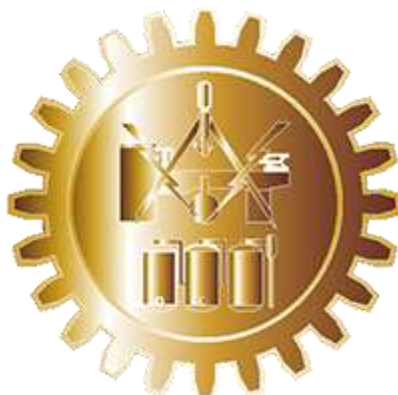

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO (TecNM)
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AGUASCALIENTES



TESIS

**“APLICACIÓN DE LA SIMULACIÓN MONTE CARLO EN EL ESTUDIO DE LA
ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN SISTEMA MONOCOMPONENTE
UTILIZANDO NTC OXIDADO Y ENTRECruzADO CON QUITOSANO (NOX/Q)”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

PRESENTA

M.C. ALFREDO DE JESÚS GONZÁLEZ

ASESORA: DRA. NORMA AUREA RANGEL VÁZQUEZ
CO-ASESOR: DR. RIGOBERTO TOVAR GÓMEZ

AGUASCALIENTES, AGS., MARZO 2025





Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., 06/marzo/2025

No. De Oficio: 0087/2025

Asunto: **Autorización de Tesis de Grado Para su Impresión**

M.C. ALFREDO DE JESUS GONZALEZ
PRESENTE

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado para Examen de Grado de Doctorado, hacemos **CONSTAR** que, habiendo revisado el Trabajo de Tesis desarrollado por Usted, bajo el título: **"APLICACIÓN DE LA SIMULACIÓN MONTE CARLO EN EL ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN SISTEMA MONOCOMPONENTE UTILIZANDO NTC OXIDADO Y ENTRECRUZADO CON QUITOSANO (NOX/Q)"** hemos dictaminado que éste es de aceptarse, por lo que se autoriza su impresión.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®

PRESIDENTE

NORMA AUREA RANGEL VÁZQUEZ

DRA. NORMA AUREA RANGEL VÁZQUEZ

SECRETARIO

R. T. B.

DR. RIGOBERTO TOVAR GÓMEZ

VOCAL

[Firma]

DRA. PAOLA SARAHI DE VELASCO MALDONADO

VOCAL

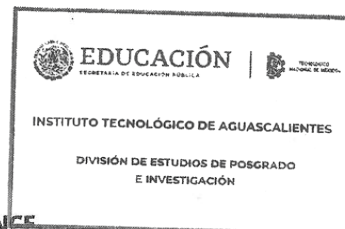
[Firma]

DR. JOSÉ ENRIQUE JAIME LEAL

VOCAL

[Firma]

DR. HERSON ANTONIO GONZÁLEZ PONCE



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801. Fracc. Bona Gens

C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127

e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx

tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx





AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Alfredo de Jesús González, mayor de edad, con domicilio ubicado en Atlacomulco, Estado de México, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada **APLICACIÓN DE LA SIMULACIÓN MONTE CARLO EN EL ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN SISTEMA MONOCOMPONENTE UTILIZANDO NTC OXIDADO Y ENTRECruzado CON QUITOSANO (NOX/Q)** quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes el cual se registrará por las cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, de la tesis denominada **APLICACIÓN DE LA SIMULACIÓN MONTE CARLO EN EL ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN SISTEMA MONOCOMPONENTE UTILIZANDO NTC OXIDADO Y ENTRECruzado CON QUITOSANO (NOX/Q)**, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (www.repositorionacionalcti.mx/).

SEGUNDA – OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** autoriza al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, a través del Repositorio Institucional del TecNM y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA – TERRITORIO: Los derechos aquí autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Por lo tanto, **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.





Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

SEXTA – DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA – AUTORÍA: EL AUTOR Y/O TITULAR, declara y ratifica que el material objeto de la presente fue realizada por él o por ella sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Aguascalientes, Aguascalientes, a 3 días del mes de marzo de 2025.

