura 33.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.... 65

**Figura 34.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de RedlichPeterson. .... 66

**Figura 35.** Difractogramas de las muestras activadas con KOH y usando como catalizadores A) CaCO<sub>3</sub> y B) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. .... 68

**Figura 36.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador CaCO<sub>3</sub> e impregnadas con KOH. .... 69

**Figura 37.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador  $K_2CO_3$  e impregnadas con KOH..... 70

**Figura 38.** Ajuste de los datos experimentales con el modelo cinético de pseudo-primer orden (A) y pseudo-segundo orden (B) para ACaK4. .... 72

**Figura 39.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir..... 74

**Figura 40.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich..... 75

**Figura 41.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Redlich-Peterson.  
..... 77

**Figura 42.** Curva de calibración de N-(fosfonometil) glicina..... 88

## NOMENCLATURA

$^{\circ}\text{C}$	Grado centígrado
$A_{MB}$	Área cubierta por una molécula de azul de metileno
$a_R$	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson
$A_v$	Número de Avogadro
$b$	Constante de la isoterma de Langmuir
$C_e$	Concentración en el equilibrio
cm	Centímetro
$\text{cm}^3$	Centímetro cúbico
$C_0$	Concentración inicial del adsorbato
$E$	Energía libre
$g$	Exponente de la isoterma de Redlich-Peterson
g	Gramo
h	Hora
K	Kelvin
$K_F$	Constante de la isoterma de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción
kg	Kilogramo
$K_R$	Constante de la isoterma de Redlich-Peterson
L	Litro

---

$m^2$	Metro cuadrado
$m_{AC}$	Masa de carbón activado usado en el experimento
min	Minuto
mL	Mililitro
$n$	Intensidad de adsorción.
N	Número de incrementos añadidos de azul de metileno al carbón activado
nm	Nanómetro
$q_e$	Cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio
$q_s$	Capacidad de saturación teórica de la isoterma
$Q_0$	Máxima capacidad de cobertura
$R$	Constante universal de los gases (8,314 J / mol K)
$R_L$	Factor de separación
$T$	Temperatura
$V$	Volumen de la solución
mM	Milimolar

## RESUMEN

En el presente trabajo de Tesis, se han obtenido aerogeles de carbono a partir de la reacción resorcinol-formaldehído por el método sol-gel, modificados superficialmente con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{KOH}$  y sometidos a tratamientos térmicos a 400, 500 y 600 °C; esto, con la finalidad de adsorber glifosato en solución acuosa, debido que, es un herbicida contaminante y se ha convertido en un problema ambiental. La microestructura de los aerogeles de carbono fue analizada por difracción de rayos X de polvo, técnica que mostró que los aerogeles de carbono son materiales desordenados. La química superficial se analizó con espectroscopia infrarroja, la que demostró la presencia de enlaces C-O, C=O y C=C de los grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos y aromáticos, respectivamente.

Se llevaron a cabo experimentos de adsorción en dos aerogeles de carbono, uno con superficie ácida y otro con superficie alcalina. Se evaluó la dosis del adsorbente, el tiempo de contacto y se han obtenido las isotermas de adsorción. Los datos experimentales de la cinética de adsorción se ajustaron usando regresión no-lineal, a dos modelos cinéticos: pseudo primer y segundo orden. De la misma manera, los datos de adsorción de glifosato se ajustaron a tres modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. Estos modelos de isoterma indican un proceso de adsorción favorable, en el que ha predominado la fisisorción, lo que hace a los aerogeles de carbono unos adsorbentes con una eficiencia alta con respecto a otros materiales como el carbón activado.

## SUMMARY

In the present work carbon aerogels were obtained from resorcinol-formaldehyde reaction by the sol-gel method, the obtained samples were surface modified with  $H_3PO_4$  and KOH and subjected to thermal treatments at 400, 500 and 600 °C; this, in order to adsorb glyphosate in aqueous solution, because, it is an herbicide widely used in the world. The microstructure of carbon aerogels was analyzed with x-ray powder diffraction, the previous technique showed that the samples consist of disordered carbon materials. Superficial chemistry was analyzed with infrared spectroscopy which demonstrated the presences of C-O, C=O and C=C bonds of hydroxyl groups, carboxylic acids and aromatic.

The adsorption experiments were made in two carbon aerogels, one with acidic surface and other with alkaline surface. The adsorbent doses and the time of contact were evaluated, and it have been obtained the adsorption isotherms. The experimental data of adsorption kinetic was adjusted by a non-linear regression with two kinetic models: pseudo first and second order model. The glyphosate adsorption data, information was represented with three isotherm models: Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson. The models result showed a favorable adsorption, indicating that in the system prevails physisorption. Which makes the selected carbon aerogels high performance adsorbents.

## INTRODUCCIÓN

Cada día, la industria, la urbanización y la agricultura aumentan la cantidad de microcontaminantes emergentes que se vierten a la tierra, los cuerpos de agua y la atmósfera; entre ellos metales pesados, productos agroquímicos, fármacos, colorantes, detergentes, productos de higiene personal, compuestos orgánicos volátiles, gases de efecto invernadero y muchos otros compuestos altamente tóxicos (Koumaki *et al.*, 2015) (Matamoros y Salvadó, 2012). La presencia de estos contaminantes, identificados principalmente en los cuerpos de agua, es motivo de preocupación para la salud y seguridad ambiental, ya que las plantas convencionales potabilizadoras de agua convencionales y como las de tratamiento de aguas residuales, no están diseñadas para eliminar o remover estos tipos de contaminantes (Boncel, *et al.*, 2015).

El uso de nuevos materiales de carbono se postula como uno de los tratamientos más eficientes para la remoción de contaminantes convencionales y otros contaminantes emergentes. Dentro de la amplia gama de materiales de carbono, destacan los aerogeles de carbono, que son materiales de reciente interés en los campos de la adsorción, ya que pueden ser diseñados con un poro bien definido y una gran área superficial, y en una variedad de formas (por ejemplo, monolitos, granos, polvos y películas delgadas) (Moreno-Castilla y Maldonado-Hódar, 2005). Estos materiales tienen una gran versatilidad tanto a nivel nanoscópico en términos de su textura porosa, y como en el nivel macroscópico en cuanto a su forma (Maldonado-Hódar, *et al.*, 1999). Por lo tanto, el área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro son propiedades de la superficie relacionadas con las condiciones de síntesis y procesamiento, que puede producir un amplio espectro de materiales con propiedades únicas, por lo que los aerogeles de carbono se convierten en materiales prometedores para su aplicación en adsorción y catálisis (Orellana-García, *et al.*, 2016).

Otras investigaciones concuerdan en que los procesos de adsorción por aerogeles de carbono son efectivos para remover contaminantes emergentes, modificando la superficie de estos y volviéndolos más específicos de acuerdo a lo que se desee

adsorber, y de esta manera alcanzan elevadas capacidades de adsorción (Njoku, *et al.*, 2014).

Por otro lado, en los últimos años la demanda de herbicidas ha aumentado debido al crecimiento de la agricultura; ya que estos son ampliamente utilizados para lograr los rendimientos máximos de los cultivos. Sin embargo, las actividades agrícolas han llevado a los herbicidas a ser la principal fuente de contaminación del agua (Piotrowska, *et al.*, 2016). La toxicidad y persistencia de los herbicidas significa un desafío ambiental. Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías de tratamiento de contaminantes se ha convertido en un objetivo a nivel mundial para minimizar los riesgos ambientales, además, cada vez hay restricciones ambientales más estrictas sobre la presencia de contaminantes en efluentes y los sistemas naturales (Fabbri, *et al.*, 2015).

Actualmente, uno de los herbicidas más utilizado es *N*-(fosfometil) glicina comúnmente conocido como “glifosato”, por lo que la presencia de éste en el medio ambiente ha dado lugar a la necesidad de desarrollar técnicas para su eliminación o remoción de las fuentes de agua. En los próximos años, se espera un aumento en el uso de éste herbicida, debido principalmente al desarrollo de cultivos transgénicos tolerantes a dicho compuesto (Van Stempvoort, *et al.*, 2014). De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), el valor máximo permitido para el glifosato en el agua es de 0.7 mg L<sup>-1</sup>.

Por lo tanto, en el presente trabajo se propuso la obtención de aerogeles de carbono modificados superficialmente y altamente porosos, para probarlos como adsorbentes de *N*-(fosfometil) glicina en solución acuosa y así, poder evaluar la capacidad de adsorción de los mismos y su potencial uso en limpieza ambiental.

## JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas, ha aumentado el interés sobre materiales de carbono a los que se les ha dado un valor agregado debido a una combinación de propiedades fisicoquímicas: área superficial elevada, naturaleza anfótera de grupos funcionales oxigenados, alta estabilidad térmica, disponibilidad, fácil procesabilidad y costos de fabricación relativamente bajos.

El área de principal aplicación para los materiales de carbono es el área ambiental. Los materiales de carbón, por ejemplo, donde pueden ser utilizados como adsorbentes de contaminantes ambientales presentes en matrices acuosas, para el tratamiento de agua y captura de CO<sub>2</sub> o compuestos químicos volátiles, por lo que siguen dominando en la industria, donde sirven como plataformas rentables que pueden ser adaptados de manera flexible a las aplicaciones específicas a través de la modificación química de la superficie. Sin embargo, no ha sido posible encontrar un método que permita controlar sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, superficiales y texturales, por lo que las nuevas formas porosas nanoestructuradas del carbono tienen que competir con los carbones activados comerciales y justificar el costo probablemente mayor.

Por otro lado, algunos materiales como los aerogeles de carbono, han empezado a utilizarse como excelentes adsorbentes, de sobre todo, de microcontaminantes emergentes, ya que presentan la ventaja de tener una superficie química similar a la del carbón activado y son modificables con tratamientos de funcionalización, así como una distribución de tamaño de poro controlable y desarrollada, a través del método solgel, modificando condiciones de reacción y, de esta manera, haciéndolos sólidos versátiles aún mejores que otros adsorbentes (zeolitas, mallas moleculares, resinas adsorbentes de intercambio iónico, alúmina activada y óxidos metálicos) y con diversas formas (monolitos, esferas, polvos, películas delgadas).

Esto nos da una alternativa para desarrollar aerogeles de carbono a partir de resorcinol-formaldehído, y así darle una importante aplicación como material adsorbente de glifosato, debido que, hay un incremento en el uso de dicho herbicida en la agricultura,

con ventajas excepcionales en términos de aumentos en la producción de cultivos y, por lo tanto, en la economía.

Como ya se ha mencionado, este contaminante, suele ser persistente en el ambiente y causa daños a la salud (Johnson, *et al.*, 2009). No solo por dichas razones es considerado un contaminante alarmante; sino que también, por que ha causado envenenamiento en humanos, con una variedad de síntomas incluidos: ojos y piel irritados, dermatitis al contacto, problemas cardiacos y respiratorios, reacciones alérgicas (Diamand y Barron, 2001) y es un potencial disruptor endócrino (Gasnier, *et al.*, 2009).

Por lo tanto, resulta necesario encontrar métodos de tratamiento eficaces que permitan remover contaminantes emergentes, como herbicidas de amplio espectro como el glifosato. Los aerogeles de carbono, y la adsorción con estos, se convierte en una alternativa para la remoción de *N*-(fosfometil) glicina en solución acuosa, ya que tiene un impacto negativo en el medio ambiente que se hace cada vez más notable, causando efectos irreversibles, sobre todo en los cuerpos de agua.

Por estas razones, remover con aerogeles de carbono, el glifosato en solución acuosa, se propone como una alternativa prometedora, puesto que los aerogeles de carbono son un material que presenta características fisicoquímicas ideales para lograr obtener una eficiente capacidad de adsorción, que puede tenerse en cuenta para solucionar los problemas ambientales, sobre todo en cuerpos de aguas, que provoca el herbicida.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Adsorber *N*-(fosfonometil) glicina en solución acuosa por medio de aerogeles de carbono caracterizados microestructuralmente y modificados superficialmente.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener aerogeles de carbono a partir de la reacción resorcinol-formaldehído por el método de sol-gel.
2. Modificar superficialmente los aerogeles de carbono con  $H_3PO_4$  y  $KOH$ .
3. Caracterizar, estructural y superficialmente los aerogeles de carbono obtenidos por Difracción de Rayos X de polvo, Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier y Adsorción de  $N_2$  a 77 K.
4. Realizar experimentos de adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en solución acuosa y evaluar la capacidad de adsorción de dos aerogeles de carbono.
5. Evaluar la cinética de adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en solución acuosa
6. Proponer modelos de isotermas de adsorción.

---

## HIPÓTESIS

Es posible obtener altos rendimientos de adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en solución acuosa, usando aerogeles de carbono sintetizados por el método sol-gel a partir de resorcinol-formaldehído y modificados superficialmente con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{KOH}$ .

## ANTECEDENTES

En los últimos veinte años, la investigación en la ciencia de los materiales ha estado centrada en el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados, como es el caso de los aerogeles de carbono. Estos materiales son polímeros entrecruzados que contienen un fluido en los espacios intersticiales de la red tridimensional que los forman. Por sus características, se aplican para la adsorción o remoción de contaminantes, por lo que, el presente trabajo se postula específicamente para la adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina, ya que no hay reportes sobre la adsorción de este contaminante con aerogeles de carbono. A continuación, se presentan trabajos relacionados con la síntesis del aerogel de carbono y la adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina con otros adsorbentes.

Pekala realizó la policondensación de resorcinol con formaldehído, bajo condiciones alcalinas, que resultó en la funcionalización de la superficie del polímero. La reticulación covalente de estos "racimos" produjeron geles que se procesaron en condiciones supercríticas para obtenerlos con baja densidad ( $\sim <0.1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) (Pekala, 1989).

Horikawa y colaboradores, sintetizaron aerogeles a partir de Resorcinol-formaldehído (RF) mediante policondensación sol-gel, en una solución acuosa ligeramente básica, seguido de secado supercrítico con  $\text{CO}_2$ . El cambio del catalizador que ayuda a acelerar la síntesis de los hidrogeles de RF, influyó sobre el aumento de porosidad y el diámetro de los poros de los aerogeles preparados (Horikawa, *et al.*, 2004).

Job y colaboradores, adaptaron la textura de materiales de carbono a partir del secado y la pirólisis de los geles de RF. Varios métodos relativamente costosos (secado supercrítico, liofilización, secado por evaporación) se evaluaron con el fin de determinar qué proceso es el más adecuado para la síntesis de un material de carbono poroso con una textura definida (Job, *et al.*, 2005).

Fairen y colaboradores, prepararon aerogeles de carbono mediante polimerización de una mezcla de RF utilizando diferentes catalizadores de polimerización tales como: carbonatos de sodio y de potasio, ácido oxálico o ácido paratoluensulfónico. El aerogel de carbono obtenido con el último catalizador mostró ser más ácido. Las muestras

preparadas utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fueron más densas que las preparadas usando  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Fairén-Jiménez, *et al.*, 2006).

Fan y colaboradores, desarrollaron aerogeles de grafeno por una sencilla reducción química con ácido L-ascórbico a baja temperatura (Fan, *et al.*, 2013).

Macías y colaboradores, modificaron la reacción de la polimerización sol-gel de RF, negro de humo como aditivo, lo que permitió una preparación fácil de geles de carbono ultra mesoporosos. Los materiales obtenidos mostraron poros heterogéneos con una conductividad eléctrica mejorada. Los geles se convirtieron en buenos candidatos para su uso en aplicaciones electroquímicas (Macías, *et al.*, 2013).

Kabiri y colaboradores, presentaron un enfoque verde para la síntesis de los aerogeles de grafeno- nanotubos de carbono 3D preparados a partir de rocas naturales de grafito, eliminando el uso de productos químicos agresivos para la reducción de óxido de grafeno. Los nanotubos de carbono se incorporan en la red para aumentar la robustez y la hidrofobicidad de los aerogeles con una excelente porosidad y propiedades oleofílicas (Kabiri, *et al.*, 2014).

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Adsorción

Desde el punto de vista de la ingeniería química, la adsorción es una operación unitaria que tiene como objetivo que algunos sólidos tengan la capacidad de atraer y adherir en su superficie sustancias específicas inmersas en un fluido, siendo el sólido llamado adsorbente y el fluido (gas o líquido) llamado adsorbato (Gökmen y Serpen, 2002). Esta adherencia se debe a la atracción electrostática o química, que de acuerdo con el tipo de interacción puede ser de carácter reversible, dando paso a la fisisorción para el primer caso e irreversible dando paso a la quimisorción para el segundo (Nadeem, *et al.*, 2006). Al iniciarse la adsorción, la atracción es mayor ya que toda la superficie del adsorbente se encuentra disponible. Conforme va transcurriendo la adsorción, queda menos superficie sólida libre y disminuye la velocidad de adsorción mientras aumenta la velocidad de desorción hasta alcanzar el equilibrio (cuando ambas velocidades son iguales), esto da como resultado una mayor concentración del fluido (adsorbato) alrededor de la superficie sólida que en la fase gaseosa o líquida (X. Wang y Qin, 2005).

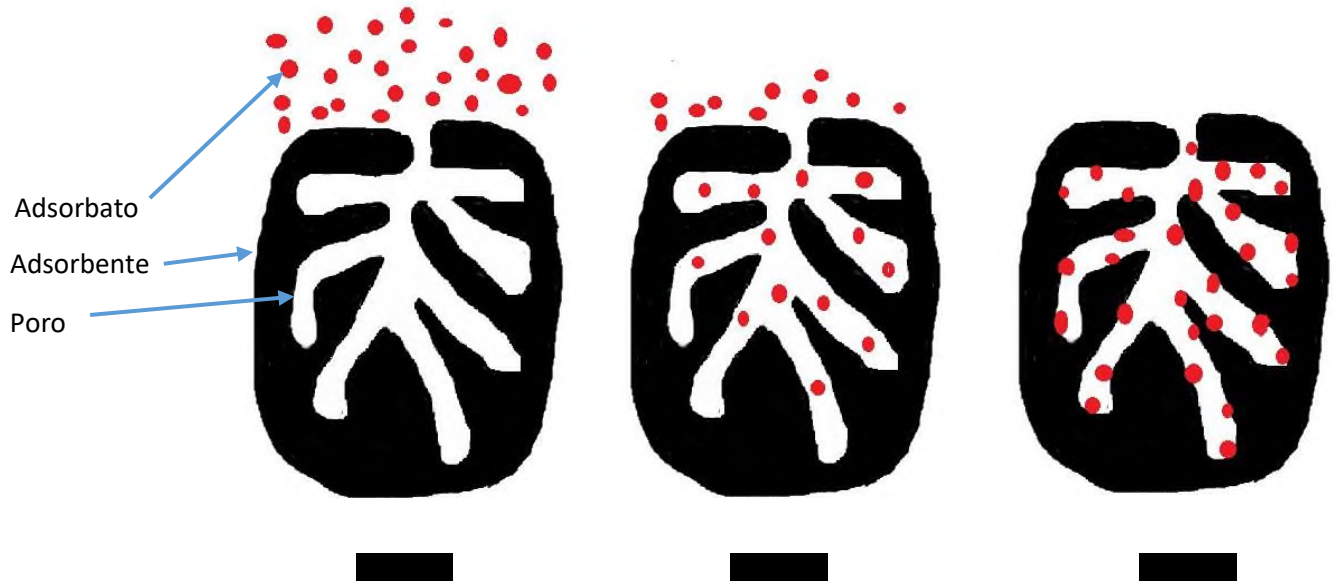
#### 1.1.1 Proceso de adsorción

El proceso de adsorción, se da sucesivamente en tres etapas, como se ilustra en la Figura 1 y se describe a continuación:

Etapa 1. Difusión externa. El adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido; para lograrlo, debe vencer la resistencia de una capa fina acumulada alrededor del adsorbente (interface sólido-fluido).

Etapa 2. Difusión interna. Debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1% del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido.

Etapa 3. La adsorción del adsorbato. En esta etapa, el adsorbato es atraído y se adhiere a la superficie del adsorbente.



**Figura 1.** Proceso de adsorción.

### 1.1.2 Tipos de adsorción

La adsorción es de dos tipos, según la naturaleza de las fuerzas involucradas: fisisorción y quimisorción (Barghi, *et al.*, 2014). En el caso de la fisisorción o adsorción física, el adsorbato se encuentra unido débilmente a la superficie del sólido por fuerzas de van der Waals, las cuales se asemejan a las fuerzas de cohesión involucradas en las condensaciones de vapores a líquidos, en cambio, la quimisorción involucra un intercambio o una compartición de electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente dando como resultado una reacción química y es la etapa inicial de cualquier proceso catalítico. Lo anterior favorece notablemente la cinética de

adsorción, al igual que en las reacciones químicas exotérmicas, es conocida como adsorción química o adsorción activada (Berger y Bhowan, 2011). A continuación, en la Tabla 1 se muestra las diferencias entre la adsorción física y química.

**Tabla 1.** Comparación entre la adsorción física y química.

<b>Fisisorción</b>	<b>Quimisorción</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Enlaces débiles. Interacciones de Van der Waals.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Enlaces fuertes de corto alcance (verdaderos enlaces químicos).</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Al incrementar la temperatura, se reduce la adsorción. Es un proceso reversible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Un incremento en la temperatura puede favorecer la adsorción. Es un proceso irreversible.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La adsorción se lleva a cabo en puntos específicos en la superficie.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se lleva a cabo en una monocapa o en multicapa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se realiza la adsorción en una monocapa.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ El adsorbato mantiene su identidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ El adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor.</li> </ul>

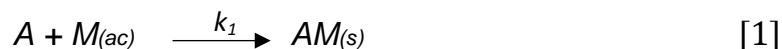
### 1.1.3 Modelos de cinética de adsorción

En la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es importante conocer su rapidez para la evaluación de adsorbentes. Generalmente, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden y Ho de pseudo segundo orden, han sido comúnmente usados como modelos de la cinética de adsorción.

#### 1.1.3.1 Cinética de pseudo primer orden

El proceso de adsorción en sistemas sólido-líquido basado en la capacidad de sorción de sólidos se refiere usualmente por un modelo de pseudo primer orden (ecuación de

Lagergren). Este modelo supone una adsorción molecular no disociante sobre el adsorbente (fisisorción), es decir, que una molécula es adherida en un solo sitio de adsorción de acuerdo a la Ec. 1:



donde  $A$  representa un sitio de sorción desocupado en el sólido.  $M$  es la molécula del adsorbato y  $k_1$  es la tasa constante de pseudo primer orden ( $1/h$ ), respectivamente. La forma lineal del modelo de pseudo primer orden se puede expresar como:

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{k_1}{2.303} t \quad [2]$$

donde  $qe$  y  $qt$  son las capacidades de adsorción ( $mg/g$ ) en el equilibrio y en el tiempo  $t$  ( $h$ ), respectivamente.

### 1.1.3.2 Cinética de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden asume que una molécula de adsorbato es absorbida en dos sitios de sorción en la superficie de un sólido de la siguiente manera:



Debido a lo antes mencionado, se ha reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficiente de correlación superior al modelo de pseudo primer orden e indicando un proceso de quimisorción ( (Benguella y Benaissa, 2002); (Banat, Al-Asheh, y Al-Makhadmeh, 2003)).

Por lo tanto, la expresión de velocidad del modelo de pseudo segundo orden se puede describir de forma lineal por la siguiente fórmula:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [4]$$

donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden adsorción (g / mg h) mientras que el producto  $k_2 q_e^2$  está relacionado con la velocidad de adsorción inicial.

### 1.1.4 Modelos de isotermas de adsorción sólido - líquido

Las isotermas de adsorción son las funciones matemáticas más usadas para describir los procesos de adsorción. Se construyen relacionando la capacidad de adsorción del adsorbente con la concentración o presión en el equilibrio de su precursor en el fluido, manteniendo constante las otras variables involucradas (pH, dosis del adsorbente, tiempo de contacto), esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante (Ayranci y Hoda, 2005).

Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en un sistema sólido-gas, la isoterma nos ayuda también a determinar el área superficial del adsorbente, el volumen de poros, la distribución de estos por tamaño y la máxima capacidad de adsorción.

#### 1.1.4.1 Isooterma de Langmuir

El modelo de Langmuir describe la adsorción en fase sólido-gas sobre materiales porosos y se ha utilizado tradicionalmente para cuantificar el rendimiento de diferentes adsorbentes. En su formulación, este modelo empírico asume la adsorción en monocapa. En su derivación, la isoterma de Langmuir se refiere a la adsorción homogénea, que involucra entalpías constantes para cada molécula y la misma energía de activación de sorción, es decir, todos los sitios del adsorbente poseen la misma afinidad por el adsorbato. Su gráfica, se caracteriza por una meseta, indicando el punto de saturación en el equilibrio dando lugar a la adsorción. Además, la teoría de Langmuir

está relacionada con la rápida disminución de las fuerzas de atracción intermoleculares. La expresión matemática de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad [5]$$

donde:  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $Q_0$  es la máxima capacidad de cobertura (mg/g),  $b$  es la constante de la isoterma de Langmuir (L/mg) y  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L). Existe una constante adimensional conocida como factor de separación ( $R_L$ ) y se puede representar como:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad [6]$$

donde:  $R_L$  es el factor de separación,  $b$  es la constante de la isoterma de Langmuir (L/mg) y  $C_0$  es la concentración inicial del adsorbato (mg/L). En una explicación más profunda, el valor  $R_L$  indica la naturaleza de adsorción y debe indicarse de la siguiente manera: desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), favorables ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ) (Foo y Hameed, 2010).

#### 1.1.4.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es la relación más antigua conocida que describe la adsorción no ideal y reversible y que no se limita a la formación de monocapa. Este modelo empírico se puede aplicar a la adsorción de capas múltiples, con una distribución no uniforme de calor de adsorción y afinidades sobre la superficie heterogénea. En la actualidad, la isoterma de Freundlich se aplica ampliamente en sistemas heterogéneos especialmente para compuestos orgánicos o carbón activado y tamices moleculares. La expresión matemática de la isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [7]$$

donde:  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg / g),  $K_F$  es la constante de la isoterma de Freundlich (mg / g) (dm<sup>3</sup> / g)<sup>n</sup> relacionada con la capacidad de adsorción,  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg / L) y  $n$  es la intensidad de adsorción (Foo y Hameed, 2010).

### 1.1.4.3 Isoterma de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson es una isoterma híbrida, que incorpora tanto la isoterma de Langmuir como la de Freundlich. Es una isoterma de tres parámetros. El modelo tiene una dependencia lineal de la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador para representar los equilibrios de la adsorción en un amplio intervalo de concentraciones. Se puede aplicar en sistemas homogéneos o heterogéneos debido a su versatilidad. La expresión matemática de la isoterma de Redlich-Peterson es la siguiente:

$$\frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad [8]$$

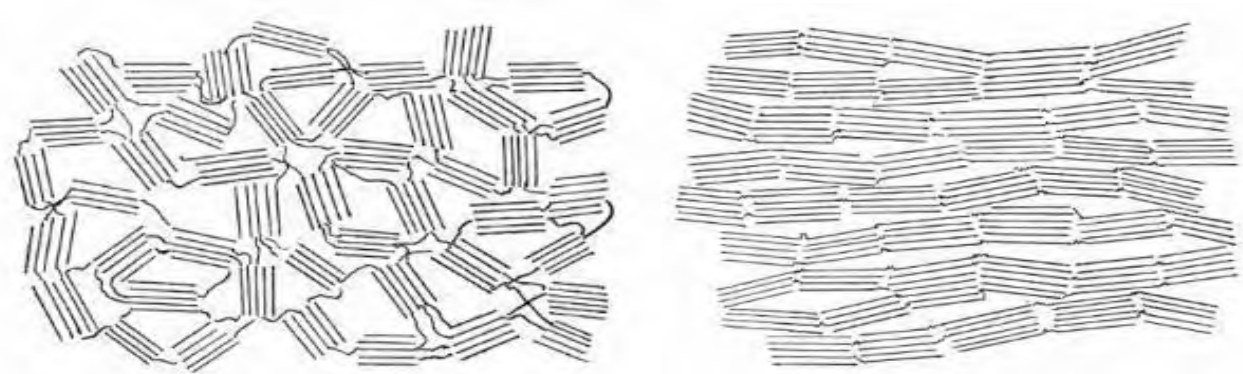
donde:  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $K_R$  es la constante de la isoterma de Redlich-Peterson (L/g),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $a_R$  es la constante de la isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) y  $g$  es la exponente de la isoterma de Redlich-Peterson (adimensional) (Foo y Hameed, 2010).

