



Cinética e isothermas de adsorción de penconazole, cyproconazole y epoxiconazole con quitosano

Penconazole, cyproconazole and epoxiconazole kinetics and adsorption isotherms using chitosan

Celia Williman^a; María Belén Medina^b; Rodrigo Barragán^a; Gladys Ester Subovich^a; Martín Sebastián Munitz^b

^a Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos, Argentina

^b Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de Entre Ríos (ICTAER), Argentina

Correspondencia: martin.munitz@uner.edu.ar

Recibido: Octubre 9, 2021. Aceptado: Noviembre 14, 2021. Publicado: Diciembre 21, 2021

Resumen

En la búsqueda de tecnologías alternativas que puedan mitigar la problemática de la contaminación en las fuentes de agua, fundamentalmente a las destinadas para consumo humano, se ha evaluado la eficiencia del quitosano en polvo para la remoción de plaguicidas. En los procesos de adsorción existe un amplio espectro de mecanismos físicos y químicos, los cuales ocurren normalmente en etapas consecutivas tales como la difusión del adsorbato a través de la película de fluido hasta el material adsorbente, difusión a través de los poros y posterior reacción de adsorción. En este proceso se pudo observar que cada analito, en función de sus propiedades fisicoquímicas y/o estructurales, presentó adsorciones diferentes, lo que se evidenció en la variación de los valores de los porcentajes de remoción de los plaguicidas utilizando cantidades iguales de adsorbente. La optimización de las variables de remoción permitió determinar que los valores que maximizan el porcentaje de remoción para la mayoría de los analitos son similares y se encuentran próximos a los máximos de tiempo de contacto y cantidad de adsorbente. El estudio de la cinética de adsorción permitió establecer el tiempo de equilibrio el que fue de 180 minutos para los analitos, y la modelización de los datos respondió a una cinética de pseudo-segundo orden. Respecto a la modelización de las isothermas de adsorción, el modelo de mejor ajuste es el de Freundlich. Frente a esta compleja temática cobra relevancia la evaluación de la remoción de plaguicidas mediante procesos tecnológicos con el objetivo de lograr mantener la disponibilidad de los recursos hídricos con adecuada calidad.

Abstract

In the search for alternative technologies that can mitigate the contamination problem in water sources, mainly those destined for human consumption, the chitosan powder efficiency for the pesticide removal has been evaluated. In adsorption processes there is a wide spectrum of physical and chemical mechanisms, which normally occur in consecutive stages such as the diffusion of the adsorbate through the fluid film to the adsorbent material, diffusion through the pores and subsequent reaction of adsorption. In this process, it was observed that each analyte, depending on its physicochemical and / or structural properties, presented different adsorptions, which was confirmed observing to the variation in pesticide removal percentages using the same adsorbents quantities. The optimization of the removal variables allowed to determine that the maximization values for most analytes percentage removal are similar and close to the maximum values of contact time and amount of adsorbent. The adsorption kinetics study allowed to establish the equilibrium time, which was 180 minutes for the analytes, and the data modeling wich responded to a pseudo-second order kinetics. Regarding to the adsorption isotherms' modeling, the best fit model is Freundlich's. Faced with this complex issue, the evaluation of pesticide removal through technological processes becomes relevant in order to maintain the water resources availability with adequate quality.

Keywords: fungicides, adsorption, chitosan, isotherms

Palabras clave: fungicidas - adsorción - quitosano - isothermas.

1. Introducción

Las técnicas agrícolas tradicionales involucran tratamientos con diferentes plaguicidas tendientes al mantenimiento de la calidad de la producción. Las enfermedades fúngicas causadas por los numerosos patógenos, pueden producir pérdidas de hasta un 30 ó 40 % de la producción, cuando no se controlan a tiempo. La

estrategia de utilizar fungicidas para evitar daños y pérdidas hace necesario determinar la eficiencia de diferentes moléculas para el control fúngico. Entre los productos usados con mayor frecuencia se encuentran los triazoles, tales como epoxiconazole, penconazole y cyproconazole, los cuales son fungicidas de gran aplicación en diversos cultivos para la

prevención y el control de una gran variedad de flora fúngica [1].