Autor de la Tesis
Alfredo de Jesús González

Nombre y firma

Director de Tesis
Norma Aurea Rangel Vázquez

Nombre y firma

ccp. Archivo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801. Fracc. Bona Gens
C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx
tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., **12/marzo/2025**
Asunto: Oficio de originalidad

CLAUSTRO DOCTORAL
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
PRESENTE

El director de tesis de el/la DE JESUS GONZALEZ ALFREDO estudiante del Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con número de control R21153081 hace constar que, después de haber realizado la revisión del informe de originalidad generado con la herramienta Turnitin, el trabajo "APLICACIÓN DE LA SIMULACIÓN MONTE CARLO EN EL ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN SISTEMA MONOCOMPONENTE UTILIZANDO NTC OXIDADO Y ENTRECruzADO CON QUITOSANO (NOX/Q)" es original conforme a los criterios establecidos. El porcentaje de similaridad es de 10 % y se adjunta resumen del reporte.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®


DRA. NORMA AUREA RANGEL VÁZQUEZ
DIRECTOR DE TESIS

Vo.Bo.


DR. J. ASCENCIÓN GUERRERO VIRAMONTES
COORDINADOR DEL DOCTORADO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

ccp. Archivo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801. Fracc. Bona Gens
C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx
tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx





AGRADECIMIENTOS.

Agradezco al TecNM / Instituto Tecnológico de Aguascalientes y al CONACYT a través del apoyo 786573 por todo el soporte institucional brindado para la realización y conclusión de este proyecto doctoral.



ÍNDICE

	Página
Capítulo 1. Introducción.	1
1.1 Antecedentes.	1
1.2 Planteamiento del problema.	2
1.3 Justificación.	3
1.4 Objetivos.	3
1.4.1 Objetivo general.	3
1.4.2 Objetivos específicos.	3
1.5 Hipótesis.	4
Capítulo 2. Marco teórico.	5
2.1 Contaminación del agua.	5
2.2 Pesticidas.	5
2.3 Herbicidas.	5
2.3.1 Atrazina.	6
2.3.2 Diuron.	7
2.3.3 Glifosato.	7
2.4 Adsorción.	8
2.4.1 Tipos de adsorción.	9
2.5 Polímeros.	9
2.5.1 Polímeros naturales.	9
2.5.1.1 Quitosano.	9
2.6 Nanomateriales.	10
2.6.1 Nanotubo de carbono de pared simple (NTCS).	11
2.6.2 Funcionalización del NTCS.	11
2.7 Compuesto NTC oxidado/quitosano (Nox/Q).	12
2.8 Química computacional.	12
2.8.1 Mecánica molecular.	13
2.8.2 Mecánica cuántica.	14
2.8.2.1 Método PM3.	15
2.8.3 Simulación Monte Carlo (MC).	16
2.9 Propiedades termodinámicas.	17

2.9.1 Energía libre de Gibbs (ΔG°).	17
2.9.2 Entalpía (ΔH°).	18
2.9.3 Entropía (ΔS°).	18
2.9.4 Momento dipolar (μ).	19
2.10 Propiedades estructurales.	19
2.10.1 Geometría de optimización.	19
2.10.2 Propiedades QSAR.	22
2.10.2.1 Coeficiente de reparto ($\log P$).	22
2.10.2.2 Área superficial.	23
2.10.3 Análisis vibracional FTIR.	23
2.10.4 Mapa de distribución electrónica (MESP).	24
Capítulo 3. Metodología.	25
3.1 Optimización de la geometría molecular.	25
3.2 Propiedades termodinámicas.	25
3.3 Determinación del radio molecular.	26
3.4 Efecto del pH.	26
3.5 Análisis vibracional FTIR.	27
3.6 Mapa de distribución electrónica (MESP).	27
Capítulo 4. Resultados y discusiones.	28
4.1 Materiales adsorbentes y pesticidas.	28
4.1.1 Oxidación del NTCS (Nox).	28
4.1.2 Compuesto Nox/quitosano (Nox/Q).	30
4.1.3 Pesticidas.	32
4.2 Adsorción de pesticidas en sistema monocomponente.	35
4.2.1 Adsorción de la atrazina.	37
4.2.1.1 Análisis vibracional FTIR.	37
4.2.2 Adsorción del diuron.	39
4.2.2.1 Análisis vibracional FTIR.	40
4.2.3 Adsorción del glifosato.	40
4.2.3.1 Análisis vibracional FTIR.	41
4.3 Efecto del pH en el Nox/Q y pesticidas a 298.15 K.	42
4.3.1 Propiedades QSAR.	43
4.3.2 Adsorción de pesticidas en sistema monocomponente.	44