## 1.2 Materiales de carbono

### 1.2.1 Formas alotrópicas del carbono

El carbono tiene una configuración electrónica [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup> y puede formar tres tipos de hibridación con sus orbitales atómicos: sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> y sp; que a su vez dan lugar a tres estructuras básicas: diamante (tetraédrica), grafito (trigonal plana) y carbino (lineal), respectivamente (Heimann, *et al.*, 1997). Sin embargo, una clasificación más genérica de los materiales de carbono, fue propuesta por (Franklin, 1951), en la que se ha

agrupado a los materiales de carbono en dos categorías: grafitizables y no grafitizables. Los materiales de carbono grafitizables son materiales que, después de un tratamiento térmico, se convierten en materiales de carbono grafitico. En cambio, los materiales de carbono no grafitizables, son materiales que no pueden ser transformados en carbono grafitico aún por un tratamiento de alta temperatura debajo de la presión atmosférica o menor presión. Dichas estructuras se pueden observar en la Figura 2 (*Franklin, 1951*).



**Figura 2.** Materiales no grafitizables (izquierda) y grafitizables (derecha).

### 1.2.2 Alótopos del carbono

El diamante (Figura 3a) es un alótropo del carbono, en el que los átomos de carbono están en estado de hibridación  $sp^3$  y, muestra una estereoquímica tetraédrica y cúbica centrada en las caras y es la segunda forma más estable del carbono después de grafito (*Heimann, et al., 1997*).

El grafito (Figura 3b) es otra de las formas alotrópicas que puede adoptar el carbono que consiste en láminas de átomos de carbono que forman un sistema de anillos, y esta a su vez se unen entre sí por fuerzas de van der Waals. También es importante mencionar que es la forma alotrópica del carbono más estable y que, el origen del color negro y de la conductividad del grafito lo da la forma deslocalizada de las láminas de grafeno.

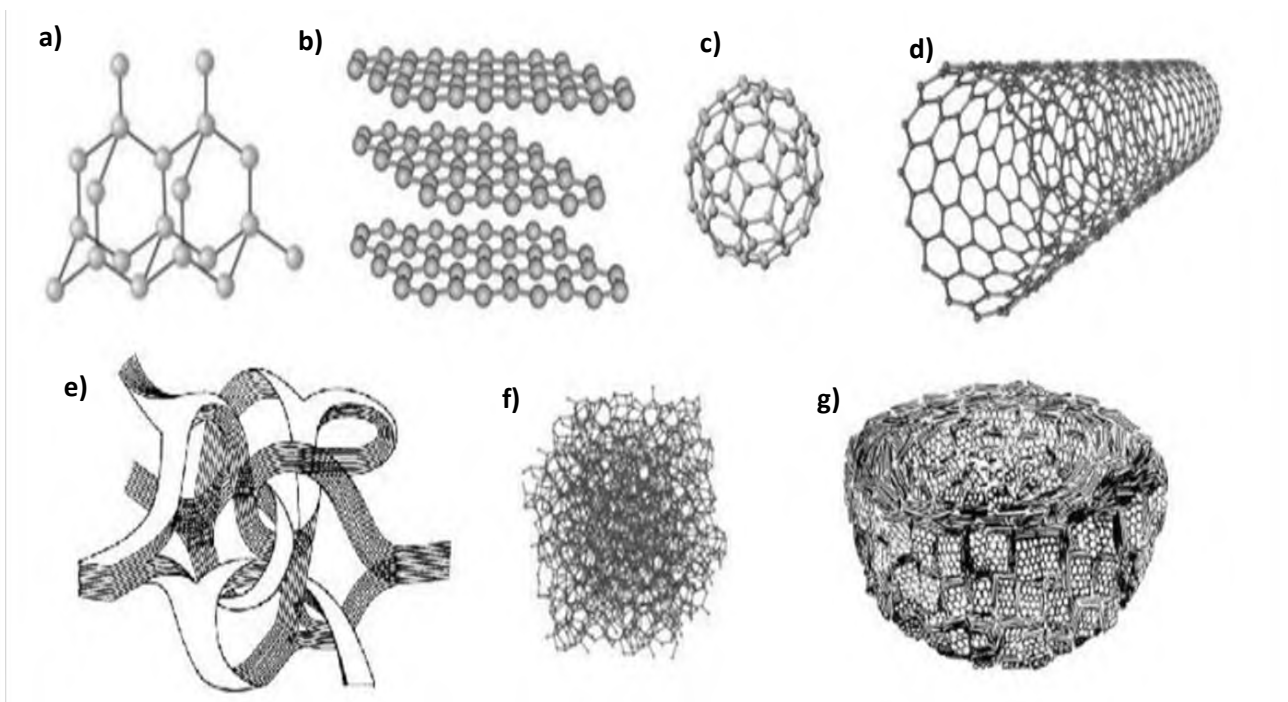
El fullereno C<sub>60</sub> o buckminsterfullereno (Figura 3c), está formado por 60 átomos de carbono y presentan una estructura a base de poliedros formados por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono ensamblados entre sí. Su estado de hibridación es intermedio entre sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup> (sp<sup>2.28</sup>).

El nanotubo de carbono (Figura 3d) es otro alótropo que está conformado por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica; es decir, una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del tipo de enrollamiento, el resultado puede llevar a nanotubos de distinta geometría (zigzag, sillón o quiral). Su estado de hibridación al igual que los fullerenos, es intermedio entre sp<sup>3</sup> y sp<sup>2</sup>.

El carbono vítreo (Figura 3e) posee un estado de hibridación sp<sup>2</sup>, es duro, quebradizo y tiene una baja densidad en comparación con el grafito. La estructura de carbono vítreo aún no se ha determinado claramente, pero existen algunos modelos que dan una idea de la misma, como el modelo Noda e Inagaki, que presenta una estructura de tres dimensiones que consiste en una red de átomos de carbono trigonales haciendo grafito bidimensional. Este tipo de alótropo no posee estructura cristalina, pues consiste en pequeños cristales irregulares; es decir, es una forma parecida al grafito, pero sin las extensas láminas que aparecen en el grafito, por tal razón su estado de hibridación es sp como el carbino (Szeluga, *et al.*, 2016).

El carbón activado (Figura 3f), tiene una estructura de red que tienen diferentes enlaces sp<sup>n</sup> (Hashmi, n.d.). La incorporación de hidrógeno en la red del carbono amorfo, cambia drásticamente el ambiente químico y las propiedades del material. Cuando la concentración de H es baja, el carbón activado muestra un comportamiento similar al diamante, sin embargo, al aumentar el contenido de H da lugar a una estructura parecida a una red polimérica (Ferrari y Robertson, 2000).

También conocido como carbon black u hollín (Figura 3g), el negro de carbón es un material coloidal de carbono manufacturado industrialmente en la forma de esferas con tamaños debajo de los 1000 nm. El carbon black es manufacturado bajo condiciones controladas, mientras que el hollín está formado aleatoriamente.



**Figura 3.** Estructuras de algunos alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) Fullerenos (C<sub>60</sub>), d) nanotubo de carbono, e) carbón vítreo, f) carbón activado y g) negro de carbón.

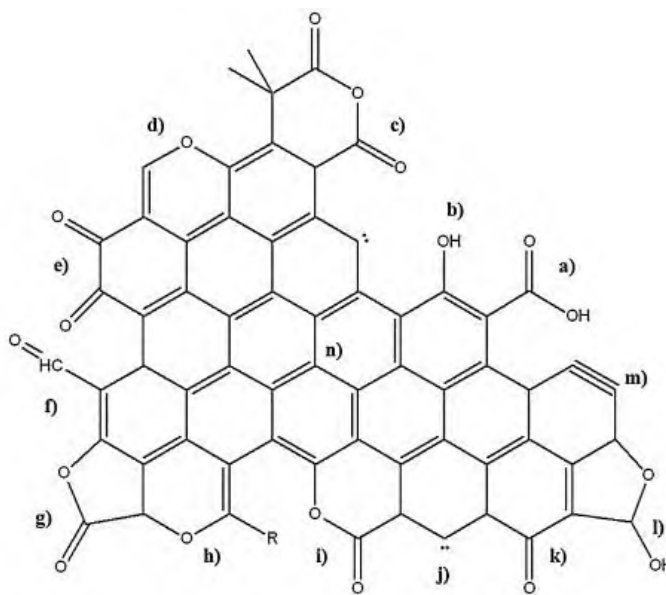
### 1.2.3 Química superficial

Una faceta importante de la química superficial de un material de carbono es su naturaleza anfótera, lo que significa que en la superficie coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico.

La existencia de grupos funcionales en la superficie de los materiales de carbono hace que las partículas en solución presenten una carga eléctrica que influye en el fenómeno de adsorción. El que un material de carbono sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un material de carbono de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa.

Los grupos superficiales más importantes son los oxigenados, ya que tienen la capacidad de crear nuevos conjuntos de grupos carbonados (Figura 4) (Axet, *et al.*, 2016). En principio, cada agente activante y las reacciones químicas que se producen en el interior del material (reacciones de oxidación, condensación entre otros), introducen distintos grupos oxigenados superficiales y en cantidades diferentes, lo que permite diseñar la química superficial del material dependiendo de su aplicación.

En general, el comportamiento ácido ha sido asociado con estructuras tales como carboxilos, carbonilos, fenoles, lactonas y anhídridos de ácidos carboxílicos. Por otra parte, el comportamiento básico se ha relacionado a estructuras del tipo cromeno y pirona y con la presencia de electrones  $\pi$  deslocalizados sobre el plano basal de la superficie del carbón activado (Boehm, 1994).

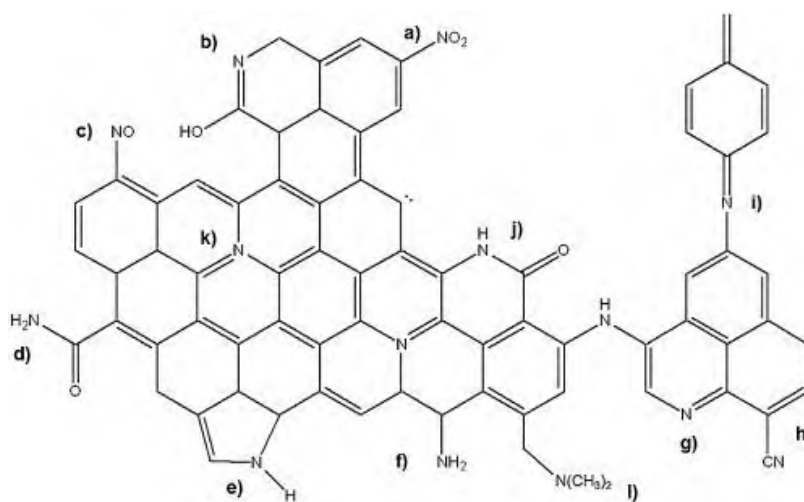


**Figura 4.** Grupos funcionales oxigenados de los materiales de carbono: a) ácido carboxílico, b) fenol, c) carboxílico anhídrido, d) éter, e) quinona, f) aldehído, g) lactona, h) cromeno, i) pirona, j) carbeno como especie, k) carbonilo, l) lactol, m) carbino como especie, y n) de electrones  $\pi$ .

Los grupos funcionales nitrogenados (Figura 5) (Axet, *et al.*, 2016) son las que contienen, además de átomos de carbono y de hidrógeno, átomos de nitrógeno, aunque también pueden contener átomos de oxígeno.

En los materiales de carbono muestran propiedades de intercambio de aniones y actividad catalítica en reacciones redox y existen métodos que incorporan grupos nitrogenados al material (Raymundo-Piñero, *et al.*, 2002) como:

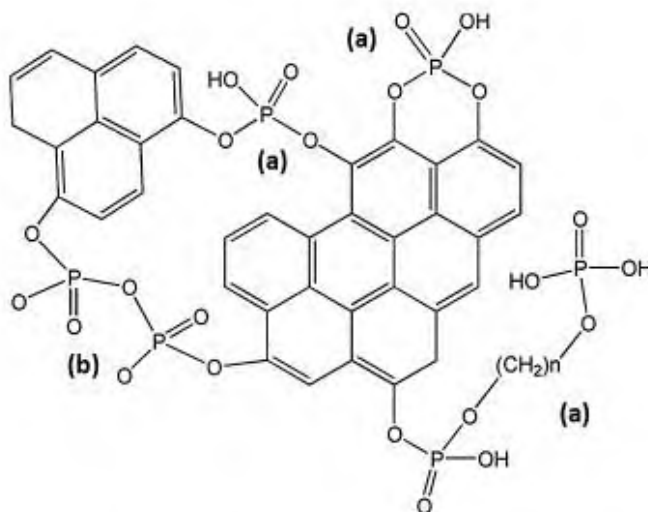
- (a) la reacción entre un compuesto que contiene nitrógeno ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ , urea, dimetilformamida o dicianidamida) y un material de carbono poroso.
- (b) proceso de carbonización, seguido o no de sustancias químicas activación (con hidróxidos alcalinos, ácido fosfórico, entre otros) o la activación física (con  $\text{CO}_2$  o vapor), de precursores que contienen nitrógeno, tales como melamina, piridina, quinolina, acetonitrilo, y así sucesivamente.
- (c) la carbonización hidrotermal utilizando glucosamina o ácido cianúrico.
- (d) método de plantillas que consiste en llenar los poros nanométricos de una plantilla (zeolita, mica, entre otros) con un precursor nitro (poliacrilonitrilo, melamina, entre otros).



**Figura 5.** Grupos funcionales nitrogenados de los materiales de carbono: a) grupo nitroso, b)  $\alpha$ -piridona, c) grupo nitro, d) amida, e) tipo pirrol nitrógeno, f) amina, g) piridina como grupo, h) nitrilo, i) imina, j) lactama, k) de amina cuaternaria, y l) de amina terciaria.

Las superficies de materiales de carbono que contienen fósforo muestran una serie de características específicas: grupos superficiales ácidos y propiedades de intercambio

catiónico. La introducción de fósforo en la matriz de carbono puede resultar a partir de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Puziy, *et al.*, 2008) o la activación con  $\text{PH}_3$  (Kuo, *et al.*, 2000). Se ha propuesto la unión de C-O-P es más estable; sin embargo, también se ha argumentado que esta unión no sería lo suficientemente fuerte como para soportar altas temperaturas y la unión propuesta es C-P-S. Los posibles grupos superficiales que contienen fósforo se presentan en la Figura 6 (Axet, *et al.*, 2016).

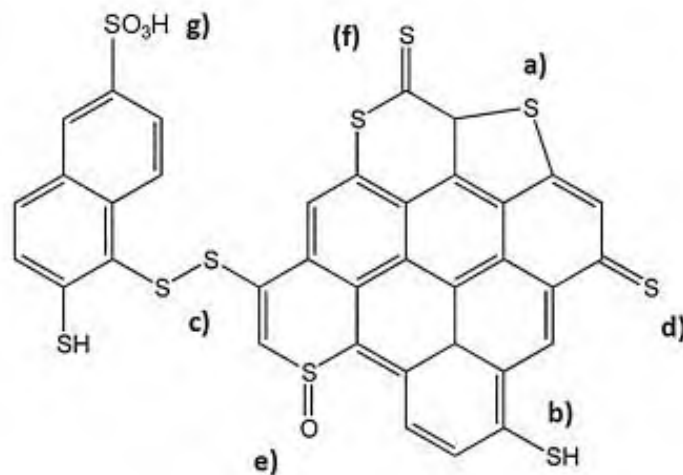


**Figura 6.** Grupos funcionales fosforados de los materiales de carbono: a) ésteres fosfocarbonoso y b) especies de pirofosfato.

Los materiales de carbono que contienen la superficie grupos funcionales sulfurados (Figura 7) (Axet, *et al.*, 2016), han demostrado ser materiales funcionales versátiles con una amplia gama de aplicaciones potenciales, incluyendo la catálisis heterogénea, adsorción y almacenamiento de energía.

Debido que resisten altas temperaturas durante la síntesis, la introducción de azufre en la superficie de carbono se realiza por lo general, por calentamiento de carbono en presencia de azufre elemental o cualquier otro compuesto que contiene azufre, tales como sulfuro de hidrógeno o ácido sulfúrico. De esta manera, hasta 10% de azufre puede ser introducido la matriz de carbono. El azufre está presente en materiales

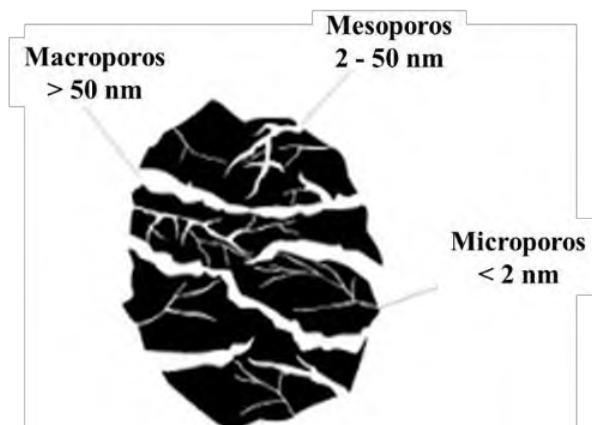
carbonosos como azufre elemental, especies inorgánicas y compuestos orgánicos de azufre. Los complejos de carbono-azufre son extremadamente estables y que no se eliminan completamente de la matriz de carbono, incluso a altas temperaturas. Sin embargo, con tan sólo el calentando en una atmósfera de hidrógeno reductor, es capaz de eliminar el azufre formando completamente la matriz de carbono.



**Figura 7.** Grupos funcionales sulfurados de los materiales de carbono: a) sulfuro, b) tiofenol, c) disulfuro, d) tioquinona, e) sulfuro, f) tiolactona, y g) sulfónico.

#### 1.2.4 Área superficial

Los materiales de carbono también se caracterizan por poseer poros de diferentes tamaños y, de acuerdo a la IUPAC, se clasifican de la siguiente manera: microporos (menos de 2 nm), mesoporos (2 ~ 50 nm) y macroporos (> 50 nm) (Figura 8). El área superficial es una de las propiedades estructurales de los materiales de carbono, debido que, entre más poros tenga el material, mayor será su área superficial.

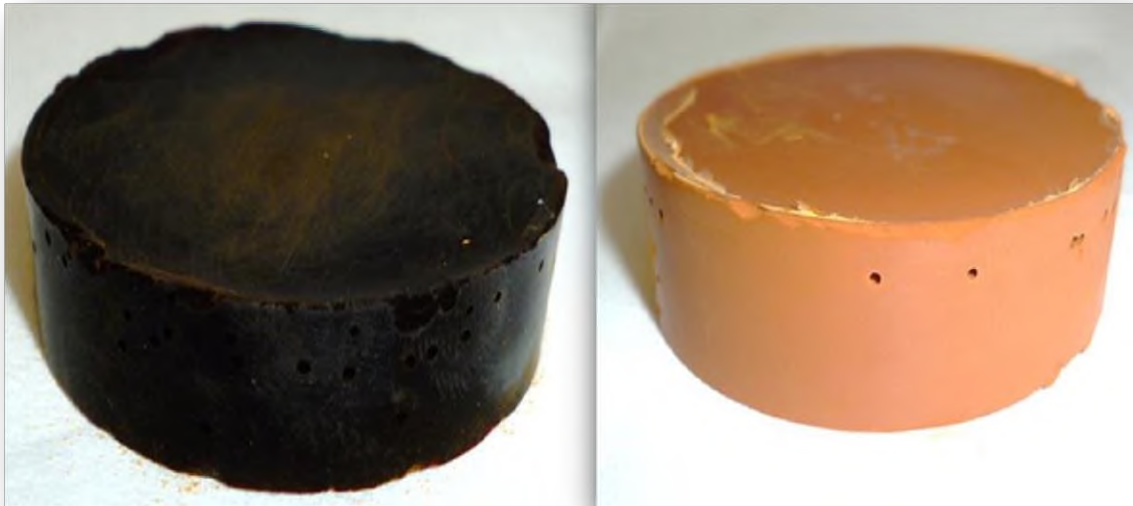


**Figura 8.** Esquema representativo de los tamaños de poro de un material de carbono.

### 1.2.5 Aerogeles de carbono

Cualquier material derivado de precursores moleculares orgánicos, inorgánicos o híbridos que normalmente preparan mediante un proceso sol-gel se denomina aerogel. Hay diversos tipos de aerogeles, y pueden ser de tipo inorgánico (tal como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), orgánico (Resorcinol-formaldehído, poliuretano, poliamida, poliestireno, etc.) e híbrido; es decir, de carbono, nanotubos de carbono, el grafeno (Maleki, 2016).

Sin embargo, los aerogeles de carbono, como se muestran en la Figura 9 (Tannert, *et al.*, 2015), que son los materiales de interés en este estudio, son materiales derivados de precursores orgánicos. Sus propiedades se han atribuido a su estructura de red tridimensional de partículas de carbono y mesoporos bien desarrollados. El tamaño y la estructura de poros de los aerogeles de carbono pueden ser fácilmente modificados por el cambio de las condiciones de preparación (Yang, *et al.*, 2012). La combinación de propiedades exclusivas como baja densidad, elevada área superficial, alta porosidad, con una superficie química combinada y con la capacidad de ser procesados en una variedad de morfologías y tamaños proporcionado, hace que estos materiales sean útiles en muchas aplicaciones (Maleki, 2016).



**Figura 9.** Aerogel resorcinol-formaldehído.

Dentro de las aplicaciones de estos materiales, podemos citar aislamientos térmicos, catálisis, adsorción, limpieza del medio ambiente, sensores químicos, transductores acústicos, dispositivos de almacenamiento de energía, moldes de fundición de metales y aplicaciones biomédicas y farmacéuticas (Maleki, 2016). Es bien conocido que, la remediación ambiental con aerogeles es interesante, sobre todo en los procesos de tratamiento de agua, que incluyen la remoción de contaminantes que signifiquen un riesgo para la salud de los seres vivos. Por ejemplo, en la Tabla 2 se puede apreciar los estudios que se han llevado a cabo para la remoción de derivados de petróleo y grasas con aerogeles, en su mayoría de carbono, así como también la capacidad de adsorción de cada tipo de adsorbente (Maleki, 2016).

**Tabla 2.** Adsorción de aceites en diferentes aerogeles y capacidades de adsorción.

<b>Aerogel adsorbente</b>	<b>Sustancia adsorbida</b>	<b>Capacidad de adsorción</b>
Aerogel de carbono	Aceites	56-188 veces de su peso
Aerogel de celulosa	Aceite de motor	11-22 veces de su peso
Aerogel de composito arcilla-montmorilonita	Dodecano	23.63 g/g
	Aceite de motor	25.84 g/g
Aerogel de composito hidrofóbico arcillamontmorilonita	Dodecano	12.25 g/g
	Aceite de motor	10.56 g/g
Aerogeles de grafeno magnético	Gasolina	16-22 veces su peso
Aerogeles de grafeno	Aceites	120-200 veces su masa
Aerogel de grafeno	Aceites	11.2 % su peso
Partículas hidrofóbicas de aerogel de sílice (Cabot Nanogel)		15.1 g/g
	Aceites líquidos	
Aerogel de celulosa magnético	Aceites	28 veces su peso
Aerogel de grafeno magnético	Aceites de motor	27 veces su peso
Aerogeles de nanotubos de carbono-grafeno	Productos derivados del petróleo y grasas	28 L de aceite por gramo de aerogel

Organogeles poli (alcoxisilanos)	Aceites y aceites crudos	295% para hexano, 389% para el diésel euro, 652% para la gasolina, 792% para el benceno, 792% para el tolueno, 868% para tetrahidrofurano (THF), 1060% para diclorometano (DCM)
----------------------------------	--------------------------	---

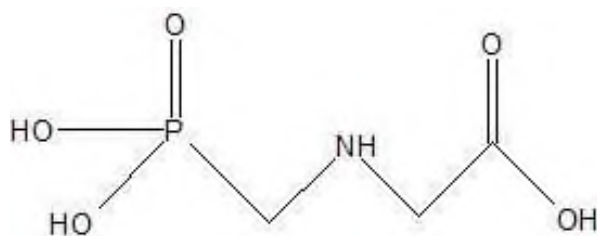
En la Tabla 3, también puede observarse que este tipo de materiales son utilizados para diversos tipos de contaminantes como los colorantes, ampliamente usados por las industrias y en la vida cotidiana (Maleki, 2016).

**Tabla 3.** Adsorción de colorantes en diferentes aerogeles y capacidades de adsorción.

<b>Aerogel adsorbente</b>	<b>Sustancia adsorbida</b>	<b>Capacidad de adsorción</b>
Aerogel de carbono	Reactivo red 2 (colorante)	1.14 mol/g
Aerogel de carbono derivado de almidón	Cristal violeta (CV)	1515 mg/g
	Violeta de metilo (MV)	1423 mg/g
	Azul de metileno (MB)	1181 mg/g
Aerogel de titanio	Colorante naranja 2	420 mg/g
Aerogeles híbridos de arcilla orgánica	Colorantes (azul de metileno y verde malaquita) Contaminantes orgánicos volátiles (fenol y tolueno) Derivados petroquímicos (queroseno, aceite de motor, y diésel)	101.55, 98.42, 116.75 y 114.10 mg/g de azul de metileno, verde malaquita, fenol y tolueno, respectivamente
Aerogeles de grafeno magnético	Colorantes	16-22 veces su peso

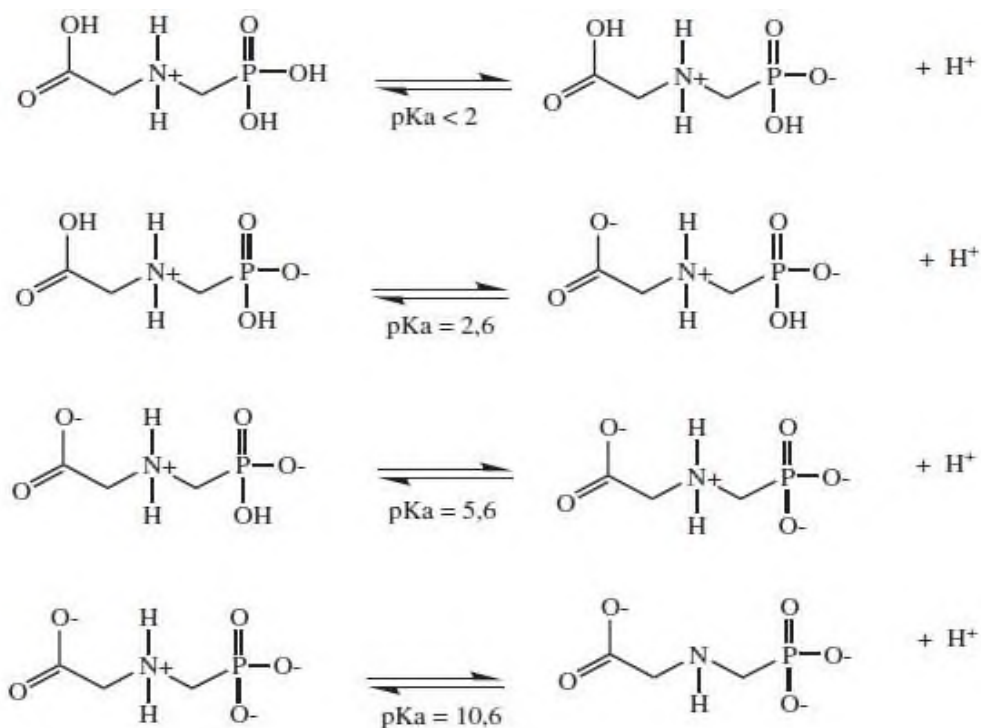
### 1.3 *N*-fosfonometil glicina

La *N*-(fosfonometil) glicina (glifosato), (Figura 10) es un herbicida simple, no selectivo, de amplio espectro (toda planta que reciba por lo menos un 20% de éste es controlada), de naturaleza post-emergente (post nacimiento), con actividad sistémica en las plantas, de los más utilizados en todo el mundo y aplicado para el control de malezas (Aktar, *et al.*, 2009).