Las políticas agroalimentarias deben estar orientadas a ofrecer al mercado productos de alta calidad, logrados con el mínimo impacto ambiental [2]. Sin embargo, el uso continuo de plaguicidas hace factible la contaminación de los recursos hídricos por los diferentes mecanismos de transporte. El suelo representa un soporte de contaminantes, cuyo arrastre y eliminación depende de la intensidad de la lluvia, de la escorrentía, de las partículas del suelo, de la protección de la superficie y de la absorción por las plantas [3,4]. Los procesos hidrológicos proveen las principales vías de transporte de los contaminantes en los sistemas acuáticos [3,5].

Las nuevas exigencias y expectativas respecto a la disponibilidad del agua y contaminación de los recursos hídricos, requieren necesariamente de un planteamiento integrado como un paso previo para lograr mantener la disponibilidad de este recurso con adecuada calidad [6-8].

A los fines de minimizar los niveles de residuos de plaguicidas en el agua, principalmente el agua para consumo humano, es necesario aplicar diversos procesos tecnológicos tendientes a lograr la remoción de estos compuestos, tales como la adsorción con diversos adsorbentes [9-11]. La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente. La sustancia adsorbida es atraída a la superficie del sólido (adsorbente) reduciéndose de esta manera su concentración en la solución [12,13]. En el proceso de adsorción se alcanza un equilibrio definido en un tiempo que depende de la concentración de la disolución y de la cantidad de adsorbente. La adsorción depende de la naturaleza y la estructura del adsorbente, de las propiedades físico-químicas del adsorbato, del medio en el cual la adsorción debe efectuarse y de la temperatura [9,14].

En la actualidad está ampliamente implementado el empleo de carbón activado en diversos campos, tales como, en el tratamiento de aguas residuales, potables y en procesos industriales, ya que, el carbón activado es la sustancia adsorbente por excelencia [11,15,16]. Por otra parte, este compuesto tiene escasa especificidad ante un proceso de retención, es un adsorbente "universal" [12].

En la búsqueda permanente de nuevas tecnologías para la remoción de plaguicidas en muestras acuosas surge como una alternativa la utilización de otro tipo de sólido, como el quitosano, el cual presenta propiedades adsorbentes aplicadas en la remoción de contaminantes metálicos: arsénico, cromo, etc. [17,18]. Sin embargo, son pocos los estudios en la literatura sobre el uso de este biopolímero para la adsorción de plaguicidas [19-21]. El quitosano es un copolímero similar a la celulosa compuesto de glucosamina y de N- acetil glucosamina, de elevado peso molecular. Se obtiene de la desacetilación parcial de la quitina. La molécula de quitosano presenta dos grupos hidroxilo activos y un grupo amino altamente reactivo que provee al quitosano de una gran capacidad adsorbtiva [22,23].

A fin de determinar la cinética de adsorción es necesario recordar que dicho proceso involucra tres etapas consecutivas: difusión en película, difusión en poro y reacción de adsorción. El adsorbato pasa a través de la película de fluido sobre el material adsorbente para llegar a su superficie (difusión en película). Posteriormente, circula a través de los poros del adsorbente (difusión en poros) y finalmente queda ligado a la superficie del mismo (reacción de adsorción) [12,13]. Cada una de estas etapas puede afectar la velocidad del proceso de adsorción, y como normalmente sucede en los que tienen lugar en serie, la etapa más lenta es la que controla la velocidad general del fenómeno [24,15].

Una de las características más importantes de un adsorbente es la cantidad de adsorbato que puede acumular sobre su superficie. La curva de equilibrio entre la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (q_e) y la concentración de adsorbato en la solución (C_e) descrita a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. Existen diferentes modelos matemáticos que describen esta función, siendo las siguientes las dos ecuaciones más utilizadas en aplicaciones de tratamiento de agua: Freundlich y Langmuir.

La ecuación de Freundlich tiene la forma:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

Donde:

q_e = cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente.

C_e = concentración de adsorbato en la solución.

K y n = constantes.

Para facilitar su uso, la ecuación puede linealizarse, adquiriendo la forma:

$$\log q_e = \log K + 1/n (\log C_e) \quad (2)$$

Los parámetros q_e , con unidades de masa de adsorbato/masa de adsorbente y C_e , con unidades de masa de adsorbato/volumen, representan las concentraciones de equilibrio en la superficie del adsorbente y en la solución respectivamente. Los términos K y n son constantes, cuyas unidades quedarán determinadas por las unidades de q_e y C_e .