4.3.2.1 Propiedades termodinámicas.	44
4.3.2.2 Adsorción de la atrazina.	46
4.3.2.3 Adsorción del diuron.	46
4.3.2.4 Adsorción del glifosato.	48
Capítulo 5. Conclusiones.	50
Capítulo 6. Referencias.	52
Capítulo 7. Anexos.	60

ÍNDICE DE FIGURAS.

	Página
Figura 2.1. Estructura molecular del pesticida atrazina con carga neutra.	6
Figura 2.2. Estructura molecular del pesticida diuron con carga neutra.	7
Figura 2.3. Estructura molecular del pesticida glifosato con carga neutra.	8
Figura 2.4. Estructura molecular del polímero quitosano con carga neutra.	10
Figura 2.5. Estructura molecular del NTCS.	11
Figura 2.6. Ejemplo del dibujo de los elementos y enlaces del glifosato.	20
Figura 3.1. Ventanas para ingresar los parámetros de la optimización geométrica.	25
Figura 4.1. Estructura molecular del Nox a 298.15 K.	29
Figura 4.2. MESP del NTCS-ion nitronio a 298.15 K.	29
Figura 4.3. MESP del Nox/Q a 298.15 K.	31
Figura 4.4. MESP de la adsorción Nox/Q-atrazina: a) 291.15 K, b) 298.15 K, c) 303.15 K y d) interacción.	38
Figura 4.5. MESP de la adsorción Nox/Q-diuron: a) 291.15 K, b) 298.15 K c) 303.15 K y d) interacción.	39
Figura 4.6. MESP de la adsorción Nox/Q-glifosato: a) 291.15 K, b) 298.15 K, c) 303.15 K y d) interacción.	41
Figura 4.7. Estructura molecular a pH 4: a) atrazina, b) diuron, c) glifosato y d) Nox/Q.	42
Figura 4.8. Estructura molecular a pH 7 y 9: a) atrazina, b) diuron, c) glifosato y d) Nox/Q.	43
Figura 4.9. MESP del Nox/Q-atrazina: a) pH 4 y b) pH 7 y 9.	47
Figura 4.10. MESP del Nox/Q-diuron: a) pH 4 y b) pH 7 y 9.	48
Figura 4.11. MESP del Nox/Q-glifosato: a) pH 4 y b) pH 7 y 9.	49

ÍNDICE DE TABLAS.

	Página
Tabla 2.1. Matriz Z del pesticida glifosato.	21
Tabla 3.1. PKa y estructuras predominantes de los pesticidas.	26
Tabla 4.1. Propiedades de los adsorbentes individuales.	28
Tabla 4.2. FTIR del Nox a 298.15 K.	30
Tabla 4.3. FTIR del Nox/Q a 298.15 K.	31
Tabla 4.4. Propiedades termodinámicas y QSAR de los pesticidas a 298.15 K.	33
Tabla 4.5. FTIR de la atrazina a 298.15 K.	33
Tabla 4.6. FTIR del diuron a 298.15 K.	34
Tabla 4.7. FTIR del glifosato a 298.15 K.	34
Tabla 4.8. Propiedades termodinámicas de la adsorción a diferentes temperaturas.	35
Tabla 4.9. ASA ^{Pesticida} a diferentes temperaturas.	36
Tabla 4.10. Propiedades QSAR de la adsorción a diferentes temperaturas.	36
Tabla 4.11. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-atrazina.	38
Tabla 4.12. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-diuron.	40
Tabla 4.13. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-glifosato.	42
Tabla 4.14. Propiedades QSAR a diferentes valores de pH.	43
Tabla 4.15. Propiedades termodinámicas a diferentes valores de pH.	44
Tabla 4.16. ASA ^{Pesticida} a diferentes valores de pH.	45
Tabla 4.17. Propiedades QSAR de la adsorción a diferentes valores de pH.	45
Tabla 4.18. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-atrazina.	47
Tabla 4.19. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-diuron.	48
Tabla 4.20. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-glifosato.	49
Tabla A 6.1. FTIR del Nox/Q-atrazina a diferentes temperaturas.	60
Tabla A 6.2. FTIR del Nox/Q-diuron a diferentes temperaturas.	61
Tabla A 6.3. FTIR del Nox/Q-glifosato a diferentes temperaturas.	63
Tabla A 6.4. FTIR del Nox/Q-atrazina a diferentes valores de pH.	65
Tabla A 6.5. FTIR del Nox/Q-diuron a diferentes valores de pH.	66
Tabla A 6.6. FTIR del Nox/Q-glifosato a diferentes valores de pH	67