**Figura 10.** Estructura química de la *N*-(fosfonometil) glicina.

El glifosato pertenece al grupo químico de los aminoácidos fosforilados, y tal como su precursor, la glicina, presenta comportamiento zwitteriónico, con separación de dos cargas en pH neutro, una positiva en el grupo amino y una negativa en el grupo fosfonato (Coutinho y Mazo, 2005). La molécula de glifosato puede ser donador o aceptor de protones o, se puede comportar como ácido o como base; es decir, que va desde carga positiva univalente a carga negativa univalente y exhibe las siguientes constantes de disociación acuosa:  $pK_{a1} < 2$ ,  $pK_{a2} = 2.6$ ,  $pK_{a3} = 5.6$  y  $pK_{a4} = 10.6$  (Okada, *et al.*, 2016), tal como se muestra en la Figura 11.



**Figura 11.** Equilibrios y constantes de disociación del herbicida glifosato.

El mecanismo de acción del glifosato, es por la alteración de algunos procesos bioquímicos vitales en las plantas, debido que es absorbido por el tejido vivo y viaja a través de la planta hacia raíces y rizomas, por lo que provoca la inhibición de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos en las plantas (triptófano, fenilalanina y tirosina) mediante la inhibición de la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato-sintetasa (EPSPS), y así las plantas tratadas con este herbicida mueren lentamente en pocos días o semanas, ya que el transporte se hace por todo el sistema, ninguna parte de la planta sobrevive (Schrübbbers, *et al.*, 2016).

Su uso excesivo sobre todo en cultivos tolerantes al glifosato ha resultado en serios problemas en el ambiente por rebasar los límites permisibles en cuerpos aguas. Tales motivos han hecho que se considere el aumento de plantas de tratamiento de aguas y el (Wan, *et al.*, 2006) y (Battaglin, *et al.*, 2009) y el desarrollo de materiales adsorbentes para poder retirar este contaminante del agua.

Por ejemplo, Zhou y colaboradores investigaron y analizaron las propiedades termodinámicas de la adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina sobre un tipo de fibra de función alcalina débil, que muestran que la isoterma de adsorción de glifosato se ajustó a la ecuación de Freundlich, y de la glicina a la ecuación de Langmuir. Los datos indicaron resultados eficientes en el reciclaje de glifosato de las aguas residuales a gran escala, por diversos componentes de fibras que son un material activado usado como adsorbente. Algunos modelos cinéticos, fueron utilizados para investigar el proceso de adsorción (Zhou, *et al.*, 2014).

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de aerogeles de carbono

#### 2.1.1 Preparación del gel

Para la síntesis y preparación de los aerogeles de carbono se siguió el procedimiento propuesto por (Pekala, 1989), con algunas modificaciones. Este consiste en el proceso sol-gel con reacciones de polimerización catalizada. Las principales reacciones entre el resorcinol y el formaldehído son las reacciones de adición y condensación.

En primer lugar, el resorcinol (R) se disolvió en agua desionizada (W) manteniendo una relación molar R/W de 0.04. Después se añadió el catalizador (C) en una relación molar con respecto al catalizador R/C de 50, la mezcla se agitó hasta asegurar la completa disolución del resorcinol y el catalizador. Una vez obtenida la disolución, se agregó formaldehído (F) al 37 %, en una relación molar R/F de 0.25, y se dejó agitar durante un momento para dejar homogénea la fase.

La disolución obtenida se dispuso en un recipiente tapado y se sometió a 40 °C sin agitación durante 24 h, seguido de un segundo tratamiento térmico a 45 °C durante 120h.

#### 2.1.2 Secado

Una vez terminada la etapa de gelificación, las muestras obtenidas se secaron en un horno tubular con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min a 150 °C durante 2 h, con la finalidad de eliminar el agua residual de los materiales de carbono.

## 2.2 Oxidación de los aerogeles mediante impregnación

Una cantidad conocida de aerogel se puso en contacto con los agentes activantes (KOH y  $H_3PO_4$ ) en una relación molar de 2:1 (KOH: aerogel y  $H_3PO_4$ : aerogel). Las mezclas obtenidas se pusieron en agitación constante a una temperatura de 70 °C durante 2 h. Una vez transcurrido el tiempo de impregnación, se llevó a evaporación la mezcla hasta la formación de una pasta y consecutivamente se colocó dicha pasta en un porta muestras, previamente pesado, para someterla al proceso de oxidación térmica.

Terminada la etapa anterior, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico, durante 2 h a 400, 500 y 600 °C, en un horno tubular, siguiendo las condiciones mencionadas en la Tabla 4. De acuerdo a la nomenclatura mencionada en la Tabla 4, por ejemplo, para la muestra AKH4 que corresponde al aerogel de carbono (A) usando como catalizador en la reacción el  $K_2CO_3$  (K) en la etapa de oxidación, se impregnó con  $H_3PO_4$  (H) durante 2 h a 70 °C y se activó durante 2 h a 400°C, lo mismo para la muestra ACaH4, solo que en esta se usó como catalizador el  $CaCO_3$ .

**Tabla 4.** Nomenclatura para los aerogeles de carbono.

Condiciones de impregnación	Condiciones de activación	Impregnados con $H_3PO_4$		Impregnados con KOH	
		AK	ACa	AK	ACa
2 h, 70 °C	2 h, 400 °C	AKH4	ACaH4	AKK4	ACaK4
	2 h, 500 °C	AKH5	ACaH5	AKK5	ACaK5
	2 h, 600 °C	AKH6	ACaH6	AKK6	ACaK6

## **2.3 Técnicas de caracterización textural de los aerogeles de carbono obtenidos**

### **2.3.1 Caracterización microestructural**

#### **2.3.1.1 Difracción de rayos X de polvo (DRX)**

Los diagramas de DRX, se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 Advance, que utiliza una fuente de cobre y radiación  $K_{\alpha 1}$  la cual corresponde a una longitud de onda de 0.15406 nm, con un barrido de  $2\theta$  de 5 a 50°.

#### **2.3.1.2 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

La espectrometría infrarroja permitió identificar los grupos funcionales formados en la superficie de los aerogeles de carbono. Los espectros se adquirieron en el rango del espectro electromagnético de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , el que pertenece a la región de infrarrojo medio. El equipo empleado fue un espectrofotómetro marca Perkin Elmer Spectrum 100.

#### **2.3.1.3 Adsorción de Nitrógeno a 77 K**

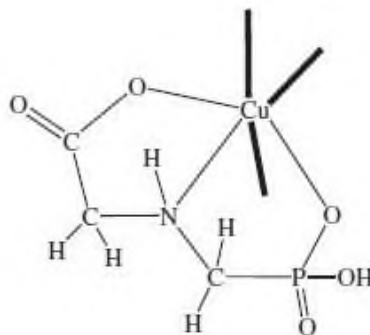
Con el fin de determinar la estructura porosa de los aerogeles de carbono, la porosimetría de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K permitió calcular la superficie específica del sólido, así como el volumen y la distribución de tamaño de poro. Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K se desarrollaron variando la presión relativa ( $P/P_0$ ) del gas a una temperatura constante y registrando el volumen del gas adsorbido en la superficie del sólido. El método que se empleó para la determinación de las propiedades porosas es el método Brunauer, Emmet y Teller (BET), que se basa en una conocida cantidad del gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de esas moléculas adsorbidas, y así es posible conocer el área superficial de las muestras analizadas.

## 2.4 Selección de los 2 mejores aerogeles de carbono

Se seleccionaron dos aerogeles de carbono, uno impregnado con  $H_3PO_4$  y el otro impregnado con  $KOH$ , de acuerdo con una prueba rápida de adsorción con azul de metileno, la que consistió en poner una cantidad conocida de los aerogeles de carbono en una solución de azul de metileno. Los aerogeles que adsorbieron más rápido fueron los elegidos.

## 2.5 Determinación de *N*-(fosfometil) glicina

El grupo fosfonato del compuesto *N*-(fosfometil) glicina, posee afinidad para formar complejos con metales. En presencia de iones metálicos, son modificados los procesos de adsorción, fotodegradación y biodegradación del grupo fosfonato del herbicida glifosato, debido a la formación de complejos solubles y no solubles. El herbicida tiene tres grupos funcionales (fosfato, amino y carboxilo) (Figura 12) y, puede funcionar como un ligante tridentado, que tienen la habilidad de coordinarse fuertemente con iones metálicos (Subramaniam y Hoggard, 1988).



**Figura 12.** Estructura molecular del complejo Cu(II)-Glifosato.

De los complejos metálicos que puede formar el glifosato, los más estudiados son aquellos formados con  $Cu(II)$ . Se han estudiado complejos de cobre (II) con glifosato a diferentes grados de protonación por espectrofotometría en la región del visible. Para la determinación de *N*-(fosfometil) glicina, se realizó la formación del complejo cobre (II) con glifosato (Figura 13), a una relación 1:1, utilizando  $CuSO_4$  como precursor del

ion cobre, a pH de 8.5, debido que este pH es óptimo para la formación del complejo metálico en la relación indicada anteriormente. Posteriormente, se llevó a cabo la detección del complejo por espectrofotometría UV-VIS en la región del visible (600-800 nm), haciendo 10 barridos por cada filtrado del sistema de adsorción, ya que en la literatura científica no existe un método directo que no necesite derivatización, para la cuantificación de este compuesto usando UV-VIS, los detalles del mismo se presentarán en la sección de resultados.



**Figura 13.** Formación del complejo Cu(II)-Glifosato.

## **2.6 Adsorción de *N*-(fosfometil) glicina en un sistema por lotes.**

### **2.6.1 Determinación de la dosis del adsorbente**

Para conocer la cantidad apropiada del adsorbente (aerogeles de carbono seleccionados), se colocaron cinco porciones de adsorbente de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9g; respectivamente, en una solución patrón de *N*-(fosfometil) glicina con una concentración de 30 mM. De esta manera se llevaron a cabo los experimentos de

adsorción a una temperatura de 30 °C durante 24 h. Pasado el tiempo antes mencionado, se filtraron los cinco sistemas y se determinó la concentración final, de cada uno en un espectrofotómetro UV Visible a 730 nm (Daniele, *et al.*, 1997). De acuerdo a la cantidad adsorbida finalmente se eligió la dosis adecuada del adsorbente y se continuó con los siguientes experimentos.

### **2.6.2 Cinética de adsorción**

Una vez determinada la cantidad de adsorbente se llevaron a cabo los experimentos de cinética de adsorción, tiempo óptimo en el que el adsorbente alcanzó la mayor adsorción del adsorbato; parámetro que se determinó de la siguiente forma experimental. Se puso en contacto la dosis óptima del adsorbente con 20 mL de la solución patrón de *N*(fosfonometil) glicina de concentración conocida (30 mM), a 30 °C en intervalos de tiempo de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 480 y 720 min. Pasado los tiempos antes mencionados, se filtró cada uno de los sistemas y se determinó la concentración residual en un espectrofotómetro UV Visible a 730 nm (Daniele, *et al.*, 1997). De esta manera se llevaron a cabo los experimentos de tiempo de contacto. A partir de los resultados obtenidos, se seleccionó el tiempo óptimo y se procedió a llevar a cabo los últimos experimentos de adsorción.

### **2.6.3 Modelos de isotermas de adsorción**

Una vez obtenidas las condiciones de dosis del adsorbente, y tiempo de contacto, se procedió a realizar los experimentos de isoterma de adsorción, en los que se mantuvieron constantes los parámetros antes mencionados, variando las concentraciones en un rango de 10-50 mM de *N*(fosfonometil) glicina, esto con el fin de describir la adsorción del glifosato, usando los datos para analizarlos mediante tres modelos: Langmuir, Freundlich y Redlich–Peterson. Estos modelos de isotermas se ajustaron usando regresión no-lineal con el software DataFit9. La cantidad adsorbida en el equilibrio, se determinó a partir de la siguiente fórmula:

---

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad [12]$$

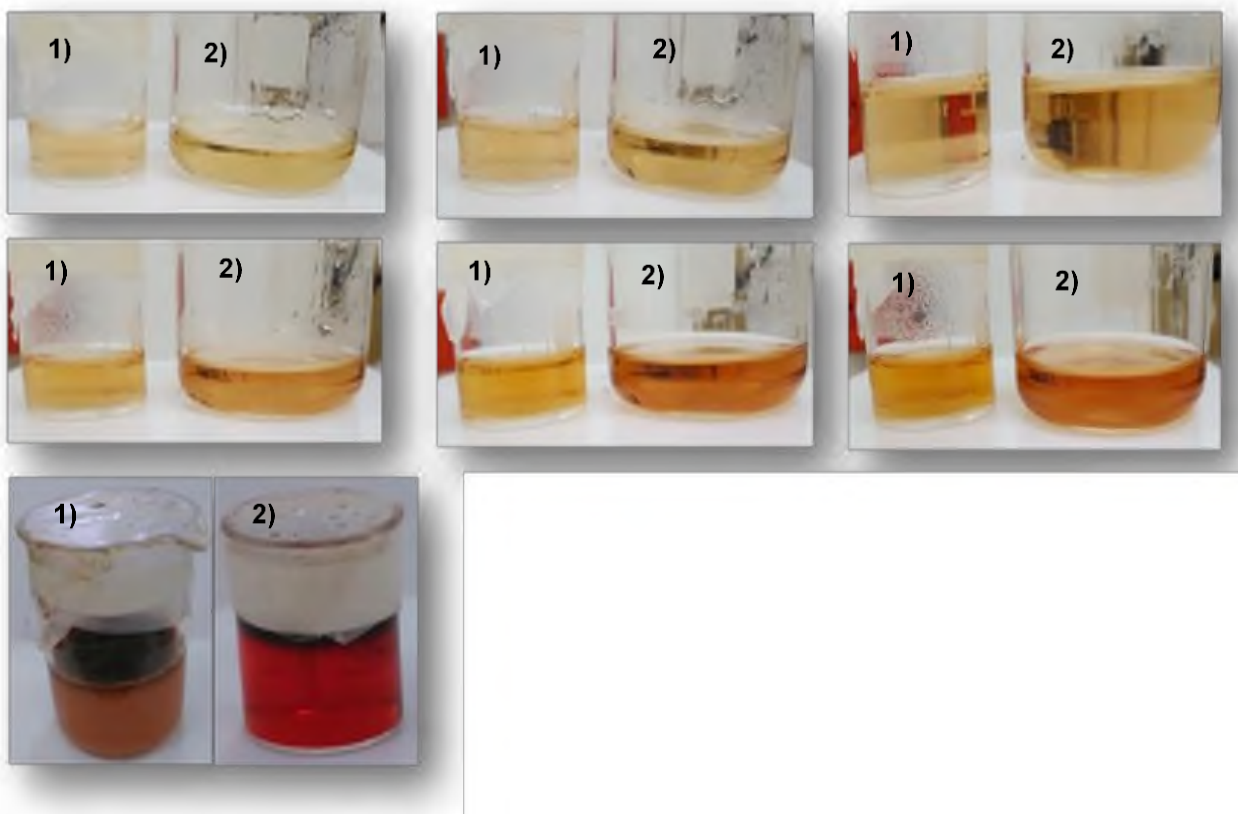
dónde:  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $C_o$  es la concentración inicial del adsorbato (mg/L),  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $m$  es la cantidad de aerogel de carbono usado en el experimento (g).

### 3. RESULTADOS

En este apartado se muestran y discuten los resultados obtenidos a partir de la síntesis y caracterización microestructural de los aerogeles de carbono, así como también, la aplicación que se le dio a dichos materiales: adsorción de *N*-fosfonometil glicina.

#### 3.1 Obtención de aerogeles de carbono

La Figura 14, muestra sistemáticamente todo el proceso descrito en el apartado 2.1.1, donde 1) se refiere a ACa (aerogel de carbono usando como catalizador en la reacción  $\text{CaCO}_3$ ), y 2) se refiere a AK (aerogel de carbono usando como catalizador en la reacción  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

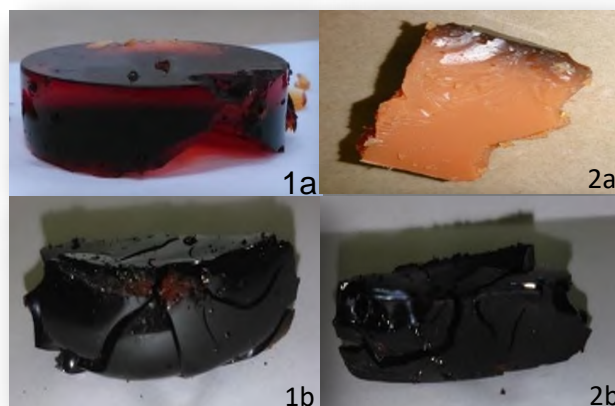


**Figura 14.** Síntesis sol-gel de las resinas fenólicas 1) ACa y 2) AK.

Se logró obtener, por síntesis química, resinas de carbono a partir de resorcinol-formaldehído utilizando 2 catalizadores diferentes. En función del tiempo de reacción, las muestras fueron cambiando de color progresivamente desde un color blanco, lo que corresponde a la etapa de disolución de los precursores y el catalizador, a un color amarillo pálido y casi inmediatamente a un color naranja, que indica que los precursores están reaccionando y se está llevando a cabo la formación y crecimiento de las partículas, y finalmente la reacción se tornó a un color rojo justo antes de gelificar.

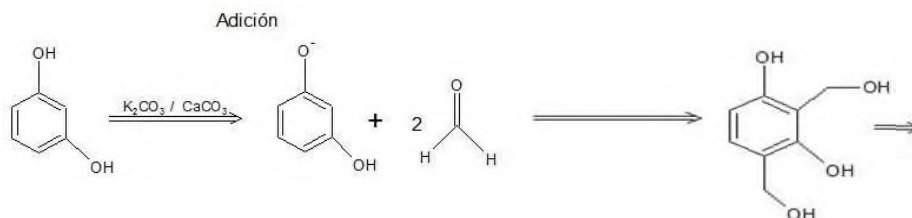
No obstante, el proceso de gelificación se llevó a cabo durante las primeras 5 h, fue necesario dejar envejecer los geles 96 h para que aumentarán su consistencia y pudieran ser manipulados fácilmente (Pekala, 1989) y, finalmente en la Figura 15 se aprecia cómo cambiaron de color las resinas fenólicas hasta quedar finalmente una en color rojo y otra en un color palo de rosa, este cambio de color posiblemente se deba al diferente patrón de dispersión de la luz, que resulta de la diferencia morfológica estructural que se produce por el porcentaje del catalizador. Se infiere que, con un tamaño de partícula más pequeño, la dispersión de la luz visible se reduce, lo que proporciona un color de apariencia más oscura, en cambio a tamaño de partícula más grande, la dispersión de la luz visible aumenta, proporciona un color de apariencia opaca

(Alshrah, *et al.*, 2017).

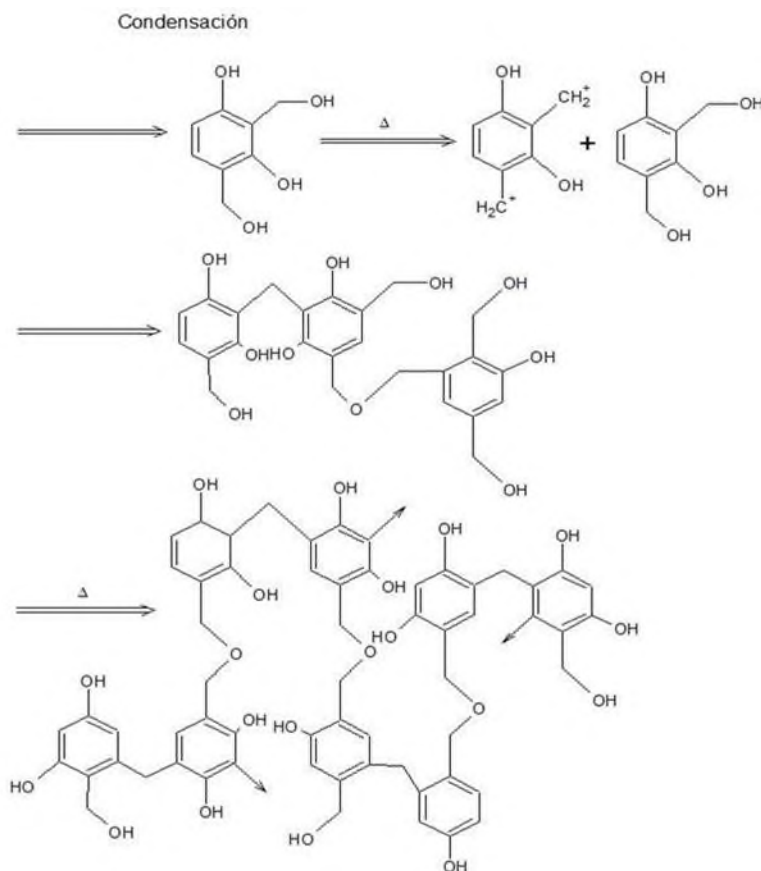


**Figura 15.** Resinas fenólicas antes (1a y 1b) y después (2a y 2b).

El resorcinol reaccionó con el formaldehído en condiciones alcalinas, para formar hidroximetilos derivados del resorcinol los cuales forman mezclas de compuestos de adición.



Posteriormente estas sufren reacciones de condensación para formar una red reticulada. Las principales reacciones implicadas incluyen la condensación de los derivados de hidroximetilo formando compuestos con puentes de metileno y éter metílico y la desproporción de los puentes de éter metílico para formar puentes de metileno con formaldehído como subproducto. A continuación, se muestra un diagrama esquemático de la reacción del resorcinol con formaldehído en la etapa de condensación.



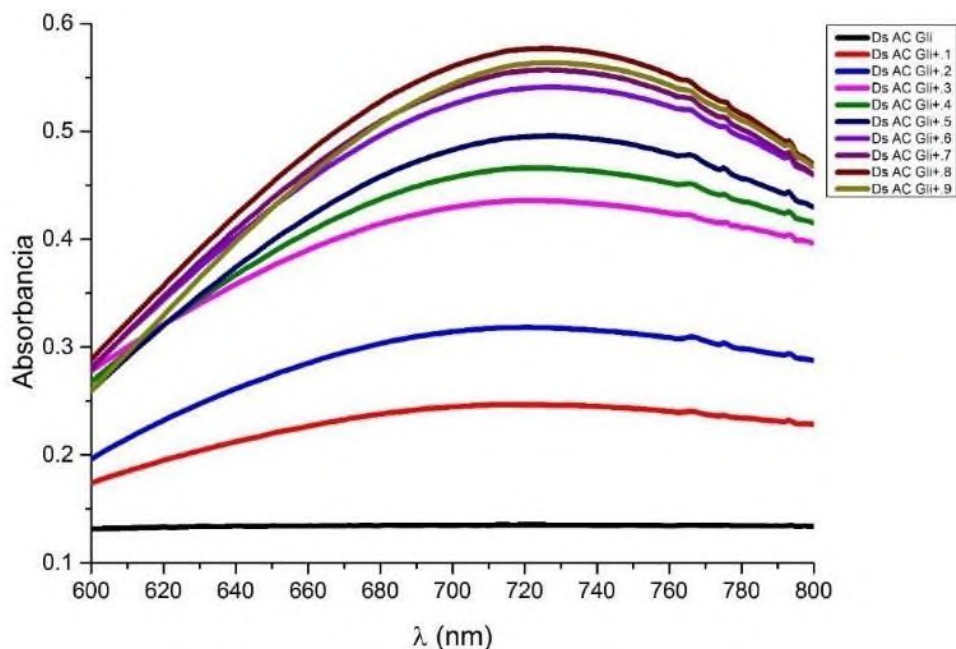
### 3.2 Detección de *N*-(fosfometil) glicina por espectrofotometría UVVis

Como se ha mencionado en la sección 2.5, no existe un método directo que no necesite derivatización para la cuantificación de glifosato usando UV-VIS. El método con algunas modificaciones, basado en la formación del complejo glifosato-Cu (II), es el siguiente:

Para explorar la longitud de onda adecuada para llevar a cabo la determinación de los complejos de glifosato-Cu (II), se llevaron a cabo barridos, como se puede apreciar en el espectro UV-Vis que se muestra en la Figura 16.

El primer barrido (Ds AC Gli de color negro) solo es de 1 mL de glifosato en solución acuosa, y como se puede apreciar no absorbe en la región del visible, debido a esto, se fue agregando de 0.1 en 0.1 mL de solución de Cu (II). La formación de complejo glifosato-Cu (II) tiene una longitud de absorción máxima a 730 nm.

Experimentalmente, se empezó a observar un máximo de absorción alrededor de 720 nm en el barrido Ds AC Gli+.5 (color azul marino). Se observó la distancia que hay entre el barrido antes mencionado y el siguiente (Ds AC Gli+.6), y se observó que todavía era considerable; por lo que, la absorbancia (0.5455) que se tomó fue la del barrido Ds AC Gli+.6 (color morado), y así se hizo en todos los espectros UV-Vis, del presente trabajo mostrados en los anexos.

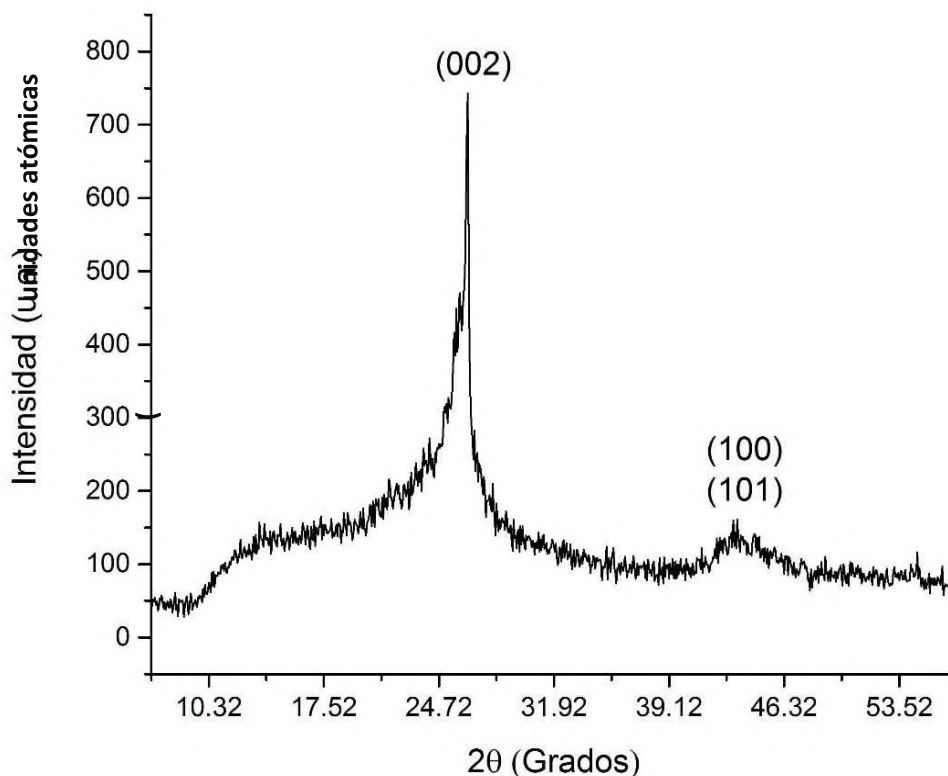


**Figura 16.** Espectros UV-VIS de N-(fosfonometil) glicina para 0.1g de dosis de adsorbente para carbón activado comercial.

### 3.3 Adsorción de N-(fosfonometil) glicina en carbón activado comercial (ACC) en un sistema por lotes

#### 3.3.1 Microestructura del carbón activado comercial

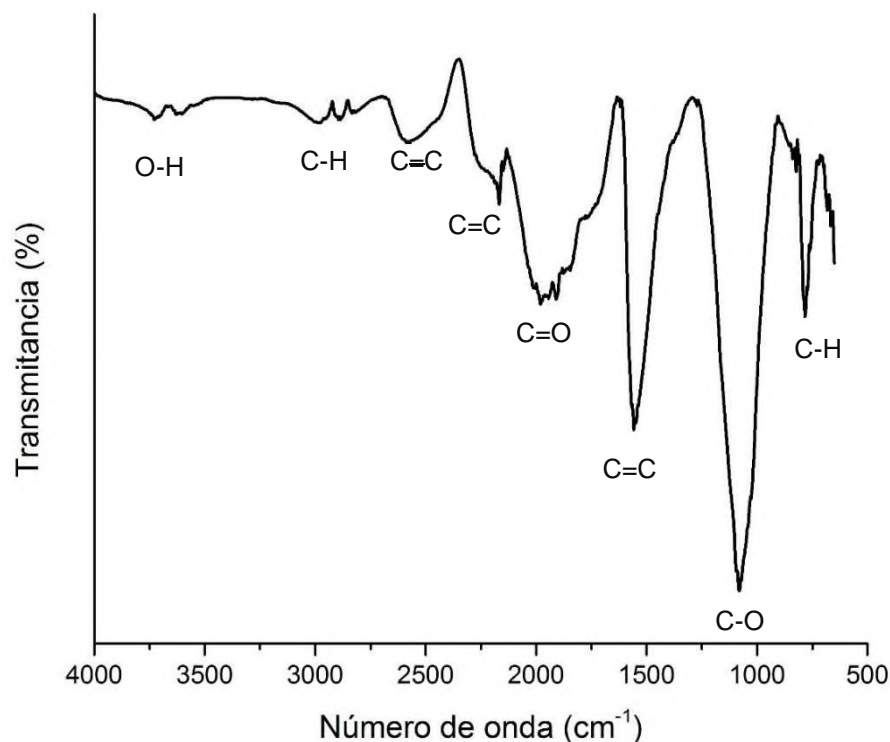
El análisis de difracción de rayos X de polvo, es capaz de proporcionar datos cualitativos de la microestructura de las muestras. En la Figura 17, se muestra el difractograma del carbón activado comercial (Sigma Aldrich) que se ha utilizado como referencia.