La ecuación de Langmuir puede expresarse como:

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

Donde:

K_L y q_m = Constantes cuyos valores pueden determinarse a partir de la representación gráfica de la ecuación linealizada:

$$1/q_e = (1/q_m K_L C_e) + 1/q_m \quad (4)$$

Algunos autores han utilizado el quitosano como adsorbente para la remoción de plaguicidas en soluciones acuosas [25-27]. Por lo que, teniendo en cuenta las características del quitosano y las propiedades de los plaguicidas, se plantearon como objetivos del presente trabajo evaluar la eficiencia del quitosano en la adsorción de fungicidas triazolónicos en soluciones acuosas.

2. Materiales y Reactivos

Se utilizó un cromatógrafo gaseoso GC (Agilent Technologies 6890N- 2), equipado con dos tipos de detectores selectivos, NPD (Detector de Nitrógeno-Fósforo) y μ -ECD (detector de microcaptura de electrones). Equipo E-Pure (Barnstead). Agitador magnético (Mistral) con sistema aislante. Jeringas SPME (Supelco) con polímero de recubrimiento de PDMS (polidimetilsiloxano) de 100 μ m. Balanza analítica (Ohaus). Estándares certificados (Accu Standard) y agua Grado 1. Quitosano en polvo, marca Pharma, con un grado de desacetilación del 95,2 % y peso molecular medio de aproximadamente 300 kDa.

3. Metodología

3.1 - Proceso extractivo SPME

En base a experiencias previas [28], se adoptó como polímero selectivo de recubrimiento el PDMS (polidimetilsiloxano) de 100 μ m. Se estableció en 8 ml el volumen mínimo de muestra, el tiempo de inmersión de la fibra en las muestras fue de 10 minutos y la agitación magnética a 250 rpm.

3.2 - Condiciones cromatográficas

Las condiciones cromatográficas se establecieron a partir de las soluciones acuosas de estándares individuales y multiresiduos. Para la determinación por μ -ECD de penconazole, cyproconazole y epoxiconazole, las condiciones fueron: la temperatura del inyector y detector se establecieron en 250 °C y 330 °C, respectivamente. La programación del horno fue de 80 °C durante 5 min, y posteriormente una rampa de temperatura de 40 °C/min hasta 195 °C, de 12 °C/min hasta 280 °C y de 5 °C/min hasta 290 durante 8 min. El tiempo de desorción de la fibra en el puerto de inyección fue de 5 min. La determinación del tiempo óptimo de desorción permite que la fibra esté expuesta a la temperatura del puerto de inyección el tiempo suficiente para lograr que todos los analitos sean arrastrados por el gas carrier hacia la cabeza de columna, y prolongar además la vida útil de la fibra.

3.3 - Cinética de adsorción

A fin de poder establecer las condiciones operativas óptimas de la adsorción, es necesario determinar el equilibrio de la reacción y su cinética. Los ensayos para la determinación del tiempo de equilibrio se efectuaron por triplicado utilizando como matriz agua grado 1 adicionada a una concentración de 20 μ g/l de los plaguicidas antes mencionados. A las muestras acuosas fortificadas se le adicionaron 1800 mg/l de Quitosano, que corresponde a la dosis óptima, y se mantuvieron en agitación durante 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 y 180 minutos en un baño termostatizado a 25 °C \pm 0,5 °C, con una frecuencia de agitación de aproximadamente 60 desplazamientos por minuto. Posteriormente se filtraron las

muestras y se determinaron los niveles residuales de los fungicidas. Los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente con el fin de determinar la cinética de adsorción.

3.4 - Isotermas de adsorción

Luego de la determinación del tiempo de equilibrio para los diferentes analitos, se efectuaron los ensayos en las mismas condiciones de agitación y temperatura para establecer las isotermas correspondientes. Se prepararon por triplicado soluciones acuosas de los fungicidas a una concentración de 20 μ g/l, adicionando diferentes cantidades de adsorbente, 300, 600, 900, 1200, 1500 y 1800 mg/l, manteniendo en agitación durante 180 minutos, que corresponde al tiempo de equilibrio determinado anteriormente. Las muestras acuosas se filtraron y se determinaron los niveles residuales de los fungicidas según la metodología antes descrita. Los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente y se modelizaron las isotermas de adsorción. El tratamiento estadístico de todos los resultados obtenidos en el presente trabajo se realizó mediante software Statgraphics Centurión XV, versión 15.2.06.