RESUMEN.

La aplicación de pesticidas (atrazina, diuron y glifosato) ha ido en aumento en los últimos años debido a su efectividad en malezas herbáceas en suelos agrícolas, sin embargo, trae consigo un problema ambiental que debe ser considerado como prioridad, es decir, la contaminación en cuerpos de agua. El contacto de seres vivos con el agua contaminada conlleva a reducir negativamente la flora y fauna muy importante para muchos ecosistemas y, por lo tanto, es necesario disminuir sus concentraciones con el proceso de adsorción implementando adsorbentes de elevada área superficial y de grupos funcionales específicos.

La implementación de métodos computacionales en la adsorción de la atrazina, diuron y glifosato en el compuesto nanotubo de carbono oxidado y quitosano (Nox/Q) permitieron, en primer lugar, estudiar termodinámicamente el comportamiento y la relación con las propiedades QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship), y, en segundo lugar, determinar el mecanismo de adsorción a diferentes temperaturas en condiciones iónicas y no iónicas. Por otra parte, el cambio del número de onda de los grupos funcionales participantes en la adsorción también fue estudiado en todas las condiciones de operación.

La energía libre de Gibbs (ΔG°) fue la propiedad termodinámica que permitió definir si la adsorción estuvo influenciada por el tamaño molecular, el grado de hidrofobicidad y las cargas. Por otro lado, las propiedades QSAR no son capaces de establecer qué pesticidas tuvieron mayor adsorción, sin embargo, su potencial incrementó cuando se relacionaron con ΔG° . La entalpía (ΔH°) definió la capacidad de adsorción cuando esta propiedad fue positiva o negativa con el efecto de la temperatura y ΔS° indicó un cambio en la estructura molecular del Nox/Q.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN.

1.1 Antecedentes

La química computacional permite calcular propiedades fisicoquímicas de diversas moléculas y su comportamiento en distintas condiciones ambientales. Los cálculos tienen origen en la teoría de la mecánica molecular y cuántica lo que permite estudiar polímeros naturales y sintéticos, compuestos, materiales a base de carbono y contaminantes del agua como los pesticidas. Por ejemplo, Chi y Chang [1] estudiaron la interacción de pesticidas organofosforados con diferentes enzimas utilizando mecánica molecular y cuántica donde los oxígenos fueron los responsables de formar enlaces de hidrógeno; Villaverde *et al.* [2] y Toropova *et al.* [3], mediante la simulación Monte Carlo, calcularon las propiedades QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship) de pesticidas organofosforados y evaluaron sus riesgos en el medio ambiente donde se obtuvo una validación aceptable respecto a los experimentales.

Por otra parte, los polímeros y nanotubos de carbono (NTC) también fueron estudiados por métodos de química computacional. El quitosano fue estudiado por Siahaan *et al.* [4] para la modificación estructural con grupos hidrofílicos ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) e incrementar la solubilidad en agua; este estudio fue llevado a cabo con el método AB initio en donde la ΔG° (que define la espontaneidad y estabilidad de los procesos) fue el parámetro principal para definir la estructura adecuada y la más estable termodinámicamente. Por otro lado, el NTCS (nanotubo de carbono simple) fue estudiado por dos métodos (AB initio y Monte Carlo) para observar la estructura considerando diferentes rutas de síntesis, tales como catálisis, temperatura y tiempo de reacción; el diámetro fue el principal cambio en la estructura en todas las rutas [5].