**Figura 17.** Difractograma del carbón activado comercial.

El máximo de difracción localizado a  $2\theta \sim 25^\circ$  corresponde a la reflexión del plano 0 0 2 del grafito debido a la estructura apilada de capas aromáticas. La reflexión ubicada a  $2\theta$  entre  $42 - 45^\circ$ , pueden ser asignado a los planos 1 0 0 y 1 0 1 del grafito. La intensidad de la reflexión 0 0 2, se puede deber a las pequeñas dimensiones de los microcristales perpendiculares a las capas aromáticas y esto concuerda con lo reportado por Paola y Delgadillo (Paola y Delgadillo, 2009).

### 3.3.2 Química superficial del carbón activado comercial



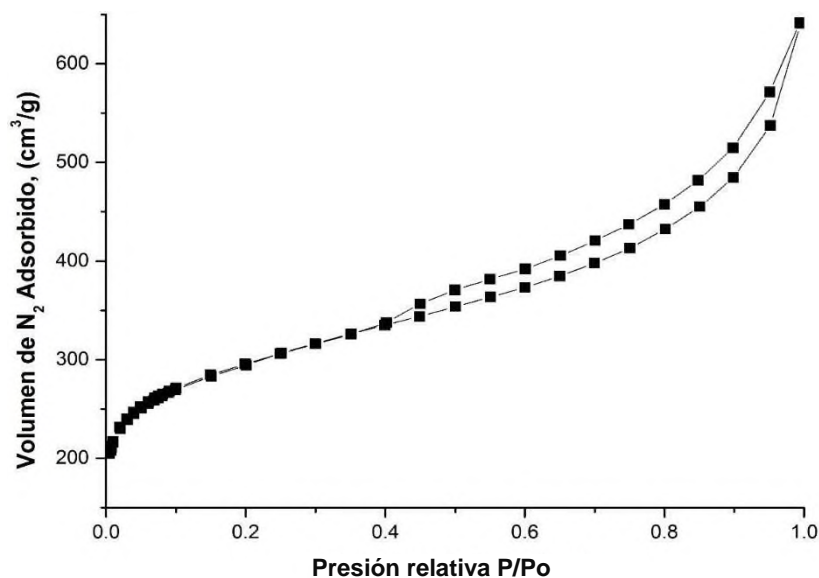
**Figura 18.** FTIR del carbón activado comercial.

Los espectros infrarrojos mostrados en la Figura 18, muestran los grupos funcionales presentes en el carbón activado comercial. Se puede observar que alrededor de 800  $\text{cm}^{-1}$  aparece la primera banda, que se debe a la presencia del enlace C-H, fuera del plano para diferentes anillos de benceno. Una banda pronunciada aparece alrededor de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , que podría estar asociada a los enlaces C-O de tipo alcohol, los cuales se forman durante el proceso de oxidación, por la fijación de grupos oxigenados a la superficie del carbón, estos resultados son similares a los reportados por Moreno-Castilla y colaboradores (Moreno-Castilla, *et al.*, 2000) y (Pradhan y Sandle, 1999). La siguiente banda se aprecia entre 1585 - 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace C=C relacionada con anillos aromáticos (Spagnoli, *et al.*, 2017). Una serie de bandas traslapadas aparecen entre 1700 – 1950  $\text{cm}^{-1}$ , que se pueden asociar a estiramientos de enlaces C=O en grupos carboxilos y carbonilos en aldehídos y cetonas (Moreno-Castilla, *et al.*, 2000) y (Pradhan y Sandle, 1999). Un par

de bandas se pueden apreciar entre  $2200 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a vibraciones de estiramiento en grupos alquinos (Das y Mishra, 2016). Las pequeñas bandas entre  $2850 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ , se deben a vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos del enlace C-H. La última banda alrededor de  $3750 \text{ cm}^{-1}$  es característica de vibraciones de estiramiento del grupo O-H (Sych, *et al.*, 2012). Así se puede decir que el carbón activado comercial exhibió grupos carbonilos, aromáticos, alcoholes, ácidos carboxílicos y alquinos.

### 3.3.3 Adsorción de Nitrógeno a 77 K del carbón activado comercial

En la Figura 19, se muestra la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  sobre el carbón activado comercial; esta isoterma se obtuvo por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). El carbón activado comercial presenta una combinación de la isoterma tipo I / IV, y presenta un lazo de histéresis del tipo H4. Este comportamiento está asociado a la presencia de microporos debido a las presiones relativas bajas de 0 a 0.1; en cambio a presiones relativas de 0.4 a 1, indica la presencia de mesoporos (Han, Shen, Zhang, Li, & Li, 2017). El área superficial ha sido de  $989.804 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual nos indica que hay suficiente superficie disponible para adsorber glifosato, porque entre más microporosidad haya, mayor es el área superficial.

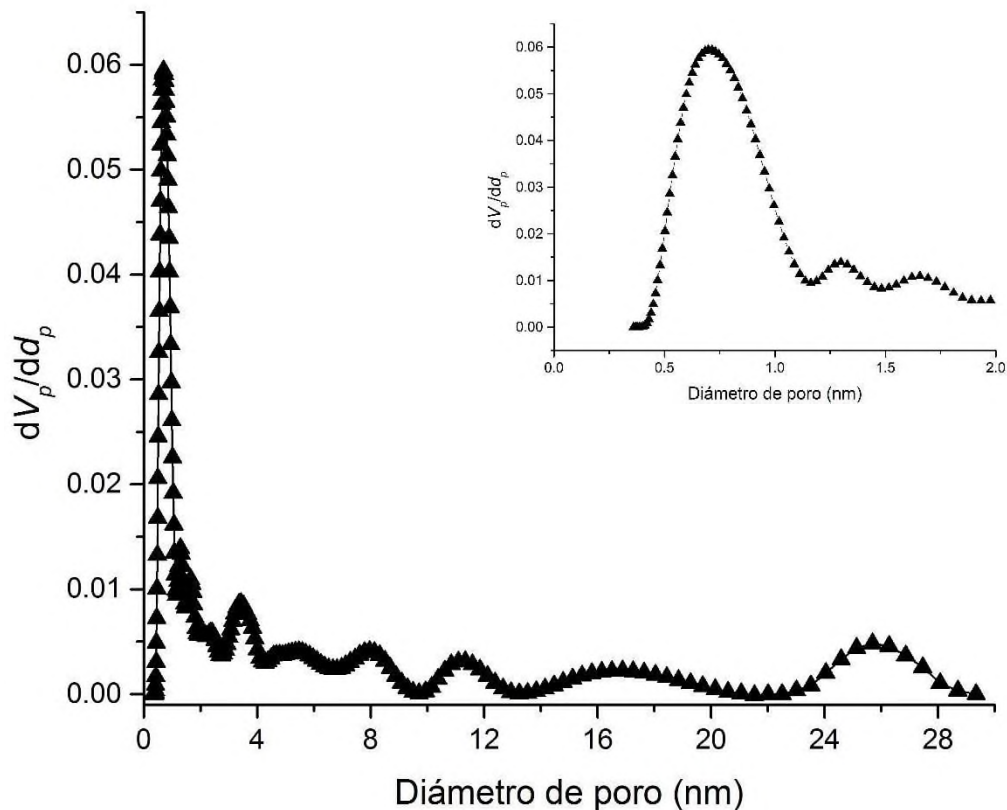


**Figura 19.** Isooterma de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  del carbón activado comercial.

### 3.3.4 Distribución de tamaño de poro del carbón activado comercial

En la Figura 20, se puede observar que el carbón activado comercial tiene una estructura de poro jerárquica, es decir, con poros desde 1 a 26 nm. Por debajo de los 2 nm, se pueden apreciar diámetros de poro en 0.7, 1.3 y 1.7 nm, como se puede ver en la ampliación, lo que significa que la mayoría de los poros que tiene la muestra son microporos; sin embargo, también se pueden observar varias contribuciones entre 2 y 26 nm, en diámetros de poro en 2.5, 3.5, 5.5, 8, 11, 17 y 26 nm, indicando la presencia de mesoporos (Han, *et al.*, 2017). El volumen total de poros ha sido de 0.603 cm<sup>3</sup>/g.

Se puede concluir con los resultados mencionados, que el carbón activado comercial tiene una estructura porosa bidimensionalmente jerárquica, con microporos y mesoporos, por lo tanto, esto favoreció la adsorción de glifosato.



**Figura 20.** Distribución de tamaño de poro del carbón activado comercial.

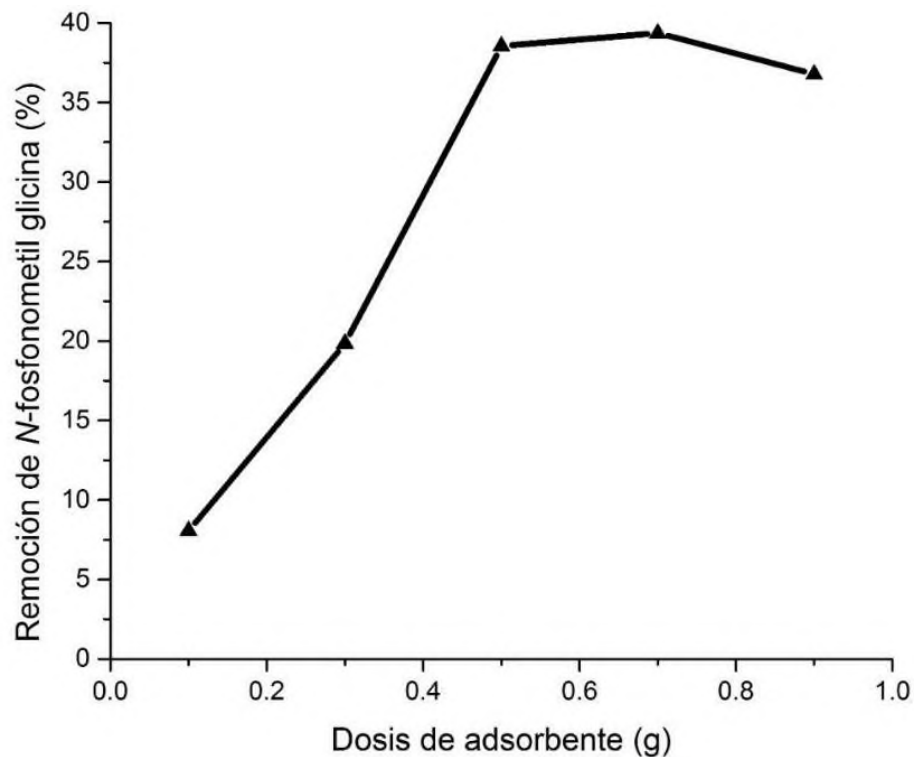
### 3.3.5 Determinación de dosis de adsorbente

Este estudio se llevó a cabo con la finalidad de conocer la máxima cantidad de remoción de *N*-(fosfonometil) glicina a diferentes dosis de adsorbente, para lo que se ha seleccionado un carbón activado comercial (Sigma Aldrich) que se utilizará como referencia. Las dosis, la eficiencia de remoción de *N*-(fosfonometil) glicina y la concentración en el equilibrio, se muestran en la Tabla 5, donde se puede apreciar que, a mayor dosis de adsorbente, mayor es la eficiencia de remoción de glifosato en solución acuosa, alcanzando 39.35 % de eficiencia con 0.7 g de carbón activado comercial. Sin embargo, a 0.9 g de carbón activado comercial, la eficiencia de remoción de glifosato es menor, por lo que, se infiere que a mayor dosis de carbón activado comercial es despreciable la capacidad de remoción del mismo y debido a esto, estaría en exceso.

**Tabla 5.** Remoción de *N*-(fosfonometil) glicina a diferentes dosis de adsorbente.

Dosis de adsorbente (g)	Eficiencia de remoción (%)	Ce (mM)
0.1	8.04	2.41
0.3	19.83	5.95
0.5	38.54	11.56
0.7	39.35	11.80
0.9	36.77	11.03

En la Figura 21, se ilustra el porcentaje de adsorción de glifosato en función de la dosis empleada de carbón activado comercial. Corroborando lo dicho en la Tabla 7, la remoción máxima de glifosato se alcanza con 0.7 g de adsorbente.



**Figura 21.** Remoción de N-(fosfonometil) glicina a diferentes dosis de carbón activado comercial.

### 3.3.6 Cinética de adsorción

El objetivo de este apartado, es identificar el tiempo óptimo en el que el adsorbente alcanza la mayor adsorción del adsorbato. A continuación, se muestra en la Tabla 6, el comportamiento de los datos experimentales para la adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina.

**Tabla 6.** Remoción de *N*-(fosfonometil) glicina con respecto al tiempo en carbón activado comercial.

Tiempo (min)	Eficiencia de remoción (%)	Ce (mM)
15	55.97	16.79
30	70.58	21.17
45	71.34	21.40
60	96.42	28.92
90	93.67	28.10
120	91.37	27.41
240	90.79	27.23

A partir de los resultados de la Tabla 6, se logra observar que el tiempo óptimo es de 60 min (1 h), ya que se logran remociones de 96.42 %. Después de ese tiempo se puede ver que disminuye la eficiencia de remoción, esto debido a un posible proceso de desorción, debido a que los sitios de adsorción posiblemente se encuentren ocupados. Para conocer la naturaleza cinética del proceso, los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden, se ajustaron a los datos experimentales obtenidos, por medio de un análisis con regresión no-lineal. Por tal motivo, se hizo uso del software DataFit 9.1, obteniendo así los parámetros descritos en la Tabla 7.

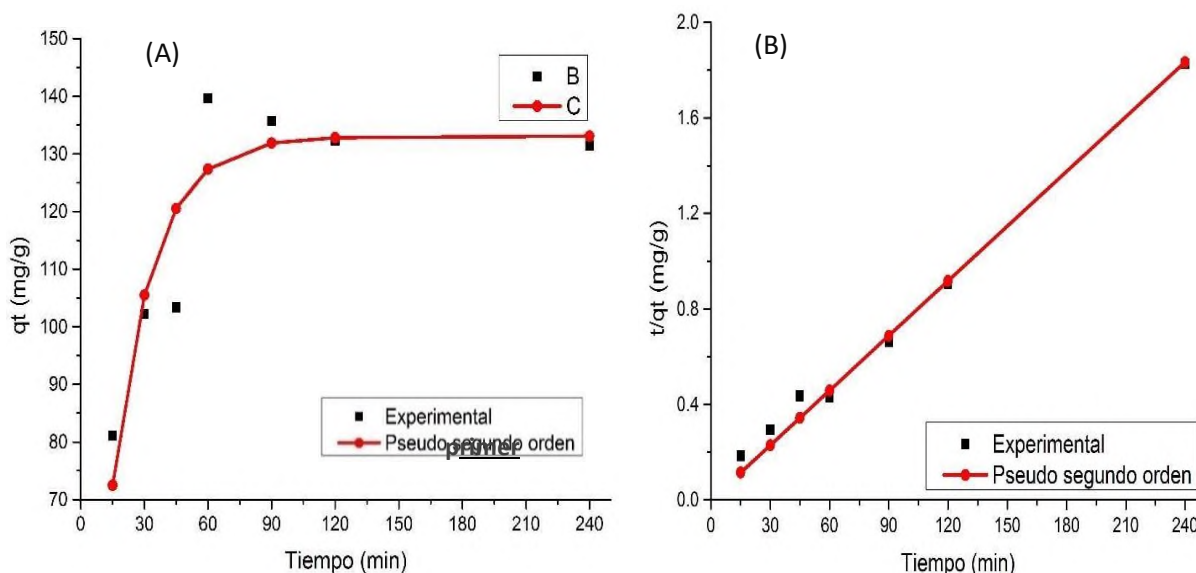
**Tabla 7.** Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para el carbón activado comercial.

Modelo	R <sup>2</sup>	qe (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )
Pseudo primer orden	0.3597	133.07	5.25
Pseudo segundo orden	0.9943	42.23	1.78

En la Figura 22, se muestran los datos cinéticos de adsorción ajustados en los modelos cinéticos. En el inciso (A) de dicha figura, se muestra el ajuste del modelo de pseudo

primer orden, sigue mejor la tendencia de los datos experimentales, así como también, el valor experimental de  $q_e$  (136.50 mg/g), concuerda con el valor de  $q_e$  (133.07 mg/g) calculado por este modelo (Tabla 9), sin embargo, la correlación para este modelo es baja ( $R^2 = 0.3597$ ).

En cambio, la Figura 22 (B) muestra el ajuste del modelo de pseudo-segundo orden, donde el valor de  $q_e$  calculado por este modelo, no concuerda con el valor experimental de  $q_e$ , sin embargo, el coeficiente de correlación es relativamente bueno ( $R^2 = 0,99$ ).



**Figura 22.** Ajuste de los datos experimentales con los modelos cinéticos de pseudo primer orden (A) y pseudo segundo orden (B), para el carbón activado comercial.

Por lo tanto, con estos resultados se infiere que el modelo cinético de pseudo-primer orden describe mejor la adsorción de glifosato sobre el carbón activado comercial, por lo que se concluye que el proceso de adsorción fue dominado por adsorción física (Mayakaduwa, *et al.*, 2016).

### 3.3.7 Modelos de isothermas de adsorción

#### 3.3.7.1 Isothermas de dos parámetros

Utilizando el carbón activado comercial como adsorbente, se realizaron experimentos de adsorción de glifosato en solución acuosa, en un intervalo de concentraciones de 10-50 mM. A partir de los resultados experimentales, se registraron las concentraciones en el equilibrio  $C_e$ , y se calcularon las cantidades adsorbidas  $q_e$ , mediante las ecuaciones anteriormente descritas

En la Tabla 8, se observa que la máxima remoción de *N*-fosfonometil glicina en solución acuosa, fue de 84.84%, a una concentración inicial de 10 mM, logrando una capacidad de adsorción de 29.79 mg de glifosato por cada gramo de carbón activado comercial.

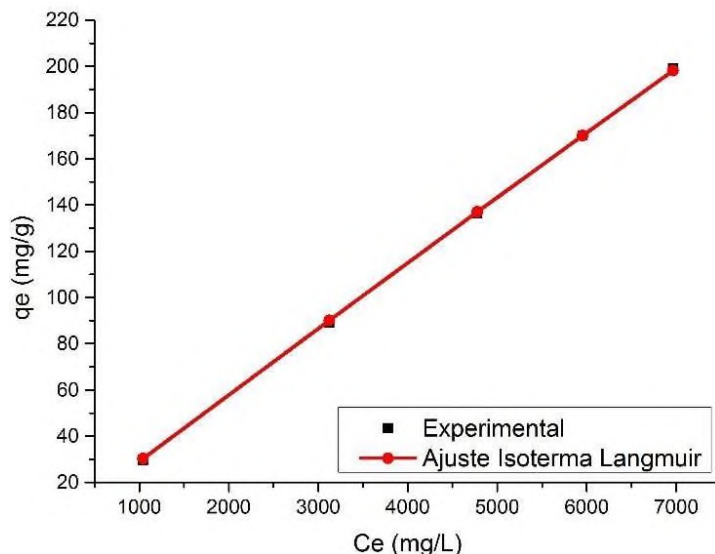
**Tabla 8.** Datos de equilibrio de adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en solución acuosa por medio del carbón activado comercial.

$C_o$ (mM)	Remoción <i>N</i> fosfonometil glicina (%)	$q_e$ (mg / g)	$C_e$ (mg / L)
10	84.84	29.79	1042.73
20	82.06	89.32	3123.12
30	73.71	136.50	4777.64
40	52.37	170.11	5953.88
50	12.16	198.98	6964.50

#### 3.3.7.1.1 Isothermas de Langmuir

En la Figura 23, se indican los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir para el carbón activado comercial, el cual se basa en una adsorción en monocapa.

En este estudio, el modelo de isoterma de Langmuir logró una capacidad máxima de adsorción de glifosato de 7514.78 mg/g, que, en comparación con otros adsorbentes que removieron glifosato (44.01 mg/g (Mayakaduwa, *et al.*, 2016), 40.16 mg/g (Carneiro, *et al.*, 2015) y 33.44 mg/g (Yamaguchi, *et al.*, 2016)), es muy favorable.



**Figura 23.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir.

A partir de la isoterma de Langmuir, se determina el valor  $R_L$  (Tabla 11) que indica la naturaleza de adsorción y debe indicarse de la siguiente manera: desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), favorables ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ) (Yamaguchi, *et al.*, 2016). De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 11,  $R_L$  fue de 0.00015 y esto indica que existe una adsorción favorable, razón por la cual, el carbón activado comercial alcanza a remover 7514.78 mg/g.

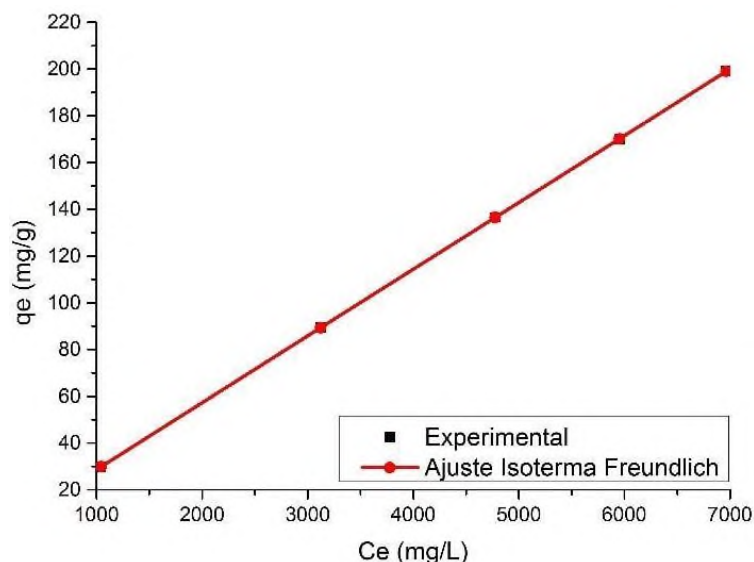
**Tabla 9.** Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para el carbón activado comercial.

$R^2$	$R_L$	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)
0.9998	0.00015	7514.78	3.88

### 3.3.7.1.2 Isoterma de Freundlich

A continuación, en la Figura 24 se presentan los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich para el carbón activado comercial, modelo que se basa en la adsorción en multicapa con superficie heterogénea.

En el presente trabajo, el modelo de isoterma de Freundlich obtuvo una capacidad máxima de adsorción de glifosato ( $K_F$ ) de 0.11 mg/g, sin embargo, otros estudios obtuvieron mejores capacidades de adsorción de glifosato (7.27 mg/g (Mayakaduwa, *et al.*, 2016), 4.56 mg/g (Carneiro, *et al.*, 2015) y 14.69 mg/g (Yamaguchi, *et al.*, 2016)) que el carbón activado comercial del presente estudio.



**Figura 24.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.

En la Tabla 10, se muestran los parámetros obtenidos a partir de la isoterma de Freundlich, uno de ellos es la constante de Freundlich ( $1/n$ ), relacionada con la intensidad de adsorción, siendo difícil de adsorber cuando  $1/n > 1$ , teniendo algunas dificultades con la adsorción cuando  $0.5 \leq 1/n \leq 1$  y siendo fácil de adsorber cuando  $0.1 < 1/n \leq 0.5$  (Liu, *et al.*, 2012). Por lo tanto, los resultados obtenidos manifiestan que el glifosato es fácil de adsorber por el carbón activado comercial.

Otro parámetro importante, es el coeficiente de correlación en el cual, se puede apreciar que los datos experimentales se ajustaron mejor a este modelo que al modelo de isoterma de Langmuir, lo que significa, que la adsorción de glifosato sobre carbón activado comercial es multicapa con superficie heterogénea corroborando lo dicho en la sección 3.3.6.

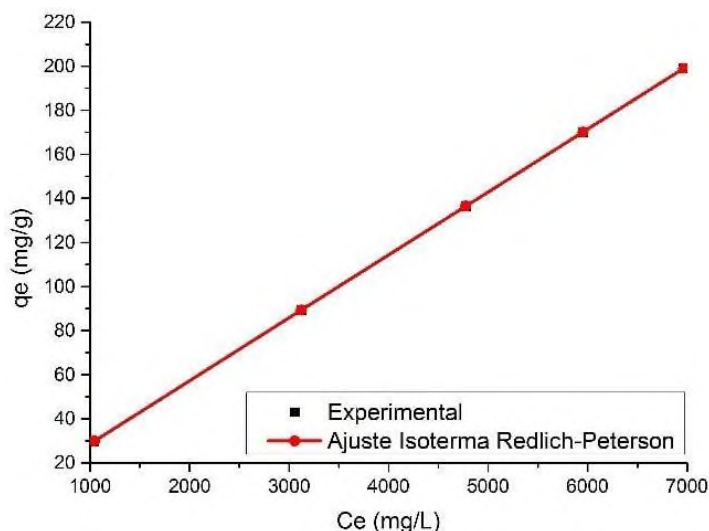
**Tabla 10.** Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich para el carbon activado comercial.

$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$
1.0	0.11	0.245

### 3.3.7.2 Isoterma de tres parámetros

#### 3.3.7.2.1 Isoterma de Redlich-Peterson

Seguidamente, en la Figura 25 se presentan los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Redlich-Peterson para el carbón activado comercial, modelo que se basa en una aproximación al modelo de Freundlich a concentraciones altas y coincide con el límite de concentración baja de la ecuación de Langmuir.



**Figura 25.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Redlich-Peterson.

Esta isoterma, es un híbrido de los modelos de Langmuir y Freundlich, por lo que incluye tres parámetros en una ecuación empírica. Debido a su versatilidad, se aplica ya sea en sistemas homogéneos o heterogéneos. La ecuación de Redlich-Peterson nos da el parámetro  $g$  que es un valor que está limitado entre 0 y 1, de forma que cuando  $g$  tiende a 1 resulta la isoterma de Langmuir y cuando  $g$  tiende a 0 resulta la isoterma de Freundlich (Mall, *et al.*, 2006), por lo tanto, hay una buena concordancia con los resultados anteriores, indicando una adsorción en multicapa (fisisorción) como se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Parámetros del modelo de isoterma de Redlich-Peterson para el carbón activado comercial.