4. Resultados y Discusión

4.1 - Cinética de adsorción

Se efectuó el análisis unidimensional de los datos obteniéndose los valores medios, expresados como porcentajes de remoción, desviación estándar, coeficientes de variación relativos, intervalos de confianza, distribución normal e independencia de los residuos y la homogeneidad de la varianza, para un 95 % de confianza. Los resultados se muestran en la tabla 1. El estudio de la cinética de adsorción nos permite estimar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio para los analitos estudiados con quitosano como adsorbente. En la figura 1 se grafica el incremento de la cantidad de analito adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_t) en función del tiempo. Como puede observarse el equilibrio se alcanzó aproximadamente a los 180 minutos de contacto para los tres compuestos evaluados.

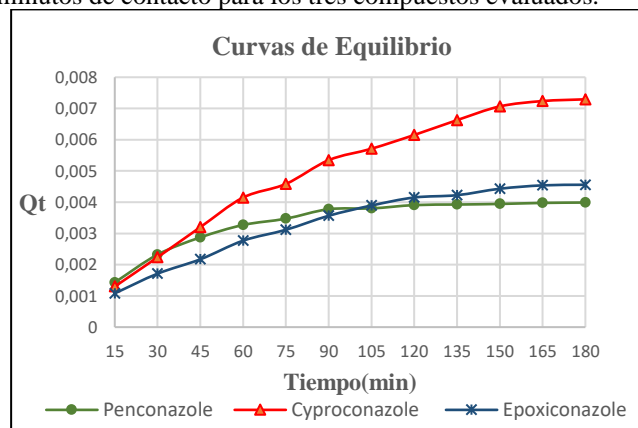


Figura 1.- Incremento de la cantidad de analito adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_t) en función del tiempo.

Tabla 1.- Valores medios e intervalos de confianza. Porcentajes de remoción de penconazole, cyproconazole y epoxiconazole en agua pura a 20 µg/l con quitosano a diferentes tiempos de contacto (n=5, α=0,05).

Pesticidas	Tiempo (min)					
	15	30	45	60	75	90
Penconazole	12,89 ± 0,09	20,90 ± 0,12	25,86 ± 0,10	29,43 ± 0,15	31,24 ± 0,13	33,98 ± 0,16
Cyproconazole	11,70 ± 0,08	20,12 ± 0,11	28,80 ± 0,13	37,33 ± 0,13	41,26 ± 0,12	48,11 ± 0,16
Epoxiconazole	9,73 ± 0,08	15,40 ± 0,10	19,55 ± 0,10	24,91 ± 0,13	28,05 ± 0,14	32,09 ± 0,14
Pesticidas	Tiempo (min)					
	105	120	135	150	165	180
Penconazole	34,21 ± 0,15	35,16 ± 0,21	35,32 ± 0,18	35,49 ± 0,20	35,79 ± 0,19	35,90 ± 0,17
Cyproconazole	51,40 ± 0,14	55,36 ± 0,12	59,64 ± 0,18	63,60 ± 0,21	65,13 ± 0,19	65,64 ± 0,19
Epoxiconazole	35,04 ± 0,14	37,35 ± 0,16	38,02 ± 0,18	39,87 ± 0,20	40,85 ± 0,20	41,02 ± 0,21

La modelización de los datos en ecuaciones de pseudo-primero y pseudo-segundo orden permitió establecer las curvas de linealización respectivas, las cuales se muestran en las figuras 2 y 3.

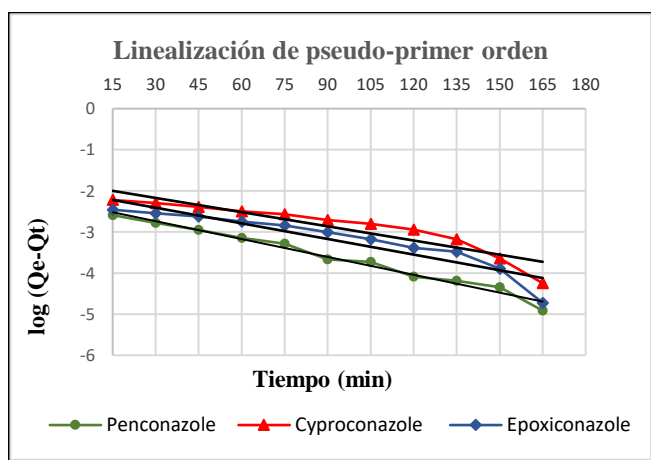


Figura 2.- Modelización de la cinética de adsorción. Pseudo-primero orden.