Hasta ahora se ha indagado que es posible estudiar a los pesticidas, al quitosano y el NTC sin interacción alguna. Sin embargo, el vínculo entre sí de estas moléculas es importante estudiarlos. Badorrek *et al.* [6] estudiaron la interacción del NTC con lignina utilizando DFT (Teoría Funcional de Densidad) y se encontró que la atracción fue no covalente (π - π y CH- π), influenciada por la geometría y la energía.

En casos más particulares, la adsorción del pesticida diazinon (organofosforado) en NTC utilizando simulación Monte Carlo indicó que el pesticida se incrustó en la pared superficial del nanotubo (Fu *et al.* [7]). La adsorción de pesticidas (glifosato, diuron y atrazina) sobre NTC utilizando método híbrido (AMBER/PM3 y Monte Carlo) determinó que el proceso de adsorción fue espontáneo, endotérmico, se llevó por enlaces de hidrógeno e interacciones π - π (De Jesús-González [8]). El hidrogel de quitosano ha sido estudiado en procesos de adsorción de pesticidas al modificar su estructura con calcio y alginato donde se utilizó la mecánica molecular para analizar las interacciones intermoleculares en el proceso de adsorción; las interacciones fueron por fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno y apilamiento π - π (Yáñez *et al.* [9]).

Finalmente, en situaciones donde se busca mejorar las propiedades del quitosano y el NTC, se analizó computacionalmente el compuesto NTC/quitosano (NTC/Q) para observar sus interacciones y se encontró que las distancias de enlace estuvieron entre 5 y 6 Å participando el nitrógeno y oxígeno respectivamente (Azimov *et al.* [10]).

1.2 Planteamiento del problema

El incremento de la aplicación de pesticidas (glifosato, atrazina y diuron) en suelos agrícolas ha provocado un grave problema ambiental porque están presentes en cuerpos de agua conducidos por la lixiviación y precipitación pluvial. Esto provoca que los pesticidas se acumulen y puedan ser ingeridos por los seres vivos causando daños en el sistema nervioso y pérdida de la biodiversidad. Por otra parte, adsorbentes de elevada área superficial, como el nanotubo de carbono y el quitosano, presentan desventajas que impiden su aplicación para remover pesticidas debido a sus propiedades fisicoquímicas, como el grado de hidrofobicidad y la estabilidad mecánica respectivamente. Es decir, el nanotubo no tiene una buena dispersión en el agua y que provoca una menor interacción hacia los pesticidas con grupos reactivos (OH y NH), mientras en el quitosano fácilmente pierde su estabilidad mecánica ya que se disuelve en agua. Finalmente, la evaluación experimental del compuesto Nox/Q para remover al glifosato, diuron y atrazina conlleva a trabajar con equipos especializados y que no están disponibles o son muy costosos.

1.3 Justificación

Es importante disminuir total o parcialmente las concentraciones de los pesticidas de cuerpos de agua a través de la adsorción utilizando materiales con elevada área superficial, grupos funcionales específicos y buena estabilidad mecánica. Tal es el caso del compuesto Nox/Q que mejora las propiedades individuales como el aumento del área superficial que conlleva a incrementar la capacidad de adsorción, las propiedades mecánicas mejoran debido a que el compuesto mantiene su estructura a diferentes condiciones de operación (pH y temperatura) facilitando la recuperación o regeneración y está diseñado para pesticidas hidrofílicos e hidrofóbicos debido a la presencia de las aminas primarias, carboxílicos, fenoles, alcoholes y anillos bencénicos en la estructura molecular.

Finalmente, la química computacional permite determinar si un proceso de adsorción es probable o no mediante la obtención de propiedades termodinámicas, QSAR, FTIR, distribución electrónica, Uv-vis, RMN, dinámica molecular, orbitales moleculares HOMO/LUMO y simulación de Monte Carlo. En este sentido, la adsorción del glifosato, diuron y la atrazina sobre el compuesto Nox/Q es un área de gran oportunidad ya que aún no se han reportado resultados experimentales ni computacionales.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Estudiar la adsorción en sistema monocomponente del glifosato, atrazina y diuron en Nox/Q con métodos de química computacional y analizar el efecto de la temperatura mediante la simulación Monte Carlo.