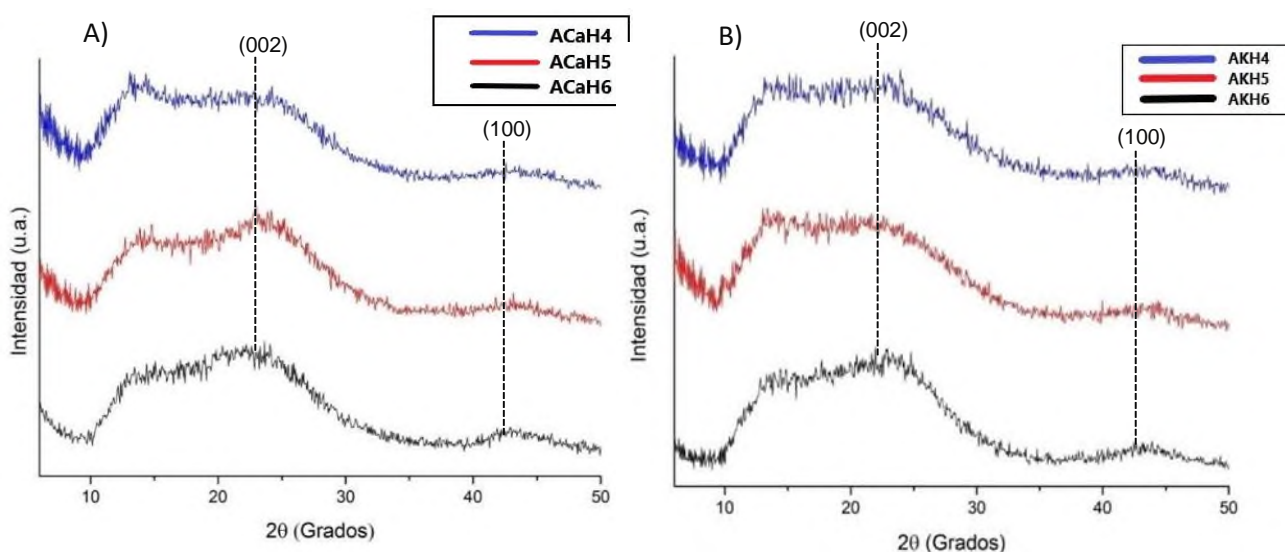
$R^2$	$K_R$ (L/g)	$a_R$ (L/mg)	$g$
1.0	2.70	93.84	$4.04 \times 10^{-11}$

### 3.4 Adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en Aerogel de carbono modificado superficialmente con $H_3PO_4$ en un sistema por lotes

#### 3.4.1 Microestructura

En la Figura 26, se muestran los difractogramas de los aerogeles de carbono modificados superficialmente con  $H_3PO_4$  a 400, 500 y 600 °C. Podemos observar tres reflexiones anchas y no bien definidas. La primera a  $2\theta$  entre  $10^\circ - 17^\circ$ , que está relacionada con la estructura de la resina de resorcinol-formaldehído (Zhang, *et al.*, 2015). La segunda que puede estar relacionada con el plano (002) de la estructura del grafito a  $2\theta$  entre  $17^\circ - 26^\circ$ , y la tercera reflexión a  $2\theta$  entre  $40^\circ - 45^\circ$  posiblemente proveniente de los planos (100) de la estructura del grafito ((Zafra, *et al.*, 2013) y (Kakunuri, *et al.*, 2016)). No obstante, las anchuras de estas reflexiones nos indican la presencia de desorden entre los átomos de carbono en la estructura de las muestras.

Cabe destacar que en la Figura 26 A), la reflexión (002) de las muestras ACaH5 y ACaH6 aumenta, posiblemente debido a la temperatura de activación, por lo que se infiere que, a partir de 500 °C, los aerogeles de carbono en los que se utilizó CaCO<sub>3</sub> como catalizador, empiezan ligeramente a grafitizarse. En cambio, en la Figura 26 B), la reflexión (002) aumenta solo en la muestra AKH6, indicando que los aerogeles de carbono en los que se utilizó K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como catalizador, empiezan ligeramente a grafitizarse a una temperatura de activación de 600 °C.



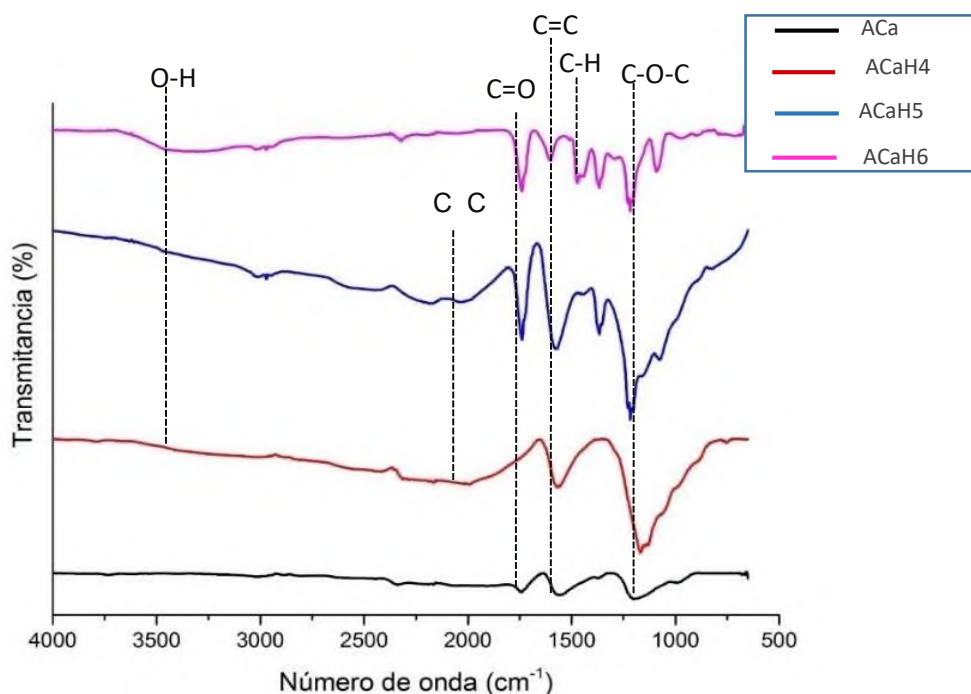
**Figura 26.** Difractogramas de las muestras activadas con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y usando como catalizadores A) CaCO<sub>3</sub> y B) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3.4.2 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En las Figuras 27 y 28, se detallan las bandas características de los grupos funcionales que presentaron los aerogeles de carbono antes modificados superficialmente con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Los cuatro espectros de infrarrojo de la Figura 27, muestran en común tres bandas localizadas, la primera entre 1100-1300 cm<sup>-1</sup>, indicando la presencia de puentes de metileno (C-O-C) (Wickenheisser, *et al.*, 2015). La segunda banda en 1600 cm<sup>-1</sup>, corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace C=C y, alrededor de 1750 cm<sup>-1</sup>

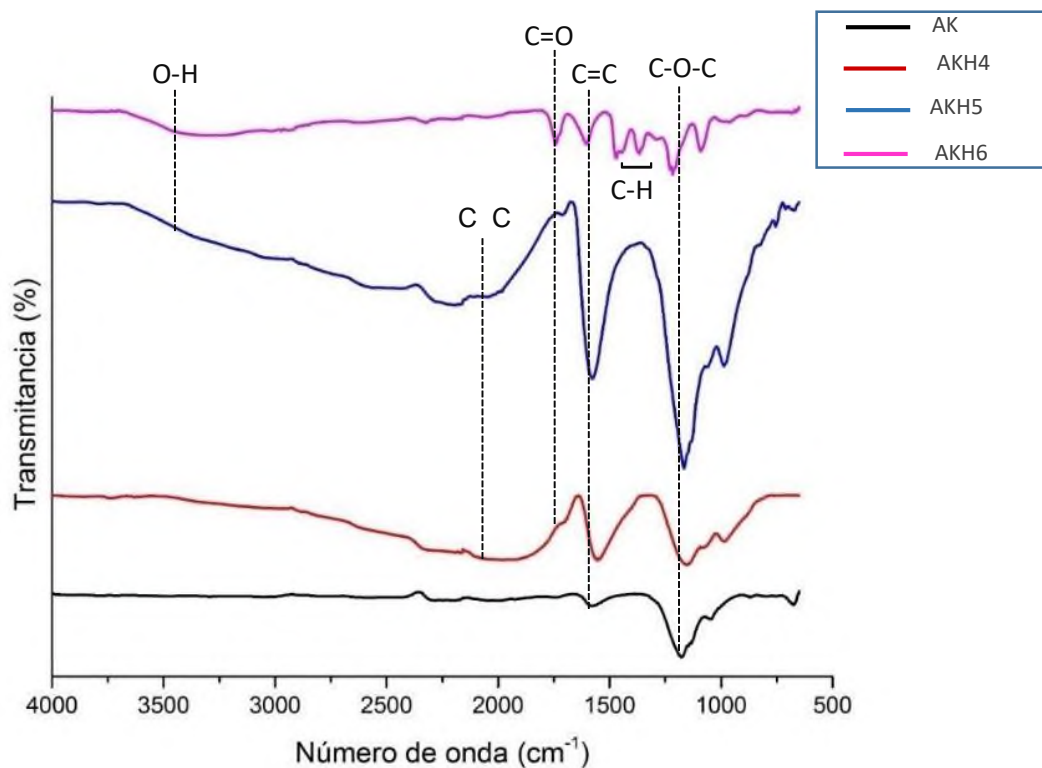
aparece la tercera banda indicando la presencia de enlaces C=O de grupos carboxilos y carbonilos en aldehídos y cetonas (Moreno-Castilla, *et al.*, 2000). Tres espectros de infrarrojo muestran una banda ancha alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace O-H. Las muestras ACaH5 y ACaH6, muestran una banda localizada en  $1450\text{ cm}^{-1}$ , característica de vibraciones de deformación del enlace C-H (Wickenheisser, *et al.*, 2015). Por último, las muestras ACaH4 y ACaH5 muestran una banda ancha entre  $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a grupos alquinos (Moreno-Castilla, *et al.*, 2000) y (Pradhan y Sandle, 1999).



**Figura 27.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador  $\text{CaCO}_3$  e impregnadas con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Los 4 espectros de infrarrojo de la Figura 28, tienen en común dos bandas, la primera revela la presencia de puentes de metileno (C-O-C) entre  $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ . La segunda banda en  $1600\text{ cm}^{-1}$ , indica vibraciones de estiramiento del enlace C=C, que corresponde a anillos aromáticos (Wickenheisser, *et al.*, 2015). Tres espectros de infrarrojo tienen en común una banda ancha entre  $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a

grupos alquinos. Las muestras AKH4 Y AKH5, muestran una pequeña banda en  $1750\text{ cm}^{-1}$ , que indica la presencia de enlaces C=O (Moreno-Castilla et al., 2000) y (Pradhan y Sandle, 1999). Finalmente, la muestra AKH6 muestra dos bandas pequeñas alrededor de  $1450\text{ cm}^{-1}$ , revelando vibraciones de deformación del enlace C-H (Wickenheisser, et al., 2015).



**Figura 28.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e impregnadas con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 3.4.3 Adsorción de nitrógeno a 77 K

En la Figura 29, se puede apreciar la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  sobre la muestra AKH4. El comportamiento de la isoterma para esta muestra es de tipo I, indicando la abundante presencia de microporos formados posiblemente por la activación química con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (K. Wang et al., 2017). Esta microporosidad se debe a presiones relativas bajas (1.0), y adsorción de  $\text{N}_2$  alta.

Es importante resaltar que, en comparación con el carbón activado comercial, la muestra AKH4, obtuvo un área específica mayor, debido a la presencia de microporos en la superficie de la muestra, lo que hace a estos materiales competentes con los del mercado. El área superficial ha sido de 2170.303 m<sup>2</sup>/g frente a 989.804 m<sup>2</sup>/g del carbón activado comercial.

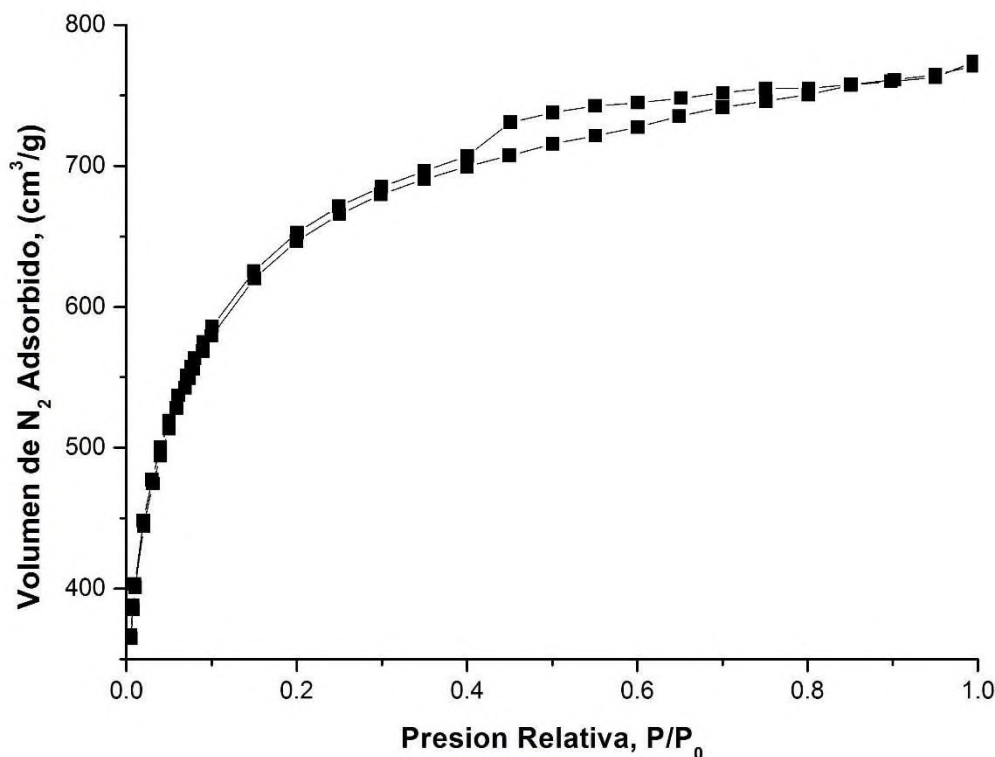
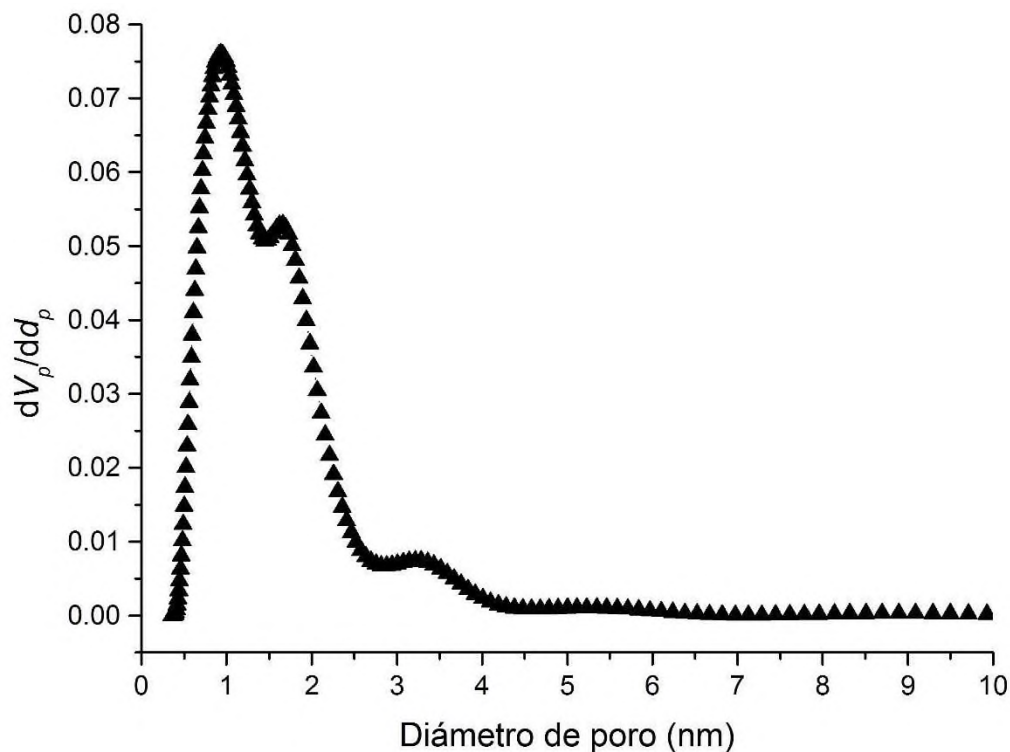


Figura 29. Isotherma de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de AKH4.

### 3.4.4 Distribución de tamaño de poro

En la Figura 30, se puede corroborar lo dicho anteriormente, debido a que las contribuciones más importantes están en 0.7 y 1.4 nm, lo que significa que AKH4 es altamente microporosa (Xu, *et al.*, 2017); sin embargo, también se pueden observar una pequeña contribución en 3.2 nm, indicando la casi nula presencia de mesoporos con

ese diámetro (Han, *et al.*, 2017). El volumen total de poros ha sido de 0.177 cm<sup>3</sup>/g. Finalmente, la muestra AKH4 muestra una estructura altamente microporosa.



**Figura 30.** Distribución de tamaño de poro de AKH4.

### 3.4.5 Cinética de adsorción

En la Tabla 12, se muestran, los resultados de los datos experimentales para la adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en ACaH4 durante intervalos regulares de tiempo, que van de 15 min como mínimo a un máximo de 720 min (12 h), donde se espera que el tiempo sea el apropiado para encontrar el equilibrio en el sistema.

**Tabla 12.** Remoción de N-(fosfonometil) glicina con respecto al tiempo en ACaH4.

Tiempo (min)	Eficiencia de remoción (%)	Ce (mM)
15	22.95	6.88
30	38.31	11.49
45	62.71	18.81
60	73.40	22.02
90	80.72	24.21
120	84.81	25.44
240	96.52	28.92
480	93.74	28.12
720	93.67	28.10

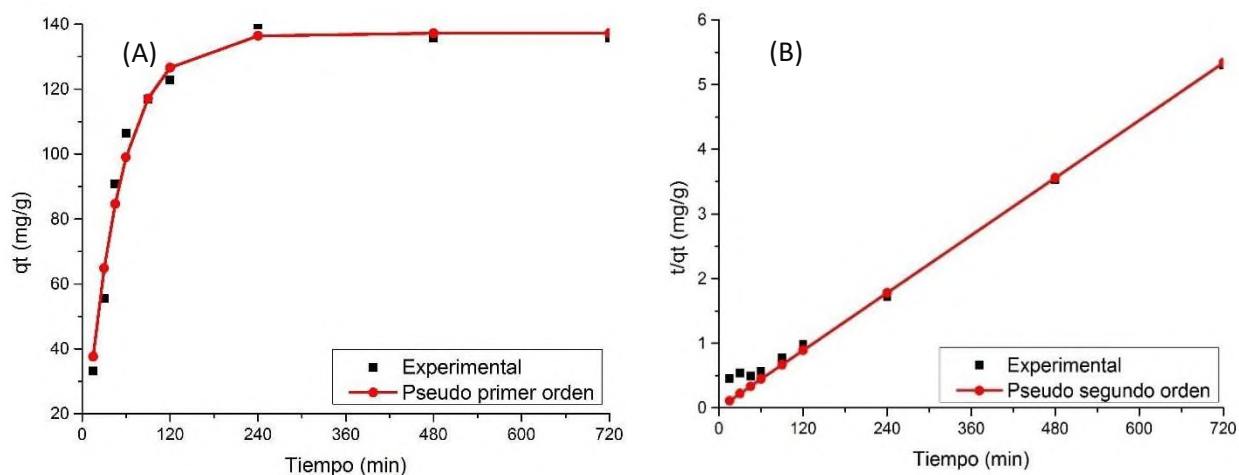
A partir de los resultados de la Tabla 12, se logra observar que el tiempo de adsorción óptimo es de 240 min (4 h), ya que se logran remociones de 96.52 %. Después de ese tiempo, se puede observar que disminuye la eficiencia de remoción, esto posiblemente debido a un incipiente proceso de desorción; puesto que los sitios de adsorción posiblemente se encuentren ya ocupados. En cambio, el carbón activado comercial logró una eficiencia del 96.42 % en un tiempo óptimo de 60 min (1 h). Un estudio de donde también se adsorbe glifosato sobre un composito híbrido (óxido de grafeno-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) logró un tiempo óptimo de 8 h (Yamaguchi, *et al.*, 2016).

En la Tabla 13, se pueden apreciar los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de ACaH4, donde se puede observar que el valor experimental de qe (106.80 mg/g), se acerca más al valor de qe obtenido el modelo de pseudo primer orden, que el modelo de pseudo-segundo orden.

**Tabla 13.** Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden para ACaH4.

Modelo	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (min <sup>-1</sup> )
Pseudo primer orden	0.4081	137.24	2.13
Pseudo segundo orden	0.9965	1.70	0.66

En la Figura 31 (A), en los datos experimentales obtenidos, su tendencia es mejor seguida por el modelo de pseudo-primer orden que por el modelo de pseudo-segundo orden. En cambio, en la Figura 31 (B), se muestra que el modelo de pseudo-segundo orden, ajusta mejor a los datos experimentales con un valor de R<sup>2</sup>= 0.9965, que el modelo de pseudo-primer orden (R<sup>2</sup>= 0.4081).



**Figura 31.** Ajuste de los datos experimentales con los modelos cinéticos de (A) pseudo primer orden y (B) pseudo segundo orden para ACaH4.

### 3.4.6 Modelos de isotermas de adsorción

#### 3.4.6.1 Isotermas de dos parámetros

Utilizando la muestra ACaH4 como adsorbente, se realizaron experimentos de adsorción de glifosato en solución acuosa, en un rango de concentraciones de 10-50 mM. A partir de los resultados experimentales, se registraron las concentraciones en el equilibrio  $C_e$ , y se calcularon las cantidades adsorbidas  $q_e$ , mediante la ecuación 12, anteriormente descrita en la sección 2.6.3.

En la Tabla 14, se puede apreciar que la máxima remoción de N-fosfonometil glicina en solución acuosa sobre la muestra ACaH4, fue de 83.76 %, a una concentración inicial de 20 mM, logrando una capacidad de adsorción de 80.92 mg/g. En cambio, el carbón activado comercial logró por casi nada mayor eficiencia de remoción de glifosato a una concentración inicial menor y, alcanzando una capacidad de adsorción menor (29.79 mg/g) que la muestra ACaH4, lo que hace a este aerogel de carbono competitivo con los del mercado.

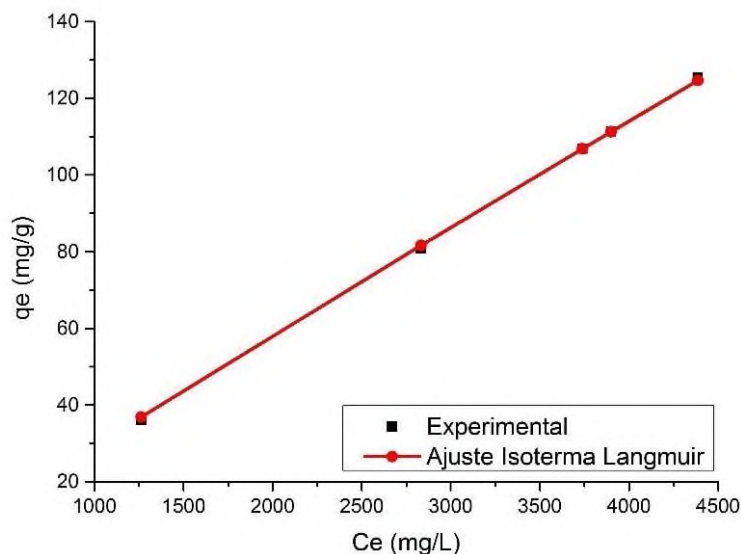
**Tabla 14.** Datos de equilibrio de adsorción de N-fosfonometil glicina en solución acuosa por medio de ACaH4.

$C_o$ (mM)	Remoción Nfosfonometil glicina (%)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mM)
10	74.74	36.06	7.47
20	83.76	80.92	16.76
30	73.71	106.80	22.12
40	64.92	125.35	25.96
50	46.14	111.39	23.07

### 3.4.6.1.1 Isotermas de Langmuir

En la Figura 32, se muestran los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir para ACaH4, que como se explicó anteriormente se basa en una adsorción en monocapa.

En este estudio, el modelo de isoterma de Langmuir logró una capacidad máxima de adsorción de 3134.42 mg/g, que, en comparación con otros adsorbentes que removieron glifosato, por ejemplo, Mayakaduwa y colaboradores removieron 44.01 mg/g de glifosato por gramo de carbón vegetal (Mayakaduwa, *et al.*, 2016), Carneiro y colaboradores removieron 40.16 mg/g de glifosato por cada gramo de un compuesto de quitosano/alginato (Carneiro, *et al.*, 2015) y Yamaguchi y colaboradores lograron remover 33.44 mg/g de glifosato por cada gramo de un compuesto híbrido magnético de (óxido de grafeno-  $MnFe_2O_4$ ) (Yamaguchi, *et al.*, 2016)), es favorable. Sin embargo, el carbón activado comercial que sirvió de referencia en este trabajo, logró mayor capacidad de adsorción (7514.68 mg/g).



**Figura 32.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir para ACaH4.

En la isoterma de Langmuir, se determina el valor  $R_L$ , que muestra la naturaleza de adsorción y se indica de la siguiente forma: desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ),

favorables ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ) (Ueda Yamaguchi et al., 2016). De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 15,  $R_L$  fue de 0.969 y esto indica que existe una adsorción favorable, ya que se alcanza a remover 3134.42 mg/g.

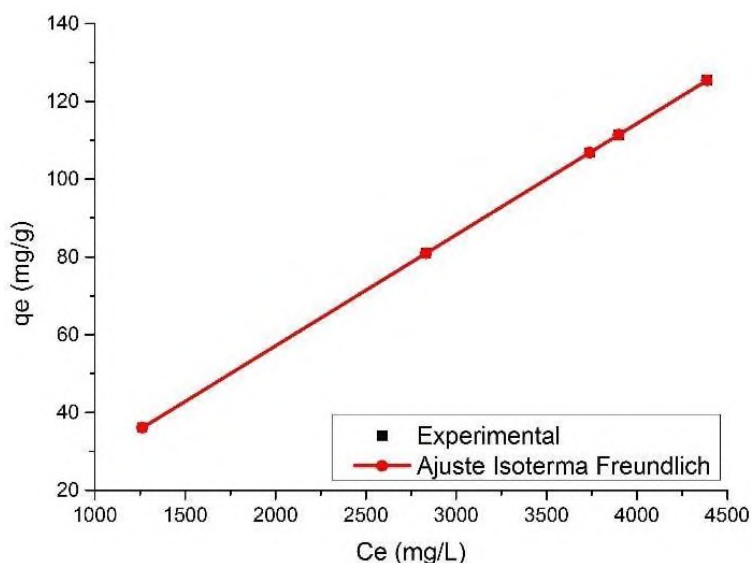
**Tabla 15.** Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para ACaH4.

$R^2$	$R_L$	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)
0.9996	0.969	3134.42	0.000009

### 3.4.6.1.2 Isoterma de Freundlich

En la Figura 33, se presentan los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich que, como ya se mencionó, el modelo se basa en la adsorción en multicapa.

El modelo de isoterma de Freundlich, obtuvo una capacidad máxima de adsorción de glifosato ( $K_F$ ) de 0.11 mg/g, de la misma manera, el carbón activado comercial obtuvo el mismo valor  $K_F$  (0.11 mg/g), que en realidad es muy bajo comparando con otros adsorbentes que también adsorbieron glifosato (7.27 mg/g (Mayakaduwa, et al., 2016), 4.56 mg/g (Carneiro, et al., 2015) y 14.69 mg/g (Yamaguchi, et al., 2016)).



**Figura 33.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.

En la Tabla 16, se muestran los parámetros obtenidos a partir de la isoterma de Freundlich. La constante de Freundlich ( $1/n$ ), relacionada con la intensidad de adsorción (Liu et al., 2012) y, siendo difícil de adsorber cuando  $1/n > 1$ , teniendo algunas dificultades con la adsorción cuando  $0.5 \leq 1/n \leq 1$  y siendo fácil de adsorber cuando  $0.1 < 1/n \leq 0.5$ . Debido a esto, los resultados obtenidos revelan que el glifosato es fácil de adsorber por ACaH4.

Otro parámetro importante, calculado a partir del ajuste de la isoterma de Freundlich para ACaH4 es el coeficiente de correlación que, al igual que en la sección 3.3.7.1.2, se puede apreciar que los datos experimentales se ajustaron mejor a este modelo que al modelo de isoterma de Langmuir, por tal motivo, la adsorción de glifosato sobre carbón activado comercial es multicapa con superficie heterogénea corroborando los resultados anteriores.