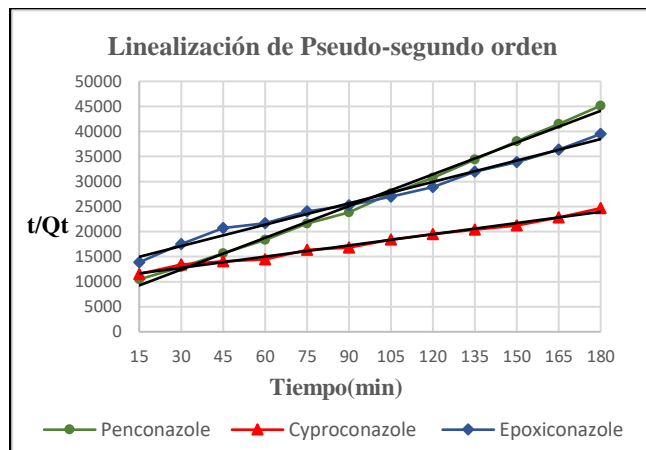


Figura 3.- Modelización de la cinética de adsorción. Pseudo-segundo orden.

A partir de las curvas de linealización se calcularon los parámetros de equilibrio característicos de cada modelo, los cuales se detallan en la tabla 2.

Tabla 2.- Constantes de velocidad y coeficientes de regresión correspondientes a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden.

Plaguicidas	Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden	
	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ (mg µg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Penconazole	0,033	0,9804	10,32	0,9959
Cyproconazole	0,026	0,8558	1,78	0,9999
Epoxiconazole	0,029	0,8652	3,75	0,9894

Los valores de los coeficientes de regresión (R²) que pueden observarse en la tabla indican claramente que el proceso se ajusta mejor a una cinética de pseudo-segundo orden para los compuestos estudiados, es decir, de carácter bimolecular (analito/adsorbente). Esto sugiere que la etapa limitante de la velocidad es la quimi-adsorción que involucra fuerzas de valencia y/o interacciones entre los electrones en las orbitales moleculares π de los anillos aromáticos del adsorbato y los electrones π del adsorbente [29,30].

Resultados similares han sido reportados por diversos autores, los cuales han evaluado el proceso de adsorción de contaminantes orgánicos con quitosano respondiendo la cinética a una ecuación de pseudo-segundo orden [29-34].

Con respecto a los valores de las constantes de velocidad de adsorción de cada analito, éstos presentan diferencias significativas, lo cual puede deberse a la naturaleza estructural y/o propiedades fisicoquímicas de los compuestos adsorbidos. La hidrofobicidad y la presencia de anillos aromáticos en la estructura molecular puede intervenir incrementando la velocidad y la capacidad de adsorción [34].

Desde un enfoque general podemos concluir que el mayor valor de constante de velocidad de adsorción expresada en mg de

adsorbente por μg^{-1} de analito x minuto^{-1} (K_2) corresponde a penconazole.

4.2 - Isotermas de adsorción

Se efectuó el análisis estadístico de los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción con diferentes cantidades de adsorbente, los cuales se presentan en la tabla 3.

Tabla 3.- Valores medios e intervalos de confianza. Porcentajes de remoción de penconazole, cyproconazole y epoxiconazole en agua pura a 20 $\mu\text{g/l}$ con quitosano a diferentes concentraciones ($n=5$, $\alpha=0,05$).

Pesticidas	Concentración de Quitosano en polvo (mg/l)					
	300	600	900	1200	1500	1800
Penconazole	8,45 ± 0,09	15,31 ± 0,10	22,22 ± 0,13	28,61 ± 0,15	32,52 ± 0,18	35,55 ± 0,19
Cyproconazole	23,08 ± 0,08	39,03 ± 0,13	48,57 ± 0,12	56,95 ± 0,14	62,98 ± 0,18	65,74 ± 0,19
Epoxiconazole	9,57 ± 0,08	17,53 ± 0,10	23,99 ± 0,14	30,35 ± 0,14	35,76 ± 0,16	41,32 ± 0,17

La modelización del equilibrio de adsorción o de la capacidad de adsorción consiste en representar por modelos matemáticos el estado de equilibrio que determinan las variables Q_e y C_e . Los modelos permiten conocer la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, en este caso la concentración de los analitos fue de 20 $\mu\text{g/l}$. Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos efectuados fueron modelizados según las ecuaciones correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir. En las figuras 5 y 6 se muestran las funciones correspondientes a dichos modelos.