1.4.2 Objetivos específicos

- ❖ Obtener las propiedades termodinámicas, QSAR, el espectro FTIR y el mecanismo de oxidación del NTCS mediante el mapa de la distribución electrónica.
- ❖ Calcular las propiedades termodinámicas, QSAR, el espectro FTIR y el mecanismo de interacción del Nox/Q a partir del mapa de distribución electrónica.

-
-
- ❖ Determinar las propiedades termodinámicas, QSAR y el espectro FTIR de los pesticidas.
 - ❖ Determinar las propiedades termodinámicas, QSAR, el espectro FTIR e identificar los grupos funcionales participantes en la adsorción en condiciones no iónicas.
 - ❖ Estudiar el efecto del pH a temperatura constante para observar la influencia de las propiedades termodinámicas y QSAR en la adsorción.
 - ❖ Relacionar las propiedades termodinámicas y QSAR de los distintos sistemas de adsorción para identificar el pesticida con mayor adsorción.

1.5 Hipótesis

La adsorción de los pesticidas sobre el Nox/Q está influenciada por el tamaño molecular, grado de hidrofobicidad y distribución de cargas en condiciones iónicas y no iónicas.

CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO.

2.1 Contaminación del agua

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida en donde, los seres humanos requieren de su disponibilidad para las actividades domésticas, agrícolas e industriales. Actualmente, el crecimiento poblacional ha incrementado la necesidad de producir más alimentos y energía, generando un incremento en la demanda de agua. Esto ha producido un mayor grado de contaminación en las aguas de los cuerpos superficiales y subterráneos debido a las descargas sin tratamiento previo de aguas municipales, industriales, agrícolas y ganaderas.

2.2 Pesticidas

Los pesticidas son compuestos químicos o biológicos que se utilizan para prevenir, eliminar y controlar cualquier organismo vivo considerado como plaga. Estos compuestos se han utilizado desde el siglo XX como arma química en donde no solo la flora y fauna fue afectada, sino también los seres humanos provocando daños irreversibles. Sin embargo, el uso de pesticidas durante el almacenamiento y transporte de alimentos representa un beneficio porque permite que los alimentos se produzcan sin algún tipo de plaga [11]. Debido a la diversidad de plagas presentes, los pesticidas se clasifican de acuerdo con:

- a) El origen (orgánicos, inorgánicos y biológicos),
- b) Función (repelentes, atrayentes, fumigantes, crecimiento, etc.,) y,
- c) El tipo de plaga a combatir (fungicidas, insecticidas, larvacidas, termicidas, rodenticidas y herbicidas) [11].

2.3 Herbicidas

Los herbicidas son plaguicidas que están destinados a controlar y/o eliminar malezas herbáceas en la agricultura con el fin de incrementar el rendimiento y mejorar la apariencia física de las cosechas. Estos tienen un grupo funcional predominante en su estructura molecular donde resaltan las piridinas, organoclorados, triazinas, fenilueras y organofosforados [12].

Por ejemplo, en la atrazina, diuron y glifosato se encuentran estos grupos funcionales y llegan a los cuerpos de agua a través de la lixiviación, la corriente pluvial, el exceso en la dosis de aplicación y el vertido directo.

2.3.1 Atrazina

Es un pesticida denominado como 2-cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-1,3,5-triazina, presenta una estructura molecular con carga neutra (ver figura 2.1), sin embargo, cuando se disuelve en agua a un pH mayor que su pKa (1.6), la estructura predominante es aniónica, debido a que la atrazina cede hidrógenos de la amina secundaria hacia el medio acuoso y genera cargas negativas en el nitrógeno.