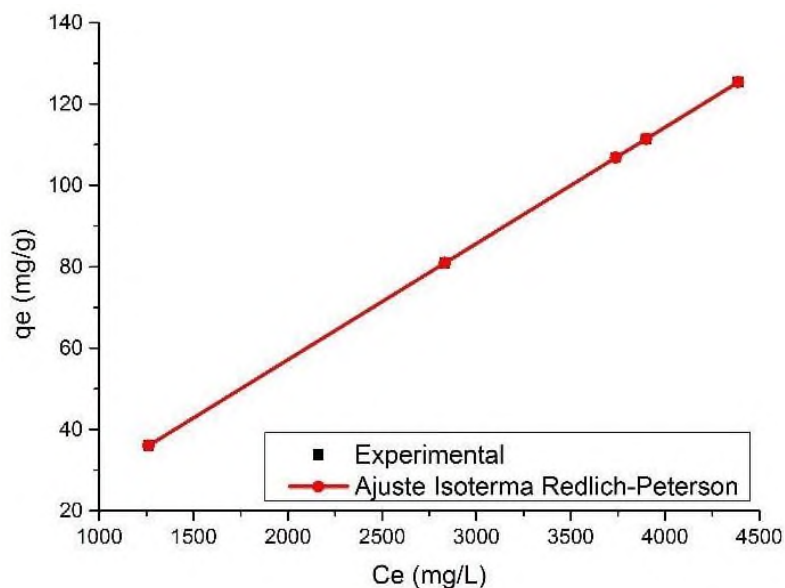
**Tabla 16.** Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich para ACaH4.

$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$
1.0	0.11	0.25

### 3.4.6.2 Isoterma de tres parámetros

#### 3.4.6.2.1 Isoterma de Redlich-Peterson

En seguida, en la Figura 34 se muestran los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Redlich-Peterson para ACaH<sub>4</sub>, como se mencionó en la sección, modelo que se basa en una aproximación al modelo de Freundlich a concentraciones altas y coincide con el límite de concentración baja de la ecuación de Langmuir.



**Figura 34.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Redlich-Peterson.

Como se explicó anteriormente, esta isoterma se aplica tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. El valor de  $g$ , que es un valor que está limitado entre 0 y 1 (Mall, *et al.*, 2006), de forma que cuando  $g$  tiende a 0, resulta la isoterma de Freundlich y cuando  $g$  tiende a 1, resulta la isoterma de Langmuir, por lo tanto, como  $g$  tiende a 0 hay una buena correlación con los resultados anteriores, indicando una adsorción en multicapa (fisisorción) como se muestran en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Parámetros del modelo de isoterma de Redlich Peterson para ACaH4.

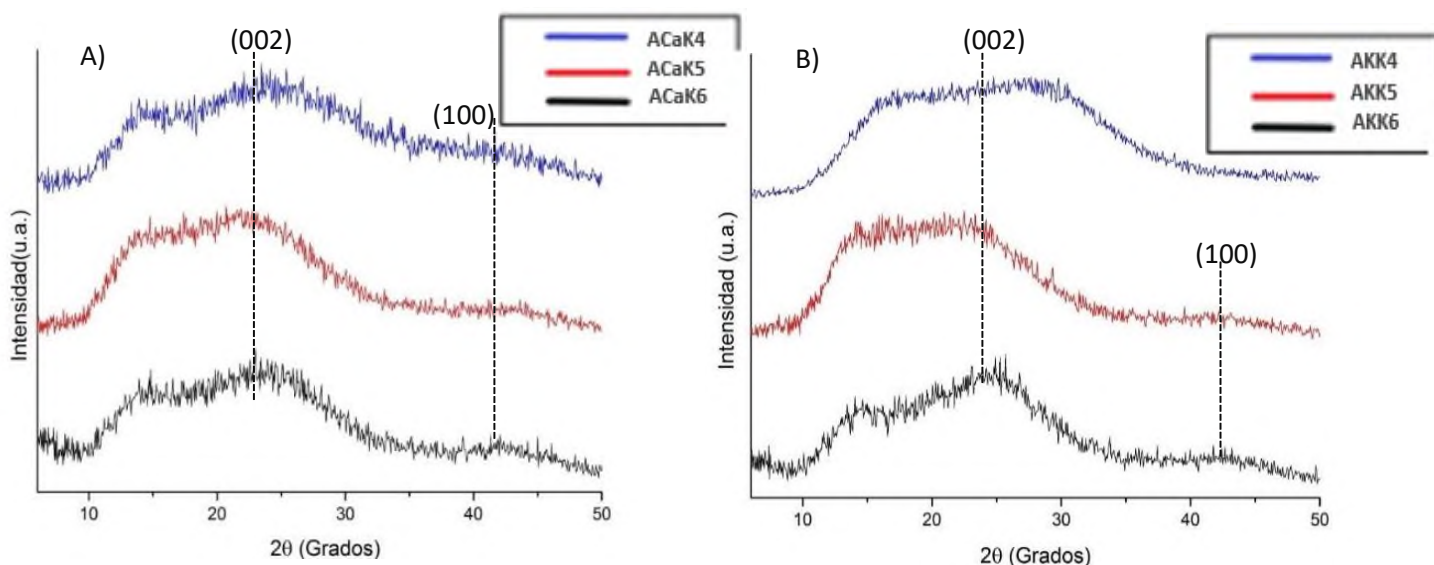
$R^2$	$K_R$ (L/g)	$a_R$ (L/mg)	$g$
1.0	0.92	31.53	$5.58 \times 10^{-12}$

### 3.5 Adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina en ACaK4 en un sistema por lotes

#### 3.5.1 Microestructura

En la Figura 35, se revelan los difractogramas de los aerogeles de carbono modificados superficialmente con KOH obtenidos a 400, 500 y 600 °C. Se puede observar en ambas reflexiones anchas y no definidas. La primera a  $2\theta$  entre 10° - 17° (Zhang, *et al.*, 2015), que está afín con la estructura de la resina de resorcinol-formaldehído y, la segunda, puede estar relacionada con el plano (002) de la estructura del grafito a  $2\theta$  entre 17° - 26°, como se aprecia en los trabajos de Zafra y colaboradores (Zafra, *et al.*, 2013) y Kakunuri y colaboradores (Kakunuri, *et al.*, 2016).

Una tercera reflexión a  $2\theta$  entre 40° - 45° posiblemente proveniente de los planos (100) de la estructura del grafito, se logra apreciar en la Figura 35 A) y, en las muestras AKK5 y AKK6 de la Figura 35 B). No obstante, las anchuras de estas reflexiones nos indican la presencia de desorden entre los átomos de carbono en la estructura de las muestras.

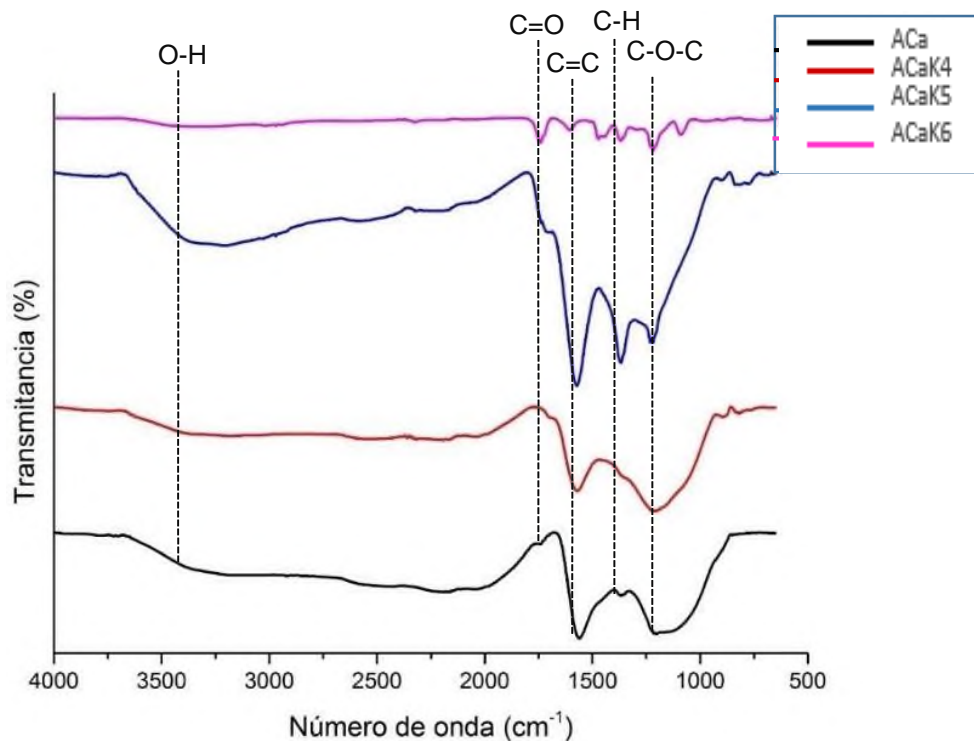


**Figura 35.** Difractogramas de las muestras activadas con KOH y usando como catalizadores A)  $\text{CaCO}_3$  y B)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

### 3.5.2 Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

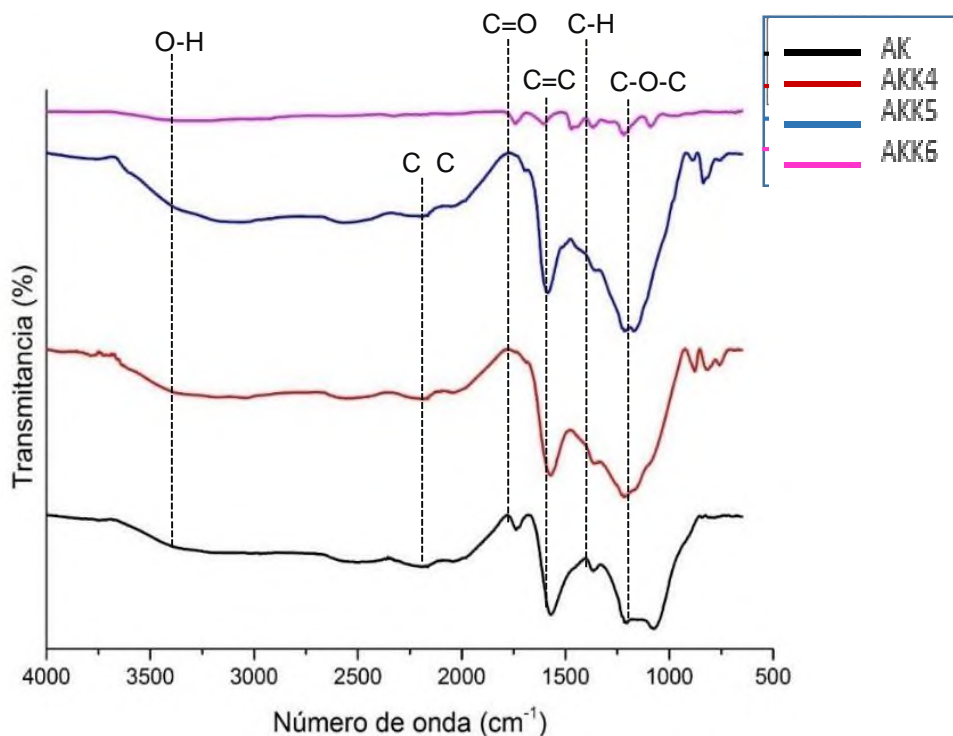
En la Figura 36, se muestran cuatro espectros de infrarrojo de las muestras en las que se usó  $\text{CaCO}_3$  y activadas con KOH, que tienen en común cinco bandas, la primera entre  $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ , indica la región característica de movimientos de estiramiento del enlace C–O y puentes de éteres. La segunda banda alrededor de  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , muestra vibraciones de deformación del enlace C-H, como se muestra en el trabajo de Wickenheisser y colaboradores (Wickenheisser, *et al.*, 2015). La banda localizada en  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , revela vibraciones de estiramiento del enlace C=C de aromáticos. Una pequeña banda en  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , indica la presencia de enlaces de C=O, que corresponde a cetonas y aldehídos de acuerdo al trabajo de Moreno- Castilla y colaboradores (Moreno-Castilla *et al.*, 2000). La banda ancha que se observa alrededor de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace O-H (Wickenheisser, *et al.*, 2015). Por último, las muestras ACa, ACaK4 y ACaK5 muestran una banda ancha entre  $2000-2500 \text{ cm}^{-1}$ , revelando la presencia de alquinos (Moreno-Castilla, *et al.*, 2000). Por lo

tanto, con este análisis se concluye que en las muestras que se usó  $\text{CaCO}_3$  y que fueron activadas con  $\text{KOH}$ , muestran los grupos funcionales oxigenados esperados.



**Figura 36.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador  $\text{CaCO}_3$  e impregnadas con  $\text{KOH}$ .

En la Figura 37, todos los espectros de infrarrojo muestran una banda ancha en la región de 1100-1300  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace C-O y puentes de éteres. Otra banda alrededor de 1450  $\text{cm}^{-1}$ , indica vibraciones de deformación del enlace C-H (Wickenheisser, *et al.*, 2015). La banda intensa en 1600  $\text{cm}^{-1}$ , revela vibraciones de estiramiento del enlace C=C de anillos aromáticos. La banda localizada en 1750  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde al enlace C=O del grupo carbonilo (Moreno-Castilla, *et al.*, 2000) y, la última banda que tienen en común los cuatro espectros de infrarrojo, se encuentra alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , revela la presencia del enlace O-H. Finalmente, las muestras AK, AKK4 Y AKK5 muestran una banda ancha entre 2000-2500  $\text{cm}^{-1}$ , indicando la presencia de alquinos (Moreno-Castilla, *et al.*, 2000).



**Figura 37.** FTIR de las muestras que contienen como catalizador  $K_2CO_3$  e impregnadas con KOH.

### 3.5.3 Cinética de adsorción

A continuación, se muestra en la Tabla 18, el comportamiento de los datos experimentales para la adsorción de *N*-(fosfonometil) glicina a una concentración de 30 mM, en la muestra ACaK4 durante intervalos regulares de tiempo, que van de 15 min como mínimo a un máximo de 720 min (12 h), donde se espera que el tiempo sea el apropiado para encontrar el equilibrio en el sistema.

**Tabla 18.** Remoción de N-(fosfonometil) glicina con respecto al tiempo en ACaK4.

Tiempo (min)	Eficiencia de remoción (%)	Ce (mM)
15	77.86	23.36
30	79.34	23.80
45	80.54	24.16
60	83.91	25.17
90	84.63	25.39
120	99.27	27.61
240	90.89	27.26
480	87.80	26.34
720	81.95	24.58

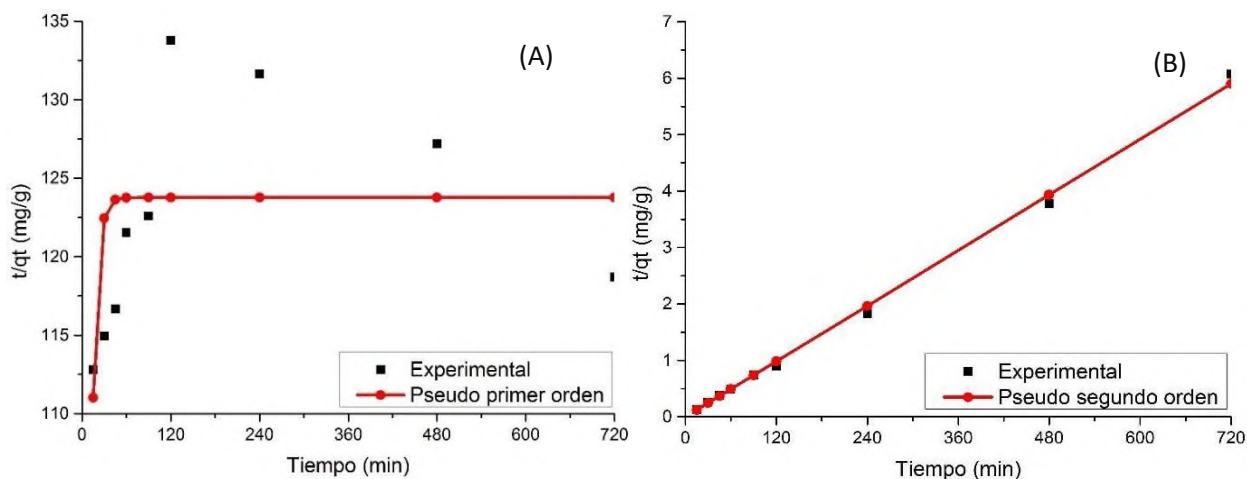
A partir de los resultados de la Tabla 18, se logra observar que el tiempo óptimo es de 120 min (2 h), ya que se logran remociones de (99.27 %), después de ese tiempo se puede observar que disminuye la eficiencia de remoción, indicando posiblemente un proceso de desorción (Yamaguchi, *et al.*, 2016). En cambio, el carbón activado comercial logró una eficiencia del 96.42 % en un tiempo óptimo de 60 min (1 h) y, la muestra ACaH4 logró un tiempo óptimo de 4 h, por lo que ACaK4 se considera mejor.

En la Tabla 19, se pueden apreciar los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de ACaK4, donde se puede observar que el valor experimental de  $q_e$  (102.31 mg/g), se acerca más al valor de  $q_e$  obtenido el modelo de pseudo-primer orden, que el modelo de pseudo-segundo orden.

**Tabla 19.** Parámetros del modelo cinético de pseudo primer orden para ACaK4.

Modelo	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
Pseudo primer orden	0.0409	123.77	0.15
Pseudo segundo orden	0.9977	1.88	0.66

En la Figura 38 (A), el ajuste sigue ligeramente la tendencia de los datos experimentales obtenidos. En cambio, en la Figura 38 (B), se muestra que el modelo de pseudo-segundo orden, tiene un coeficiente de correlación mucho mejor (R<sup>2</sup>= 0.9977) que el modelo de pseudo-primer orden (R<sup>2</sup>= 0.0409).



**Figura 38.** Ajuste de los datos experimentales con el modelo cinético de pseudo-primer orden (A) y pseudo-segundo orden (B) para ACaK4.

### 3.5.4 Modelos de isotermas de adsorción

#### 3.5.4.1 Isotermas de dos parámetros

En esta sección, se realizaron experimentos de adsorción de glifosato en solución acuosa para ACaK4, en un rango de concentraciones de 10 - 50 mM. A partir de los resultados experimentales, se registraron las concentraciones en el equilibrio  $C_e$ , y se calcularon las cantidades adsorbidas de  $q_e$ , mediante las ecuaciones anteriormente descritas 2.6.3.

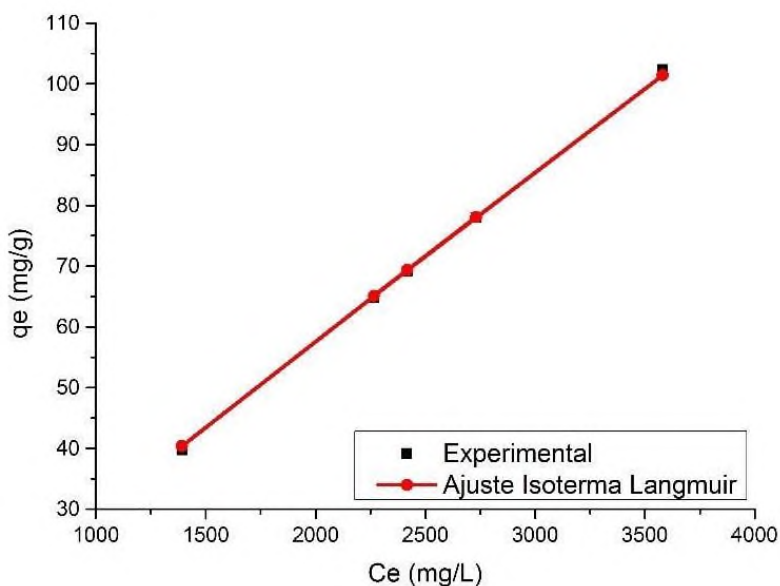
Seguidamente en la Tabla 20, se puede apreciar que la máxima remoción de *N*-fosfonometil glicina en solución acuosa sobre la muestra ACaK4, fue de 82.37%, mayor que ACaH4 y menor que el carbón activado comercial. La concentración inicial de ACaK4, donde se alcanzó la mayor eficiencia de remoción fue a 10 mM, mientras que en ACaH4 fue a 20 mM y, en el carbón activado comercial fue también a 10 mM. La capacidad de adsorción de ACaK4 fue de 39.73 mg/g, en cambio, en ACaH4, fue mucho mejor alcanzando una remoción de 80.92 mg/g y, en el carbón activado comercial solo se 29.79 mg/g. Por lo tanto, ACaH4 es mejor debido a que alcanza una buena eficiencia de remoción, así como también, mayor capacidad de adsorción en comparación con ACaK4 y el carbón activado comercial.

**Tabla 20.** Datos de equilibrio de adsorción de *N* fosfonometil glicina en solución acuosa por medio de ACaK4.

$C_o$ (mM)	Remoción de <i>N</i> -fosfonometil glicina (%)	$q_e$ (mg/g)	$C_e$ (mM)
10	82.37	39.73	8.23
20	71.59	69.09	14.31
30	70.65	102.31	21.19
40	33.53	64.75	13.41
50	32.32	78.02	16.16

### 3.5.4.1.1 Isotermas de Langmuir

En la Figura 39, se indican los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir para ACaK4. En este estudio, el modelo de isoterma de Langmuir logró una capacidad máxima de adsorción de glifosato de 2551.98 mg/g. Sin embargo, el carbón activado comercial que sirvió de referencia en este trabajo, logró mayor capacidad de adsorción (7514.68 mg/g) igual que el material presentado anteriormente ACaH4 (3134.42 mg/g).



**Figura 39.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir.

A partir de la isoterma de Langmuir, se determina el valor  $R_L$  que muestra la naturaleza de adsorción y, se indica de la siguiente forma: desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), favorables ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ) (Ueda Yamaguchi et al., 2016). De acuerdo a los resultados obtenido en la Tabla 21,  $R_L$  fue de 0.00051, indicando que existe una adsorción favorable, ya que se alcanza a remover 2551.98 mg/g.

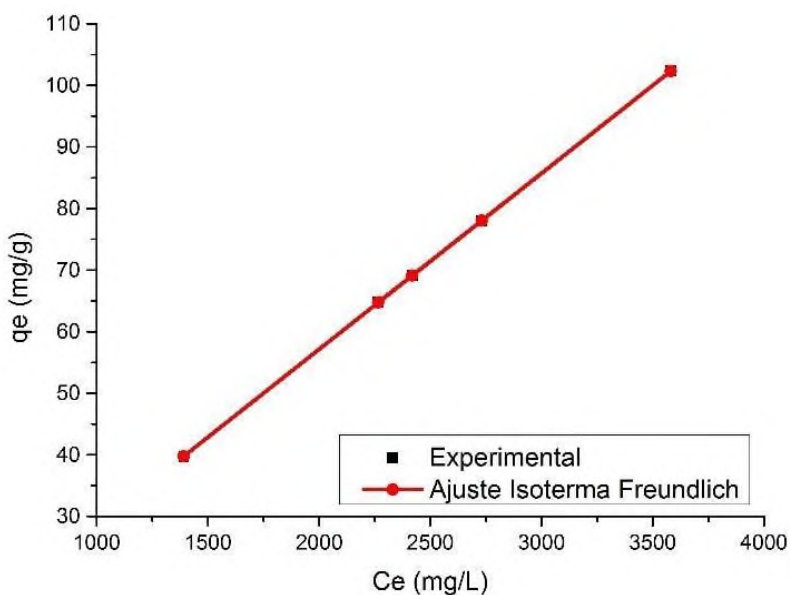
**Tabla 21.** Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir para ACaK4.

$R^2$	$R_L$	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)
0.9992	0.00051	2551.98	1.15

### 3.5.4.1.2 Isoterma de Freundlich

Seguidamente, en la Figura 40 se presentan los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich para ACaK4.

El modelo de isoterma de Freundlich, obtuvo una capacidad máxima de adsorción de glifosato ( $K_F$ ) de 0.11 mg/g, de la misma manera, el carbón activado comercial Y ACaH4, obtuvieron el mismo valor  $K_F$  (0.11 mg/g), que en realidad es muy bajo comparando con otros adsorbentes que también adsorbieron glifosato (7.27 mg/g (Mayakaduwa, *et al.*, 2016), 4.56 mg/g (Carneiro, *et al.*, 2015) y 14.69 mg/g (Yamaguchi, *et al.*, 2016)).



**Figura 40.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.

En seguida en la Tabla 22, se muestran los parámetros obtenidos a partir de la isoterma de Freundlich. La constante de Freundlich ( $1/n$ ), relacionada con la intensidad de adsorción y, siendo difícil de adsorber cuando  $1/n > 1$ , teniendo algunas dificultades con la adsorción cuando  $0.5 \leq 1/n \leq 1$  y siendo fácil de adsorber cuando  $0.1 < 1/n \leq 0.5$  (Liu, *et al.*, 2012). Debido a esto, los resultados obtenidos revelan que el glifosato es fácil de adsorber por ACaK4, así como también fue fácil adsorber el glifosato sobre el carbón activado comercial y ACaH4.

Otro parámetro importante, calculado a partir del ajuste de la isoterma de Freundlich es el coeficiente de correlación que, al igual que en las secciones 3.3.7.1.2 y 3.4.6.1.2, se puede apreciar que los datos experimentales se ajustaron mejor a este modelo que al modelo de isoterma de Langmuir, por lo que, la adsorción de glifosato sobre ACaK4 es multicapa.

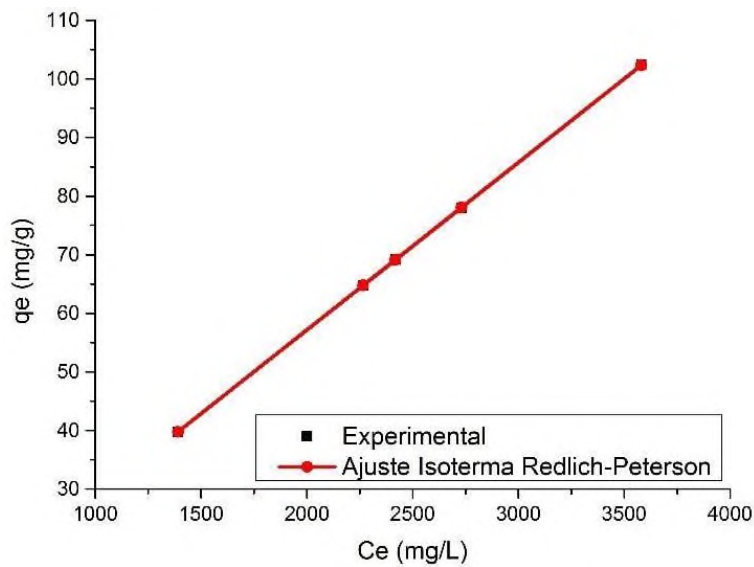
**Tabla 22.** Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich para ACaK4.

$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n$
1.0	0.11	0.25

### 3.5.4.2 Isoterma de tres parámetros

#### 3.5.4.2.1 Isoterma de Redlich-Peterson

En seguida, en la Figura 41 se presentan los ajustes de los datos experimentales al modelo de isoterma de Redlich-Peterson para ACaK4 y, como ya se ha venido diciendo, el modelo se basa en una aproximación al modelo de Freundlich a concentraciones altas y coincide con el límite de concentración baja de la ecuación de Langmuir.



**Figura 41.** Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Redlich-Peterson.

La ecuación de Redlich-Peterson, calcula el parámetro  $g$ , valor que nos puede indicar si hay fisisorción o quimisorción, de forma que cuando  $g$  tiende a 1 resulta ser quimisorción y cuando  $g$  tiende a 0 resulta ser fisisorción (Mall, *et al.*, 2006), por lo tanto, los resultados indican una fisisorción como se muestran en la Tabla 23, por lo tanto, esto indica que está ocurriendo un proceso reversible y se podría desorber el glifosato y reutilizar el material.

**Tabla 23.** Parámetros del modelo de isoterma de Redlich-Peterson para ACaK4.

$R^2$	$K_R$ (L/g)	$a_R$ (L/mg)	$g$
1.0	51.34	1796.09	$9.54 \times 10^{-12}$

## CONCLUSIONES

A partir del trabajo experimental descrito a lo largo de esta Tesis, se ha demostrado que es posible obtener aerogeles orgánicos de Resorcinol-Formaldehído por reacción sol-gel a temperaturas bajas y sin intercambio de disolvente, logrando las mejores condiciones de obtención.

Los difractogramas indican el patrón característico de la resina Resorcinol-Formaldehído en  $2\theta = 17^\circ$  y, la presencia de carbono tipo grafito desordenado con los patrones característicos del mismo en  $2\theta = 26.5^\circ$  y  $43^\circ$ , correspondientes a los planos cristalográficos (0 0 2) y (1 0 0), de este hecho que se concluye que es un material de carbono amorfo.