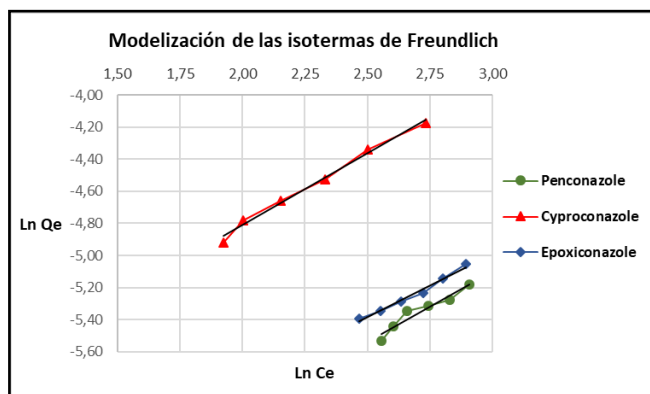


Figura 5.- Modelización de las isotermas de adsorción. Modelo de Freundlich.

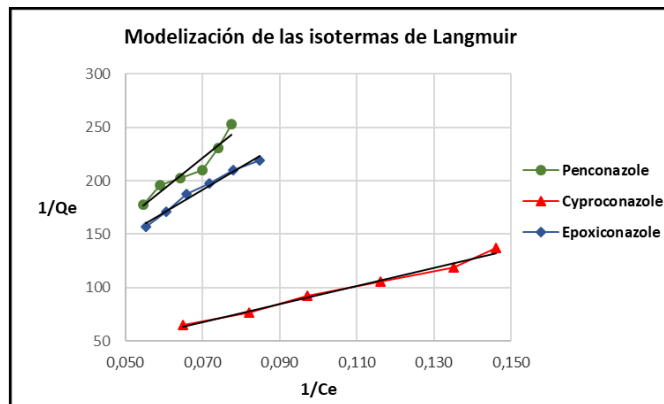


Figura 6.- Modelización de las isotermas de adsorción. Modelo de Langmuir.

Los parámetros obtenidos de las ecuaciones de modelización se pueden observar en la tabla 6.

Tabla 6.- Parámetros de las ecuaciones correspondientes a las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción con quitosano.

Plaguicidas	Langmuir			Freundlich		
	k_L ($\text{L}\mu\text{g}^{-1}$)	q_m (μgmg^{-1})	R^2	K_F ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	$1/n$	R^2
Penconazole	0,007	0,052	0,9197	$4,29 \times 10^{-4}$	0,8855	0,9240
Cyproconazole	0,010	0,119	0,9872	$1,36 \times 10^{-3}$	0,8931	0,9901
Epoxiconazole	0,020	0,023	0,9792	$6,38 \times 10^{-4}$	0,7891	0,9829

En función de los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos se pudo establecer que para los analitos estudiados el modelo de isotermas que mejor ajusta es el de Freundlich. Sin embargo, los valores de R^2 de la ecuación de Langmuir son relativamente altos.

El análisis de los parámetros obtenidos a partir de la linealización de las isotermas, según el modelo de Freundlich, indica que la capacidad adsorptiva (K_F) del quitosano es muy similar para los tres compuestos.

Respecto a la intensidad de las fuerzas de adsorción, es decir de la afinidad que existe entre cada analito y el quitosano ($1/n$) podemos concluir que el cyproconazole presenta la mayor afinidad con el adsorbente; mientras que el epoxiconazole la menor.

Resultados similares han sido reportados por algunos autores que han evaluado los modelos de isotermas de adsorción de diversos plaguicidas con quitosano, fundamentalmente existe concordancia en los tipos de modelización, pero no es factible la comparación de los parámetros de ajuste ya que se evalúan plaguicidas diferentes [30,31].

5. Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de absorción de los analitos estudiados con quitosano como adsorbente permitió estimar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de adsorción, el cual fue aproximadamente a los 180 minutos de contacto para los tres compuestos evaluados.

La modelización de los datos en ecuaciones de pseudo-primer y pseudo-segundo orden permitió establecer las curvas de linealización respectivas, los valores de los coeficientes de regresión (R^2) obtenidos indicaron claramente que el proceso se ajusta mejor a una cinética de pseudo-segundo orden para los tres compuestos, es decir, de carácter bimolecular (analito/adsorbente). Esto sugiere que la etapa limitante de la velocidad es la quimi-adsorción que involucra fuerzas de valencia y/o interacciones entre los electrones en las orbitales moleculares π de los anillos aromáticos del adsorbato y los electrones π del adsorbente.