Los espectros infrarrojos indican los grupos funcionales propios del polímero reticulado como puentes de éteres, aromáticos, carbonilos e hidroxilos, así como también es clara la presencia de los grupos funcionales que se originaron después de la etapa de oxidación, favoreciendo muy probablemente, la adsorción de *N*-fosfometil glicina en solución acuosa y logrando eficiencias de remoción elevadas (99 %) incluso con dosis de adsorbente moderada (0.7 g).

Se redujeron los tiempos de adsorción por lotes de 720 min a 240 y 120 min, comparado con los tiempos de adsorción con carbón activado, indicando tiempos de adsorción aceptables del glifosato sobre los aerogeles de carbono producidos.

Los modelos de isotermas de adsorción mostraron que el sistema en estudio es favorable, con alta capacidad de adsorción y dominando la adsorción física, probablemente debido a la elevada área superficial que se logró obtener, por la alta microporosidad que mostró una de las muestras, teniendo así más sitios disponibles para lograr la adsorción.

## PERSPECTIVAS

Después de haber obtenido los resultados de este trabajo, se sugiere modificar las relaciones molares (R/F, R/W y R/C) de los precursores de los aerogeles de carbono, para poder estudiar el comportamiento y características fisicoquímicas de estos materiales, con otras condiciones de síntesis, así como también poder disminuir el tiempo de gelificación.

Se propone, hacer un análisis de la superficie oxigenada con técnicas avanzadas como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS), y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) para poder identificar mejor el comportamiento de los aerogeles de carbono obtenidos.

Se plantea también, analizar los aerogeles de carbono, con técnicas microscópicas como microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estudiar morfología y grado de cristalinidad de las muestras, así como también, medidas de longitudes nanométrica y análisis elemental de los aerogeles de carbono.

De la misma manera, se pretende realizar pruebas mecánicas a los aerogeles de carbono, como módulo de Young, dureza y pruebas de flamabilidad, para poder evaluar que otras aplicaciones podrían tener estos materiales, por ejemplo, en la elaboración de materiales compuestos utilizados para el sector automotriz y aeroespacial.

Con respecto a la determinación del glifosato se requiere implementar un método analítico confiable, debido a que es un herbicida complicado de cuantificar por su composición química, sobre todo por espectrofotometría UV-VIS, así como también derivatizar y analizar por CG-FID.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aktar, M. W., Sengupta, D., & Chowdhury, A. (2009). Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary Toxicology*, 2(1), 1–12. <https://doi.org/10.2478/v10102-009-0001-7>
- Alshrah, M., Tran, M.-P., Gong, P., Naguib, H. E., & Park, C. B. (2017). Development of high-porosity resorcinol formaldehyde aerogels with enhanced mechanical properties through improved particle necking under CO<sub>2</sub> supercritical conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 485, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.030>
- Axet, M. R., Dechy-Cabaret, O., Durand, J., Gouygou, M., & Serp, P. (2016). Coordination chemistry on carbon surfaces. *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 236–345. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.005>
- Ayranci, E., & Hoda, N. (2005). Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carboncloth. *Chemosphere*, 60(11), 1600–1607. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.040>
- Banat, F., Al-Asheh, S., & Al-Makhadmeh, L. (2003). Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, 39(2), 193–202. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00065-7)
- Barghi, S. H., Tsotsis, T. T., & Sahimi, M. (2014). Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1390–1397. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.163>
- Battaglin, W. A., Rice, K. C., Focazio, M. J., Salmons, S., & Barry, R. X. (2009). The occurrence of glyphosate, atrazine, and other pesticides in vernal pools and adjacent streams in Washington, DC, Maryland, Iowa, and Wyoming, 2005-2006. *Environmental Monitoring and Assessment*, 155(1–4), 281–307. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0435-y>
- Benguella, B., & Benaissa, H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 36(10), 2463–2474. [https://doi.org/10.1016/S00431354\(01\)00459-6](https://doi.org/10.1016/S00431354(01)00459-6)
- Berger, A. H., & Bhowan, A. S. (2011). Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, 4, 562–567. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089>
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)

- Boncel, S., Kyzioł-Komosińska, J., Krzyżewska, I., & Czupioł, J. (2015). Interactions of carbon nanotubes with aqueous/aquatic media containing organic/inorganic contaminants and selected organisms of aquatic ecosystems – A review. *Chemosphere*, *136*, 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.095>
- Carneiro, R. T. A., Taketa, T. B., Gomes Neto, R. J., Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., de Moraes, M. A., ... Fraceto, L. F. (2015). Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. *Journal of Environmental Management*, *151*(January), 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.005>
- Coutinho, C. F. B., & Mazo, L. H. (2005). Complexos metálicos com o herbicida glifosato: Revisão. *Química Nova*, *28*(6), 1038–1045. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600019>
- Coutinho, C. F. B., & Mazo, L. H. (2005). Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. *Química Nova*, *28*(6), 1038–1045. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600019>
- Daniele, P. G., De Stefano, C., Prenesti, E., & Sammartano, S. (1997). Copper(II) complexes of N(phosphonomethyl)glycine in aqueous solution: A thermodynamic and spectrophotometric study. *Talanta*, *45*(2), 425–431. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00156-2)
- Das, S., & Mishra, S. (2016). Box-Behnken Statistical Design to Optimize Preparation of Activated Carbon from Limonia acidissima Shell with Desirability Approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(1), 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.034>
- Diamand, E., & Barron, H. (2001). Health and environmental impacts of glyphosate : *Society*, (July).
- Fabrizi, D., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., & Vione, D. (2015). Photochemical transformation of phenylurea herbicides in surface waters: A model assessment of persistence, and implications for the possible generation of hazardous intermediates. *Chemosphere*, *119*, 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.034>
- Fairén-Jiménez, D., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C. (2006). Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon*, *44*(11), 2301–2307. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.021>
- Fan, Z., Tng, D. Z. Y., Nguyen, S. T., Feng, J., Lin, C., Xiao, P., ... Duong, H. M. (2013). Morphology effects on electrical and thermal properties of binderless graphene aerogels. *Chemical Physics Letters*, *561*, 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.01.033>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, *61*(20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical*

*Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

- Franklin, R. E. (1951). Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 209(1097), 196–218. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>
- Gasnier, C., Dumont, C., Benachour, N., Clair, E., Chagnon, M.-C., & Séralini, G.-E. (2009). Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology*, 262(3), 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.06.006>
- Gökmen, V., & Serpen, A. (2002). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering*, 53(3), 221–227. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00160-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00160-1)
- Han, Y., Shen, N., Zhang, S., Li, D., & Li, X. (2017). Fish gill-derived activated carbon for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.013>
- Hashmi, S. (n.d.). *Reference module in materials science and materials engineering*.
- Heimann, R. B., Esvukov, S. E., & Koga, Y. (1997). Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*. [https://doi.org/10.1016/S00086223\(97\)82794-7](https://doi.org/10.1016/S00086223(97)82794-7)
- Horikawa, T., Hayashi, J., & Muroyama, K. (2004). Controllability of pore characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon aerogel. *Carbon*, 42(8), 1625–1633. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.016>
- Job, N., Théry, A., Pirard, R., Marien, J., Kocon, L., Rouzaud, J.-N., ... Pirard, J.-P. (2005). Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43(12), 2481–2494. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.031>
- Johnson, W. G., Davis, V. M., Kruger, G. R., & Weller, S. C. (2009). Influence of glyphosate-resistant cropping systems on weed species shifts and glyphosate-resistant weed populations. *European Journal of Agronomy*, 31(3), 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2009.03.008>
- Kabiri, S., Tran, D. N. H., Altalhi, T., & Losic, D. (2014). Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal. *Carbon*, 80, 523–533. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.092>
- Kakunuri, M., Kali, S., & Sharma, C. S. (2016). Catalytic graphitization of resorcinol-formaldehyde xerogel and its effect on lithium ion intercalation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.017>

- Koumaki, E., Mamais, D., Noutsopoulos, C., Nika, M. C., Bletsou, A. A., Thomaidis, N. S., ... Stratogianni, G. (2015). Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-products. *Chemosphere*, 138, 675–681. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.033>
- Kuo, M. T., May, P. W., Gunn, A., Ashfold, M. N. R., & Wild, R. K. (2000). Studies of phosphorus doped diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 9(3), 1222–1227. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00305-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00305-2)
- Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., ... Wu, D. (2012). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90(1), 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>
- Macías, C., Haro, M., Parra, J. B., Rasines, G., & Ania, C. O. (2013). Carbon black directed synthesis of ultrahigh mesoporous carbon aerogels. *Carbon*, 63, 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.024>
- Maldonado-Hódar, F. J., Ferro-García, M. A., Riverá -Utrilla, J., & Moreno-Castilla, C. (1999). Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon*, 37(8), 1199–1205. [https://doi.org/10.1016/S00086223\(98\)00314-5](https://doi.org/10.1016/S00086223(98)00314-5)
- Maleki, H. (2016). Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 300, 98–118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.098>
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., & Agarwal, N. K. (2006). Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 69(3), 210–223. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>
- Matamoros, V., & Salvadó, V. (2012). Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. *Chemosphere*, 86(2), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.020>
- Mayakaduwa, S. S., Kumarathilaka, P., Herath, I., Ahmad, M., Al-Wabel, M., Ok, Y. S., ... Vithanage, M. (2016). Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, 144(September), 2516–2521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>
- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M. ., & Carrasco-Marín, F. (2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 38(14), 1995–2001. [https://doi.org/10.1016/S00086223\(00\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S00086223(00)00048-8)
- Moreno-Castilla, C., & Maldonado-Hódar, F. J. (2005). Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*, 43(3), 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022>

- Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S. A., Shah, S. S., Khalid, A. M., & McKay, G. (2006). Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), 604–613. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.098>
- Njoku, V. O., Islam, M. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2014). Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 251, 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.015>
- Okada, E., Costa, J. L., & Bedmar, F. (2016). Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. *Geoderma*, 263, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009>
- Orellana-García, F., Álvarez, M. A., López-Ramón, M. V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., & Fontecha-Cámara, M. Á. (2016). Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.044>
- P., S., W.F., M., & D., P. (1975). Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil [Wheat, postemergence herbicides]. *Weed Science*.
- Paola, D., & Delgadillo, V. (2009). y difracción de rayos X de monolitos de coco y cuesco de palma africana, 493–497.
- Pekala, R. W. (1989). Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 24(9), 3221–3227. <https://doi.org/10.1007/BF01139044>
- Piotrowska, A., Syguda, A., Chrzanowski, Ł., & Heipieper, H. J. (2016). Toxicity of synthetic herbicides containing 2,4-D and MCPA moieties towards *Pseudomonas putida* mt-2 and its response at the level of membrane fatty acid composition. *Chemosphere*, 144, 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.067>
- Pradhan, B. K., & Sandle, N. K. (1999). Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, 37(8), 1323–1332. [https://doi.org/10.1016/S00086223\(98\)00328-5](https://doi.org/10.1016/S00086223(98)00328-5)
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Socha, R. P., Gurgul, J., & Wisniewski, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 46(15), 2113–2123. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.010>
- Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Find, J., Wild, U., & Schlögl, R. (2002). Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin. *Carbon*, 40(4), 597–608. [https://doi.org/10.1016/S00086223\(01\)00155-5](https://doi.org/10.1016/S00086223(01)00155-5)

- Schrübbbers, L. C., Valverde, B. E., Strobel, B. W., & Cedergreen, N. (2016). Glyphosate accumulation, translocation, and biological effects in *Coffea arabica* after single and multiple exposures. *European Journal of Agronomy*, *74*, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2015.11.023>
- Spagnoli, A. A., Giannakoudakis, D. A., & Bashkova, S. (2017). Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, *229*, 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.106>
- Subramaniam, V., & Hoggard, P. E. (1988). Metal complexes of glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *36*(6), 1326–1329. <https://doi.org/10.1021/jf00084a050>
- Sych, N. V., Trofymenko, S. I., Poddubnaya, O. I., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk, D. O., & Puziy, A. M. (2012). Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science*, *261*, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084>
- Szeluga, U., Pusz, S., Kumanek, B., Olszowska, K., Czajkowska, S., Myalski, J., ... Borowski, A. F. (2016). Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxybased binary composites and hybrid composites with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, *134*, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.08.004>
- Tannert, R., Schwan, M., & Ratke, L. (2015). Reduction of shrinkage and brittleness for resorcinolformaldehyde aerogels by means of a pH-controlled sol–gel process. *The Journal of Supercritical Fluids*, *106*, 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.021>
- Ueda Yamaguchi, N., Bergamasco, R., & Hamoudi, S. (2016). Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, *295*, 391–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051>
- Van Stempvoort, D. R., Roy, J. W., Brown, S. J., & Bickerton, G. (2014). Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. *Chemosphere*, *95*, 455–463. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.095>
- WAN, M. T., KUO, J.-N., McPHERSON, B., & PASTERNAK, J. (2006). Agricultural Pesticide Residues in Farm Ditches of the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, *41*(5), 647–669. <https://doi.org/10.1080/03601230600701817>
- Wang, K., Song, Y., Yan, R., Zhao, N., Tian, X., Li, X., ... Liu, Z. (2017). High capacitive performance of hollow activated carbon fibers derived from willow catkins. *Applied Surface Science*, *394*, 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.161>
- Wang, X., & Qin, Y. (2005). Equilibrium sorption isotherms for of Cu<sup>2+</sup> on rice bran. *Process Biochemistry*, *40*(2), 677–680. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.043>

- Wickenheisser, M., Herbst, A., Tannert, R., Milow, B., & Janiak, C. (2015). Hierarchical MOF-xerogel monolith composites from embedding MIL-100(Fe,Cr) and MIL-101(Cr) in resorcinol-formaldehyde xerogels for water adsorption applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.017>
- Xu, F., Xu, J., Xu, H., Lu, Y., Yang, H., Tang, Z., ... Wu, D. (2017). Fabrication of novel powdery carbon aerogels with high surface areas for superior energy storage. *Energy Storage Materials*, 7(November 2016), 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.002>
- Yang, S., Cai, Y., Cheng, Y., Varanasi, C. V., & Liu, J. (2012). Monolithic co-aerogels of carbon/titanium dioxide as three dimensional nanostructured electrodes for energy storage. *Journal of Power Sources*, 218, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.070>
- Zafra, M. C., Lavela, P., Macías, C., Rasines, G., & Tirado, J. L. (2013). Electrosorption of environmental concerning anions on a highly porous carbon aerogel. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 708, 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.09.020>
- Zhang, G., Ni, C. S., Liu, L. J., Zhao, G. X., Fina, F., & Irvine, J. T. S. (2015). Macro-mesoporous resorcinol-formaldehyde polymer resins as amorphous metal-free visible light photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(30), 15413–15419. <https://doi.org/10.1039/c5ta03628c>
- Zhou, C. R., Li, G. P., & Jiang, D. G. (2014). Study on behavior of alkalescent fiber FFA-1 adsorbing glyphosate from production wastewater of glyphosate. *Fluid Phase Equilibria*, 362, 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.002>

## ANEXOS

**Anexo 1.** Tabla de bandas de absorción de infrarrojo en la superficie de carbono (Axet *et al.*, 2016).

**Tabla 24.** Bandas de absorción de infrarrojo en la superficie de carbono y sus asignaciones correspondientes de O, N, y P que contienen funcionalidades.

Grupo / funcionalidad	Asignación (cm <sup>-1</sup> )		
	500-1500	1500-2050	2050-3700
Estiramiento del C-O del grupo éter	1000-1300		
Estiramiento de los puentes de éteres entre los anillos	1230-1250		
Estiramiento de éteres cíclicos que contienen grupos de COCOC	1025-1141		
Flexión de alcoholes / estiramiento de grupos fenólicos	1049-1276		3200-3640
Estiramiento de C-O	1000-1220		
Flexión / estiramiento de O-H	1160-1200		2500-3620
Carbonatos; flexión / estiramiento de carboxilcarbonatos	1000-1500	1590-1600	
Estiramiento de C=C de aromáticos		1585-1600	
Estiramiento de quinonas		1550-1680	
Flexión / estiramiento / estiramiento de ácidos carboxílicos	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Flexión / estiramiento de lactonas	1160-1370	1675-1790	
Flexión / estiramiento de anhídridos	980-1300	1740-1880	
Estiramiento de C-H			2600-3000
Estiramiento de C-N	1100-1300		
Flexión de C-N	1070		
Flexión -N-CH <sub>3</sub>	1370		
Estiramiento C=N	1590		
Estiramiento C≡N			2080, 2180, 2350

Estiramiento de NH y/o NH<sub>2</sub>

3220-3420

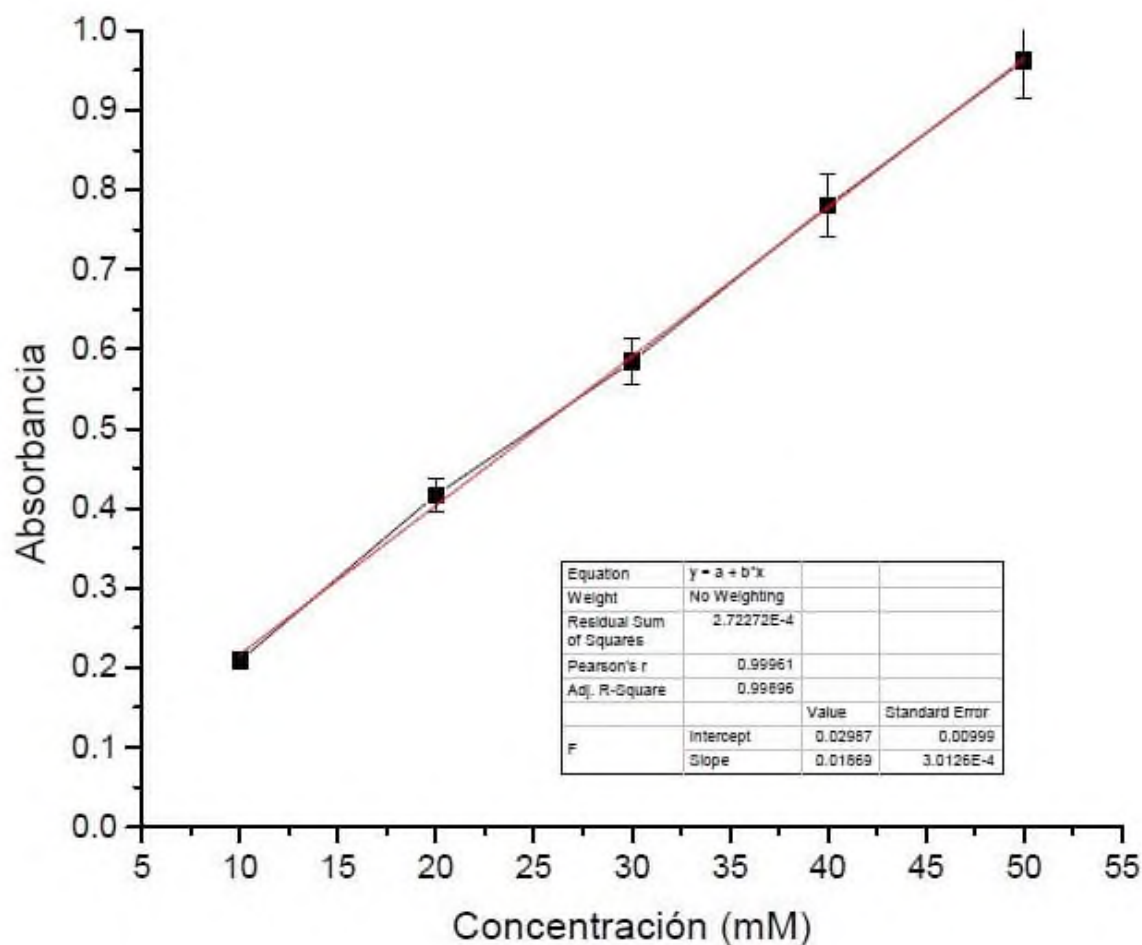
Estiramiento de C-O en amidas cíclicas (CONH)

1460

1546, 1680

En la Tabla 24, se puede observar las bandas de absorción de infrarrojo y sus asignaciones correspondientes a los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los materiales de carbono.

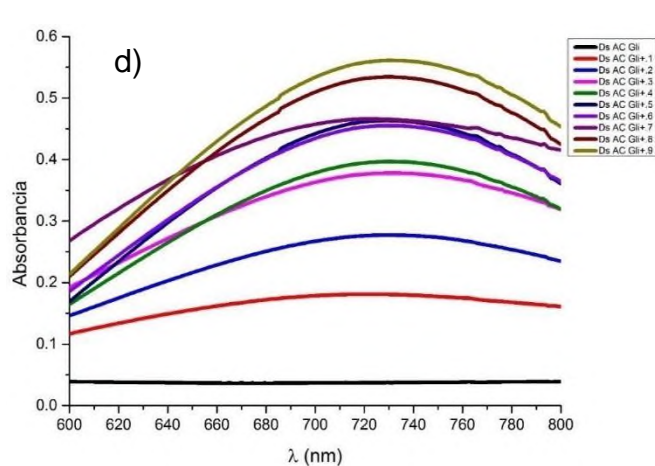
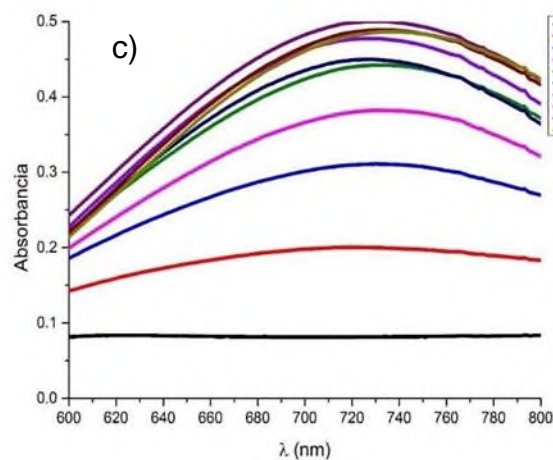
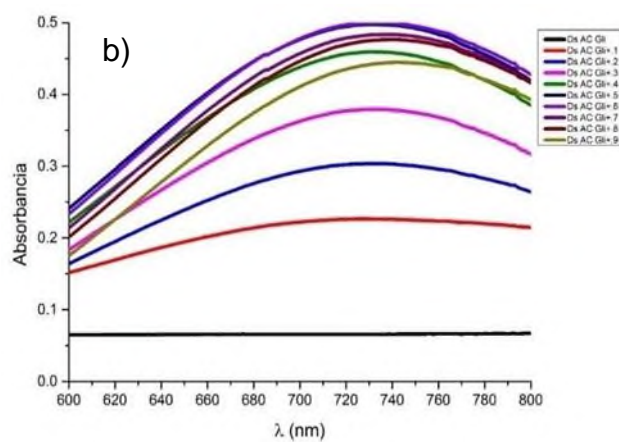
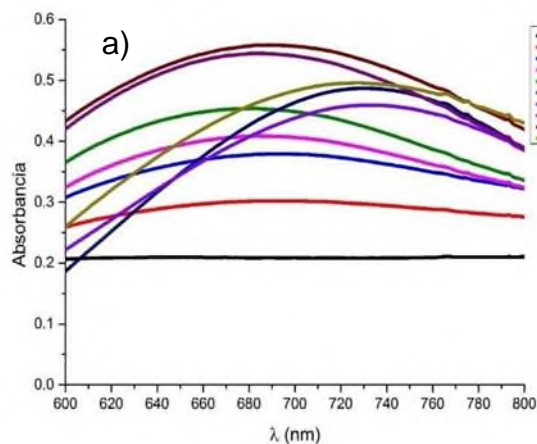
**Anexo 2. Curva de calibración**



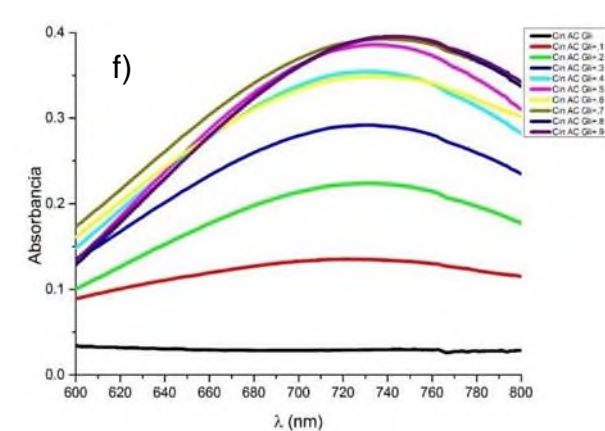
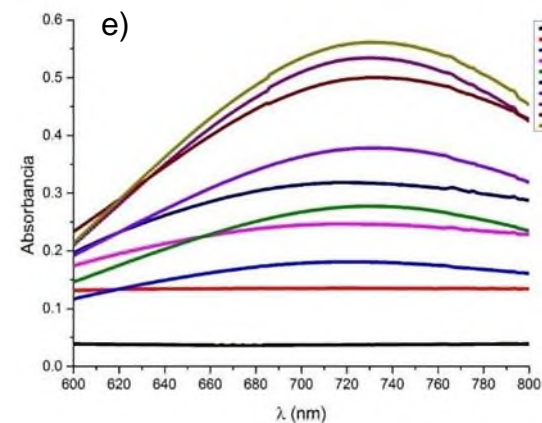
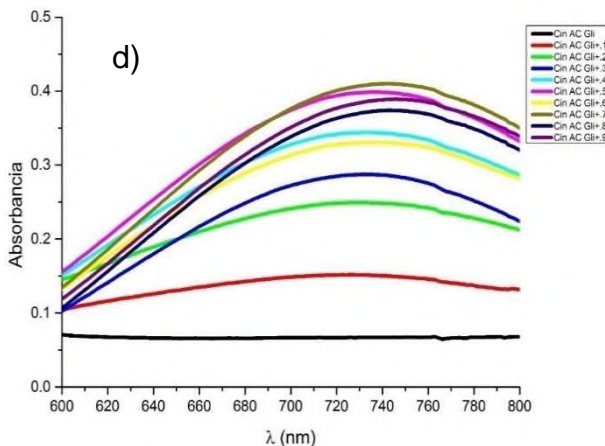
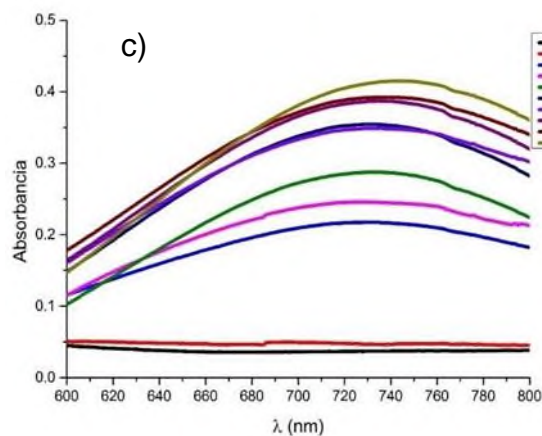
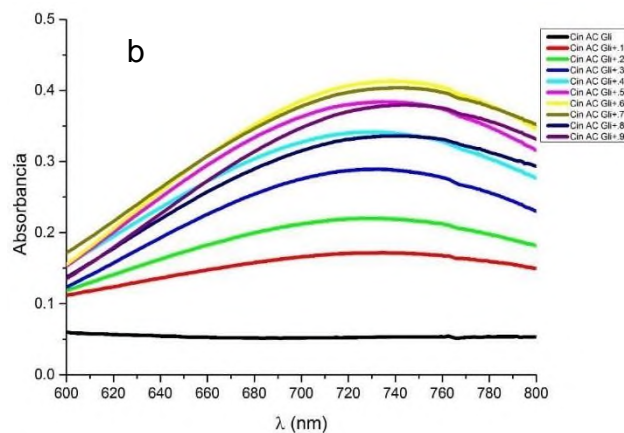
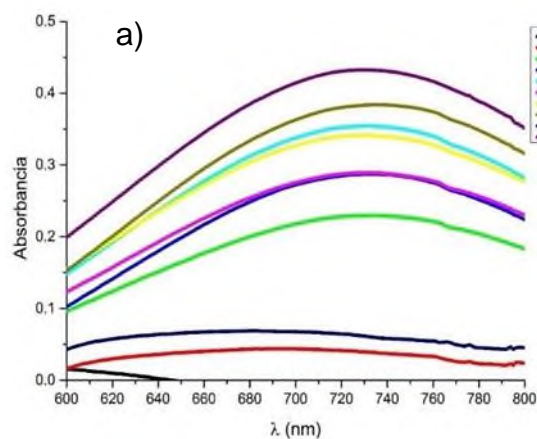
**Figura 42.** Curva de calibración de N-(fosfonometil) glicina.

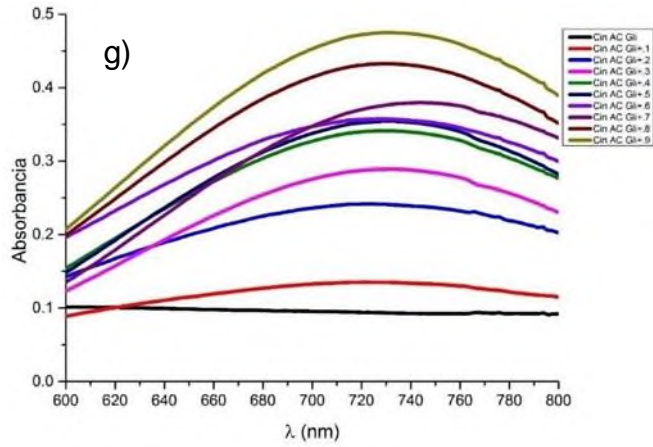
En la Figura 42, se ilustra la curva de calibración del glifosato, donde se puede observar una  $R^2 = 0.99896$ .

**Anexo 3.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de dosis de a) 0.3, b) 0.5, c) 0.7 y d) 0.9 g de carbón activado comercial.

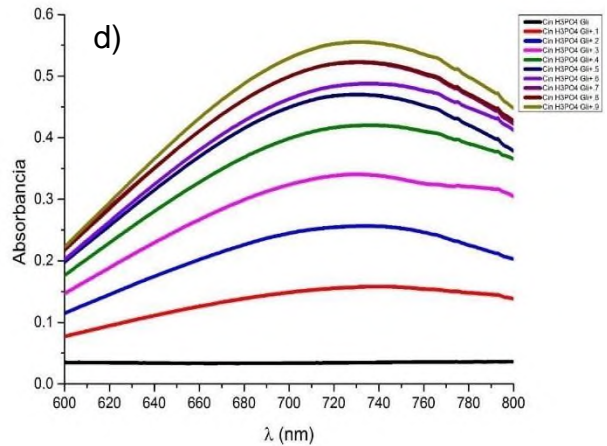
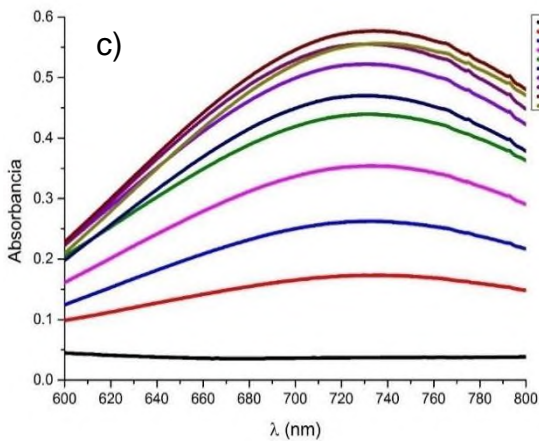
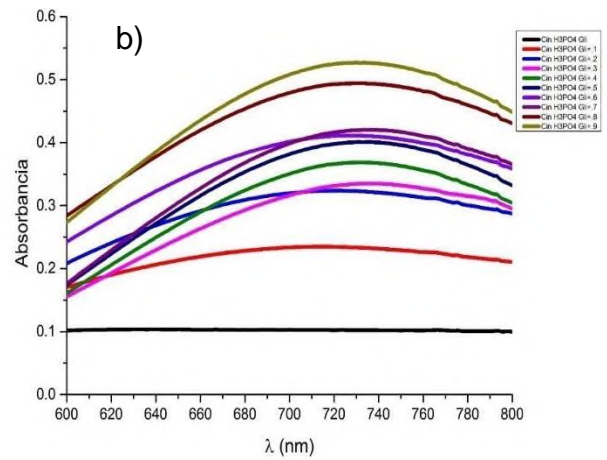
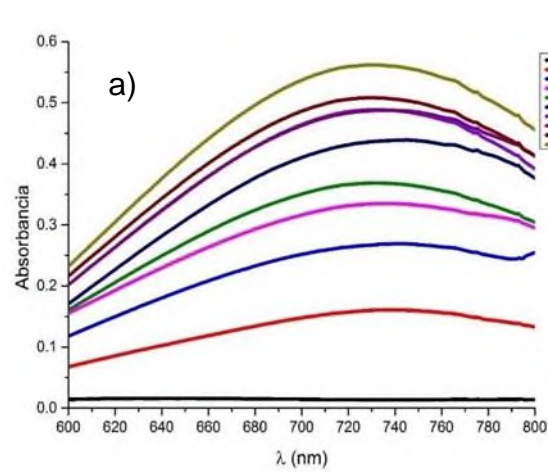


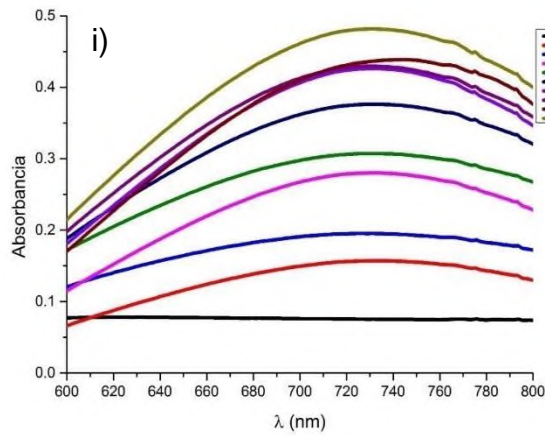
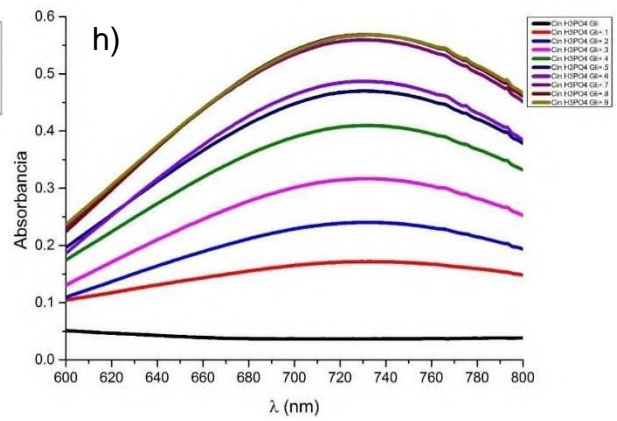
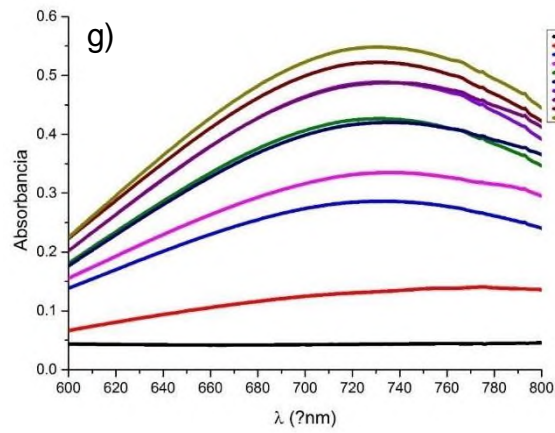
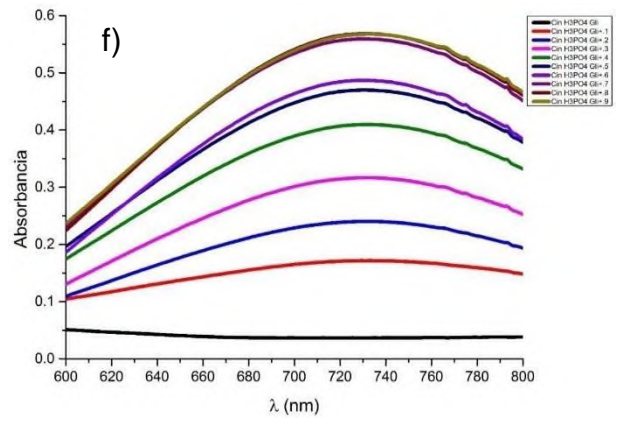
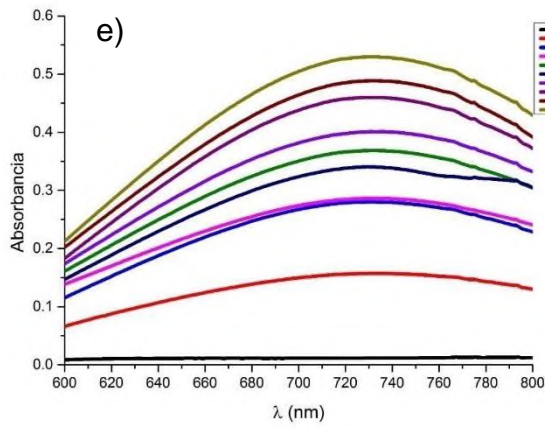
**Anexo 4.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de cinética de adsorción de a) 15, b) 30, c) 45, d) 60, e) 90, f) 120, g) 240 min de carbón activado comercial.



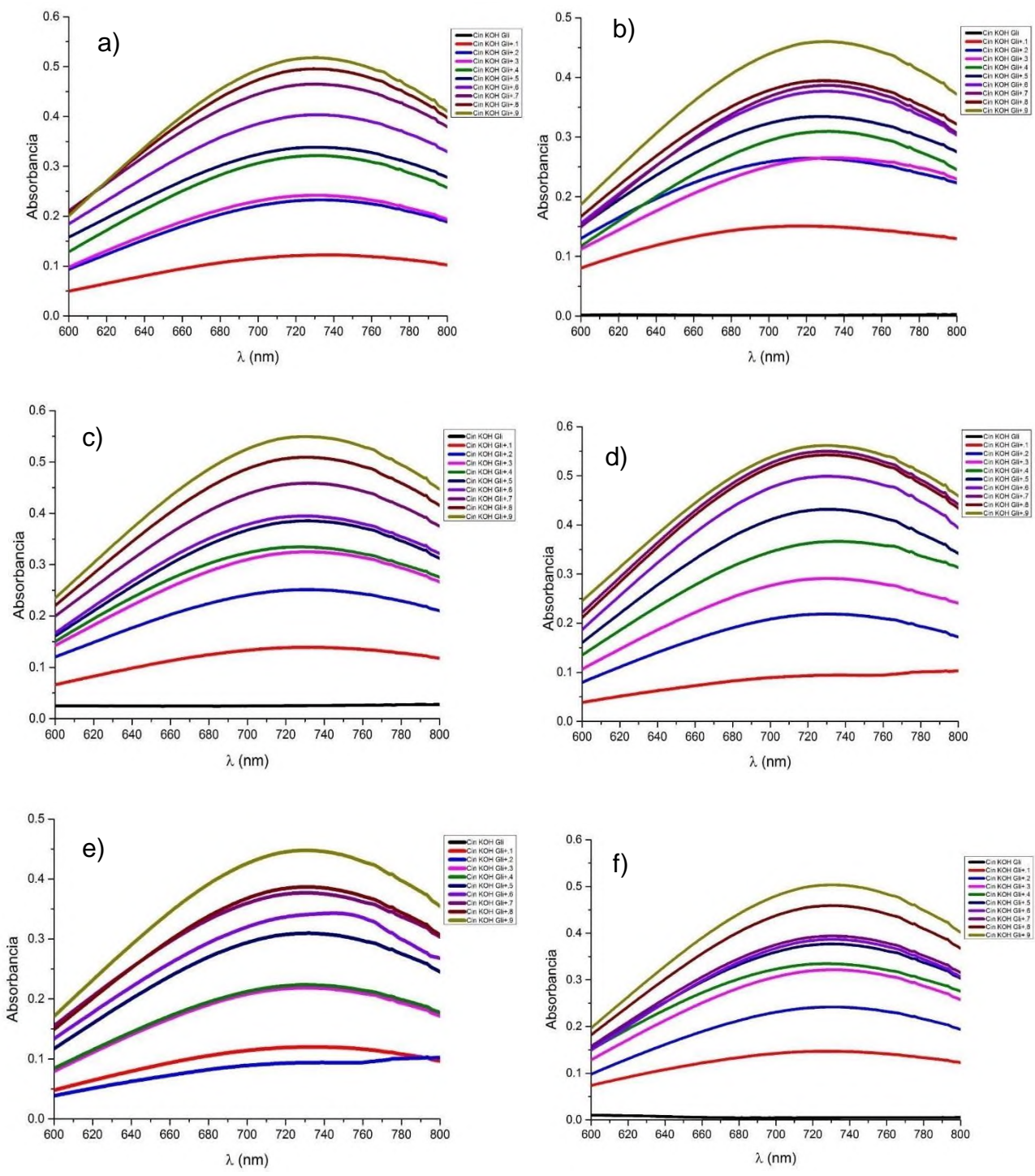


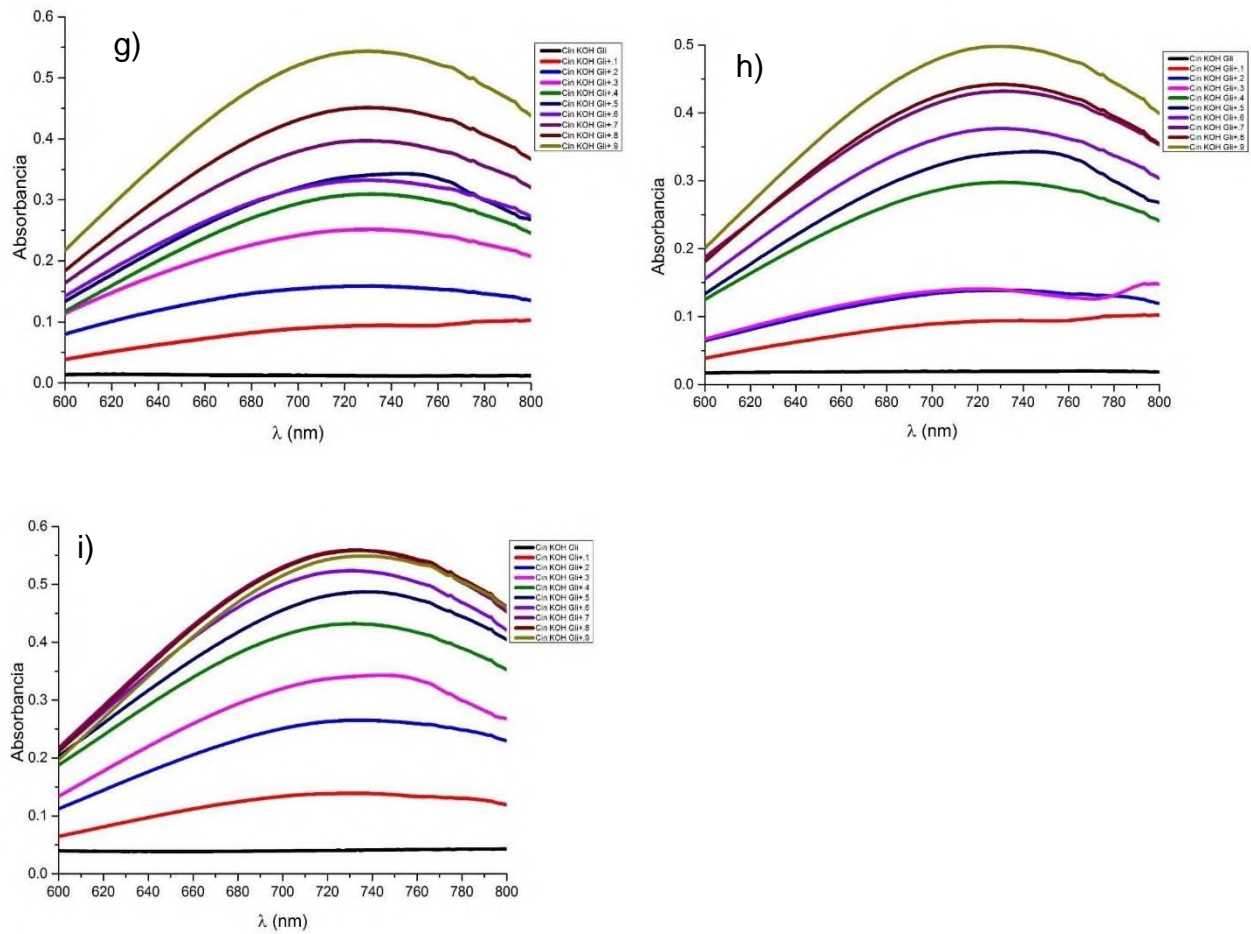
**Anexo 5.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de cinética de adsorción de a) 15, b) 30, c) 45, d) 60, e) 90, f) 120, g) 240 h) 480 e i) 720 min de la muestra ACaH4.



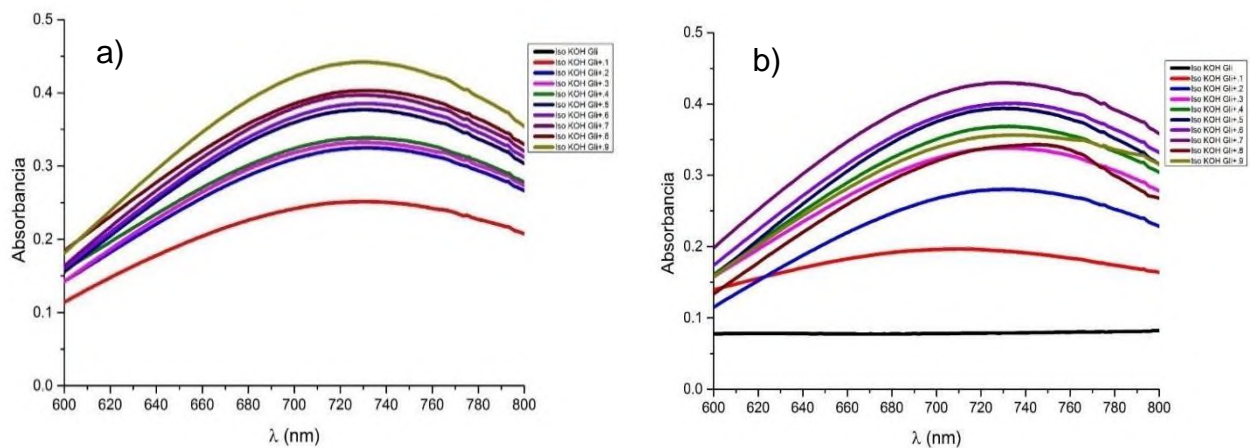


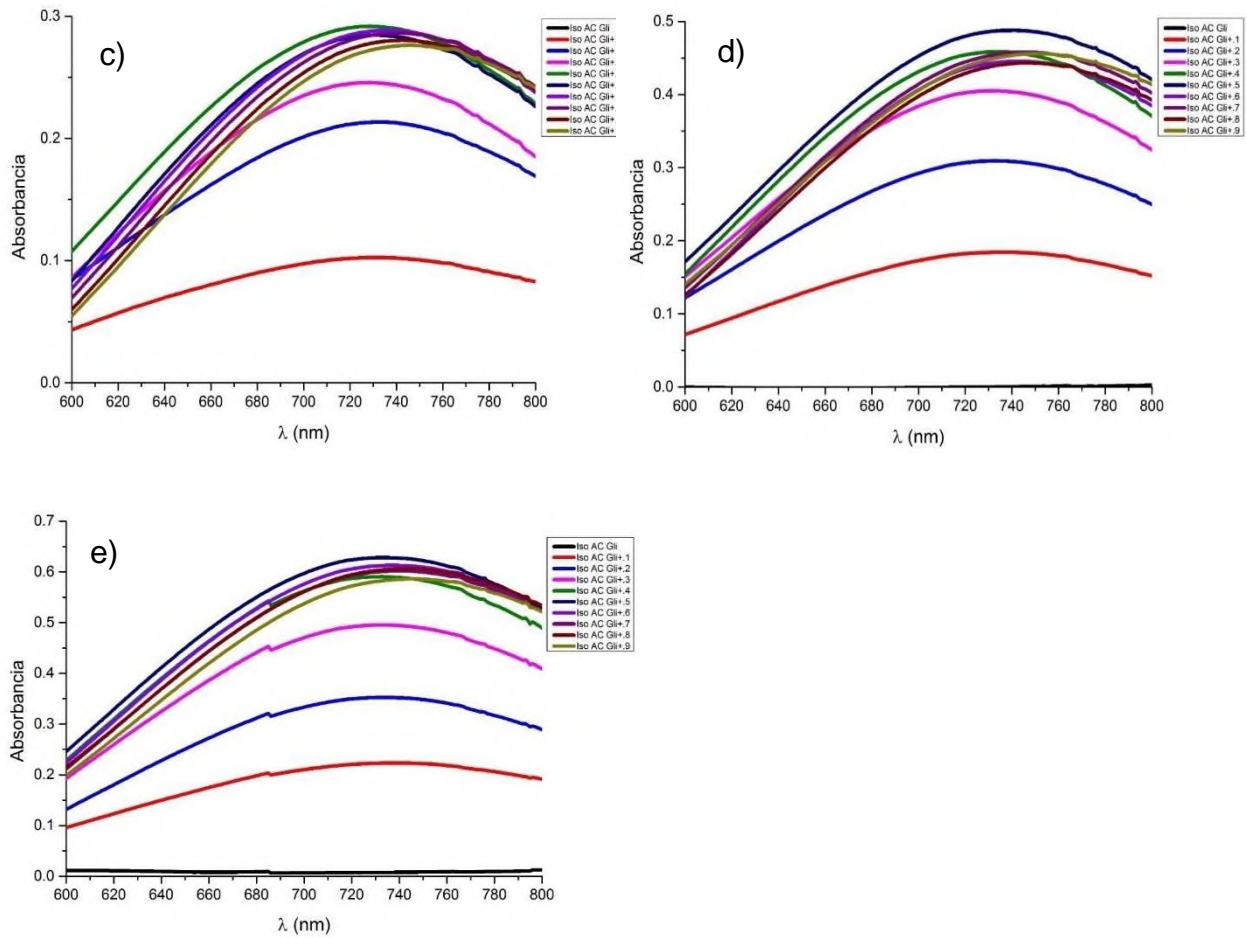
**Anexo 6.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de cinética de adsorción de a) 15, b) 30, c) 45, d) 60, e) 90, f) 120, g) 240 h) 480 e i) 720 min de la muestra ACaK4.



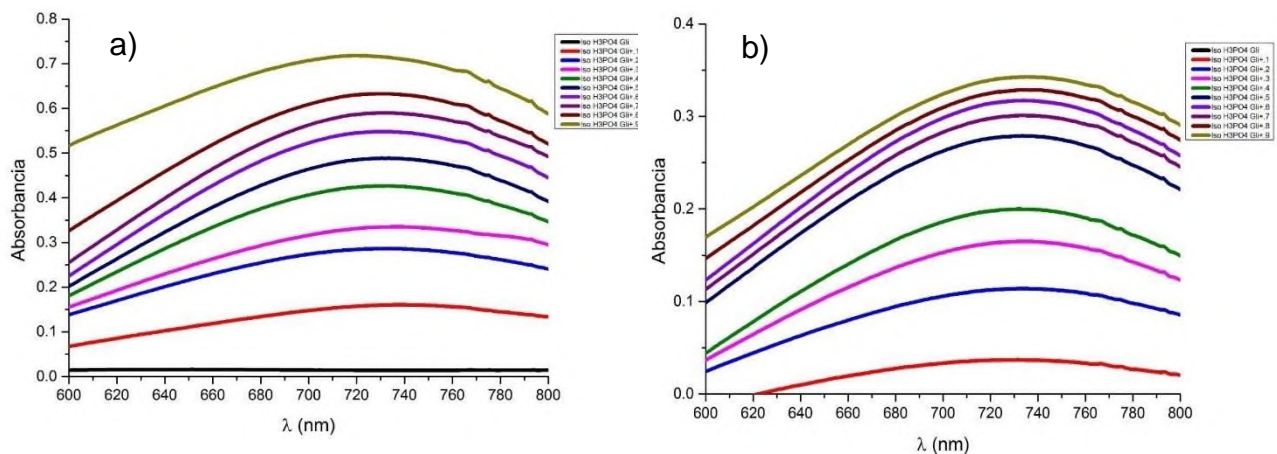


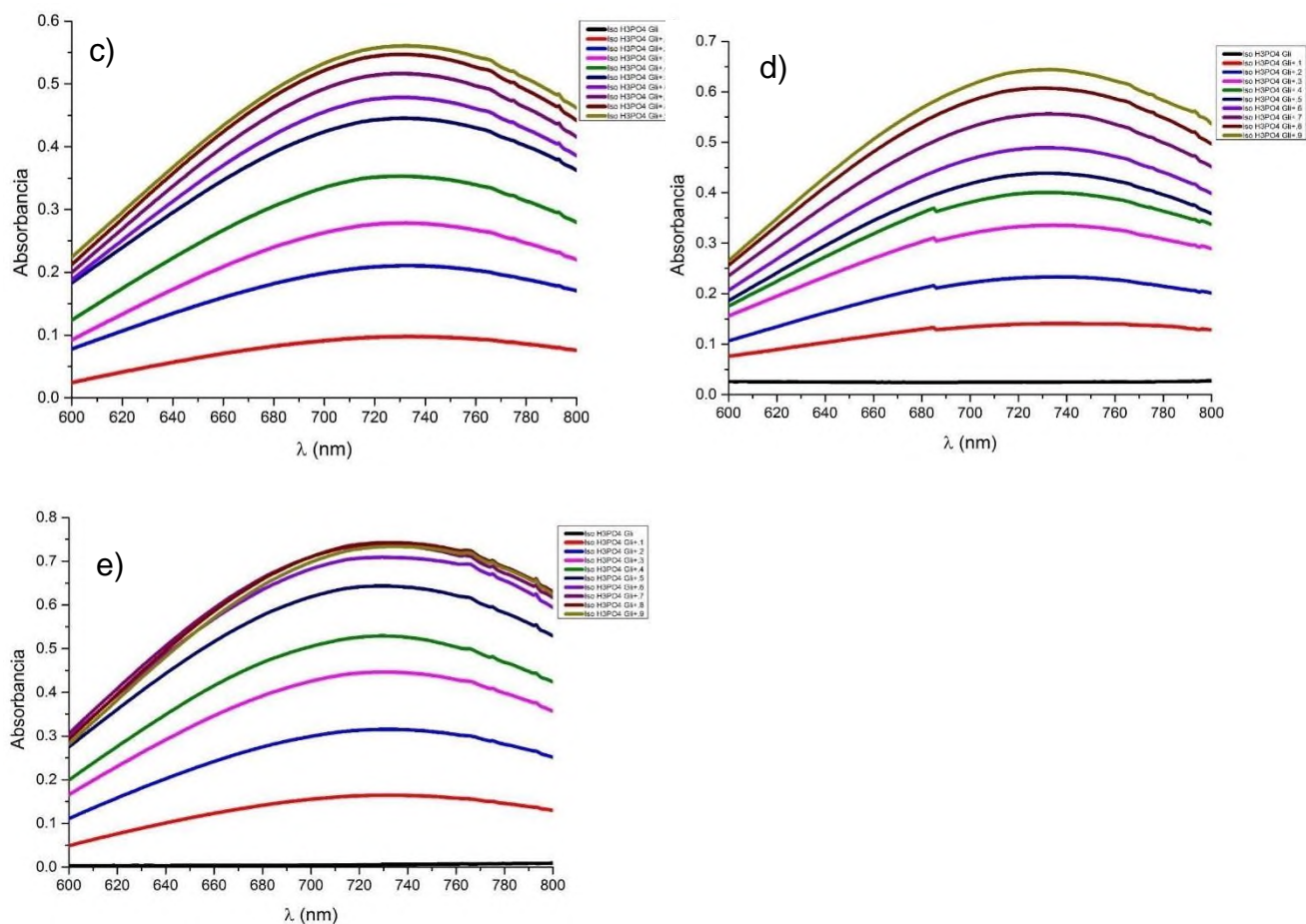
**Anexo 7.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de isotermas de adsorción de a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 mM del carbón activado comercial.





**Anexo 8.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de isotermas de adsorción de a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 mM de la muestra ACaH4.





**Anexo 9.** Espectros UV-Vis de *N*-(fosfonometil) glicina para los experimentos de isotermas de adsorción de a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 mM de la muestra ACaK4.