Con respecto a los valores de las constantes de velocidad de adsorción de cada analito, éstos presentan diferencias significativas, lo cual puede deberse a la naturaleza estructural y/o propiedades fisicoquímicas de los compuestos adsorbidos. La hidrofobicidad y la presencia de anillos aromáticos en la estructura molecular pueden intervenir incrementando la velocidad y la capacidad de adsorción.

Desde un enfoque general se puede concluir que el mayor valor de constante de velocidad de adsorción expresada en $\text{mg de adsorbente por } \mu\text{g}^{-1} \text{ de analito x minuto}^{-1} (K_2)$ corresponde a penconazole.

La modelización de la capacidad de adsorción ha permitido determinar la cantidad máxima susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada, en este caso la concentración de los analitos fue de $20 \mu\text{g/l}$.

Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos efectuados fueron modelizados según las ecuaciones correspondientes a los modelos de Freundlich y Langmuir.

En función de los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos se estableció que para los analitos estudiados el modelo de isoterma que mejor ajusta es el de Freundlich. Sin embargo, los valores de R^2 de la ecuación de Langmuir son relativamente altos.

El análisis de los parámetros obtenidos a partir de la linealización de las isotermas, según el modelo de Freundlich, indica que la capacidad adsorptiva (K_F) del quitosano es similar para penconazole y epoxiconazole, en cambio para cyproconazole es significativamente menor.

Respecto a la intensidad de las fuerzas de adsorción, es decir de la afinidad que existe entre cada analito y el quitosano ($1/n$) podemos concluir que es el cyproconazole el que presenta mayor afinidad con el adsorbente y el epoxiconazole el de menor valor.

Frente a la problemática de la contaminación de los recursos hídricos y en el marco de un planteamiento integrado para lograr mantener la disponibilidad de las fuentes de agua con adecuada calidad y de acuerdo a las nuevas exigencias y

expectativas respecto a la disponibilidad del agua, control y vigilancia de cauces; se considera que el presente trabajo ha contribuido al conocimiento científico en lo que respecta a la evaluación de la remoción de los plaguicidas estudiados mediante el proceso de adsorción incorporando el quitosano como alternativa tecnológica.

Referencias

- [1] Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D. Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole, in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188 (2007) 34–42.
- [2] Hetz E., Saavedra M., Venegas A., López M. Ventanas de aplicación de plaguicidas en huertos de arándanos (*Vaccinium sp.*) de la zona de Los Ángeles, Chile. *Agricultura Técnica* 64(4)(2004) 375-387.
- [3] Sasal C., Andriulo A.E., Wilson M.G., Portela S.I. Pérdidas de Glifosato por Drenaje y Esguerramiento y Riesgo de Contaminación de Aguas. En *Aspectos Ambientales del Uso de Glifosato*. Ed. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (2010) 101-114.
- [4] Tang X., Zhu B., Katou H. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 351 – 361
- [5] Ronco A.E. Impacto de plaguicidas en ambientes acuáticos pampeanos: Integración de estudios químico ecotoxicológicos en experimentos de campo y laboratorio, con especial énfasis al caso del glifosato. En *Aspectos Ambientales del Uso de Glifosato*. Ed. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (2010) 85-94.
- [6] Andrade A., Stigter T. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management* 96 (2009) 1751–1765.
- [7] Menezes Filho A., Neves dos Santos F., Pereira, P. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC–MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. *Microchemical Journal* 96 (2010) 139-145.
- [8] Singer H., Jaus S., Hanke I., Lück A., Hollender J., Alder A. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environmental Pollution* 158 (2010) 3054-3064.
- [9] Foo K.Y., Hameed B.H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 1 – 11.
- [10] Reungoat J., Macova M., Escher B.I., Carswell S., Mueller J.F., Keller J. Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. *Water Research*, 44 (2010) 625 – 637.
- [11] Delgado L. F., Charles P., Glucina K., Morlay C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon - A review. *Science of the Total Environment*, 435-436 (2012) 509–525.
- [12] Lebrón Orellana R. Adsorción de Paraquat con Polímeros Naturales. *Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú. Universitat Politècnica de Catalunya*. (2007).
- [13] Warren L., Mc Cabe J. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. McGraw-Hill-Interamericana de México. (2007) ISBN 9789701061749.
- [14] Soni U., Bajpai J., Singh S.K., Bajpai A.K. Evaluation of chitosan-carbon based biocomposite for efficient removal of phenols from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 16 (2017) 56–63.
- [15] Gupta V.K., Gupta B., Rastogi A., Agarwal S., Nayak, A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research*, 45 (2011) 4047 – 4055.
- [16] Jusoh A., Hartini W.J.H., Ali N., Endut, A. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology*, 102 (2011) 5312 - 5318.
- [17] Tapia H.N., Cabrejos G.J., Rojas P.N., Chasquibol N.S., Yarango A.R., Torres D.F., Becerra V.E. Perlas de Quitosano con Partículas Magnéticas

- y su Aplicación en la Adsorción de Iones de Cu (II). *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, 15, N.º 1 (2012) 54-58.
- [18] Saad A.H.A., Azzam A.M., El-Wakeel S.T., Mostafa B.B., El-latif M.B.A. Removal of toxic metal ions from wastewater using ZnO@Chitosan coreshell nanocomposite. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 9 (2018) 67–75.
- [19] Hosseinzadeh H., Ramin S. Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113 (2018) 859–868.
- [20] Naseeruteen F., Hamid N.S.A., Mohd Suah F.B., Wan Ngah W.S., Mehamod F.S. Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107 (2018) 1270–1277.
- [21] Shankar A., Kongot M., Kumar Saini V., Kumar, A. Removal of pentachlorophenol pesticide from aqueous solutions using modified chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*. Article in press. (2018).
- [22] Lárez Velásquez C. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*, 1(2) (2006) 15-21.
- [23] Mármol Z., Paéz G., Rincón M., Araujo K., Aiello C., Chandler C., Gutiérrez E. Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Revista Tecnocientífica URU (Universidad Rafael Urdaneta)*, N° 1 (2011) 53-58.
- [24] Dhaouadi A., Monser L., Adhoum N. Removal of rotenone insecticide by adsorption onto chemically modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 692 – 699.
- [25] Lu L.C., Wang C.I., Sye W.F. Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution. *Carbohydrate Polymers*, 83 (2011) 1984-1989.
- [26] Agostini de Moraes M., Sgarbi Cocenza D., da Cruz Vasconcellos F., Fernandes Fraceto L., Masumi Beppu, M. Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. *Journal of Environmental Management*, 131 (2013) 222-227.
- [27] El Harmoudi H., El Gaini L., Daoudi E., Rhazi M., Boughaleb Y., El Mhammedi M.A., Migalska-Zalas A., Bakasse, M. Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. *Optical Materials*, 36 (2014) 1471-1477.
- [28] Medina M.B, Munitz M.S., Resnik S.L. Validation and expanded uncertainty determination of pesticides in water; and their survey on paddy rice irrigation water from Argentina. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 55(11) (2020) 983-989.
- [29] Kaur R., Goyal D., Agnihotri S. Chitosan/PVA silver nanocomposite for butachlor removal: Fabrication, characterization, adsorption mechanism and isotherms. *Carbohydrate Polymers*, 262 (2021) 117906.
- [30] Moustafa M., Abu-Saied M.A., Taha T., Elnouby M., El-shafeey M., Alshehri A.G., Alamri S., Shati A., Alrumman S., Alghamdii H., Al-Khatani M. Chitosan functionalized AgNPs for efficient removal of Imidacloprid pesticide through a pressure-free design. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168 (2021) 116–123.
- [31] Borja-Urzola A., García-Gómez R., Bernal-González M., Durán-Domínguez-de-Bazúa M. Chitosan-calcite from shrimp residues: A low-cost adsorbent for three triazines removal from aqueous media. *Materials Today Communications*, 26 (2021) 102131.
- [32] Keshvardoostchokami M., Majidi M., Zamani A., Liu B. Adsorption of phenol on environmentally friendly Fe₃O₄/chitosan/zeolitic imidazolate framework-8 nanocomposite: Optimization by experimental design methodology. *Journal of Molecular Liquids*, 323 (2021) 115064.
- [33] Solano R.A., De León L.D., De Ávila G., Herrera A.P. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorption from aqueous solution using chitosan beads modified with thiourea, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles. *Environmental Technology & Innovation*, 21(2021) 101378.
- [34] Shankar A., Kongot M., Kumar Saini V., Kumar A. Removal of pentachlorophenol pesticide from aqueous solutions using modified chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 1821–1830.