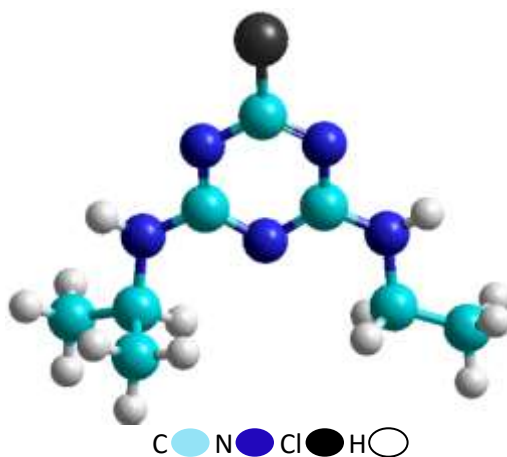


Figura 2.1. Estructura molecular del pesticida atrazina con carga neutra [8].

Es utilizado en la agricultura para controlar malezas que interfieren en la productividad del cultivo, especialmente en la siembra de maíz y sorgo. Es considerado uno de los pesticidas que más producción tiene a nivel mundial y que no solo contamina al suelo, sino también a superficies de agua debido a su tiempo de vida entre 41 y 231 días. Diversos estudios también indican que han sido identificados restos de atrazina en el agua potable en donde la ingestión o el contacto con este contaminante puede inhibir el crecimiento microbiano (muy importante en procesos biológicos), produce cambios hormonales y cáncer en roedores, interrumpe la función del hipotálamo y el sistema hepático en los seres humanos [13-15].

2.3.2 Diuron

El diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea) tiene un pKa de 13.5, su estructura molecular predominante es con carga neutra cuando el pH de la solución está por debajo de su pKa (ver figura 2.2). Es utilizado para mitigar y/o eliminar totalmente el crecimiento de malezas de hoja ancha y herbáceas; la manera que actúa es interfiriendo en el proceso de fotosíntesis. Persiste en el suelo alrededor de 100 días y en aguas durante dos semanas, es decir, el diuron se puede encontrar en suelos, aguas subterráneas y superficiales donde si se ingieren provoca carcinomas en la vejiga, riñón y en las glándulas mamarias [16-17].

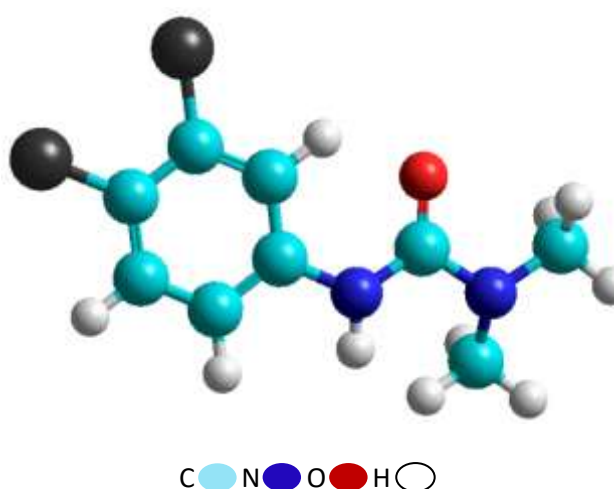


Figura 2.2. Estructura molecular del pesticida diuron con carga neutra [8].

2.3.3 Glifosato

El glifosato (N-fosfonometilglicina) es el herbicida de mayor producción a nivel mundial y de los que más controversia ha generado en la sociedad (ver figura 2.3). Este pesticida presenta diferentes cargas en función del pH siendo considerada una molécula anfótera en donde, (a) cuando el $\text{pH} < 2$ (carga +1), (b) de $2 < \text{pH} < 2.6$ (carga 0), (c) de $2.6 < \text{pH} < 5.6$ (carga -1), (d) entre $5.6 < \text{pH} < 10.6$ (carga -2) y finalmente, (e) cuando el $\text{pH} > 10.6$ (carga -3) [18]. La capacidad del glifosato para mitigar plantas de suelo y acuáticas es excelente. A pesar de esto, la OMS (Organización Mundial de la Salud) lo ha clasificado como potencialmente cancerígeno atribuido a la lenta degradación del enlace C-P, el cual provoca toxicidad crónica y aguda [19].

En las plantas provoca daños en las células e inhibe la fotosíntesis ya que presenta una vida media entre 2 y 91 días; en los humanos causa cáncer, Parkinson, Alzheimer, enfermedades respiratorias y dermatológicas; y en los animales la infertilidad y malformaciones [20].

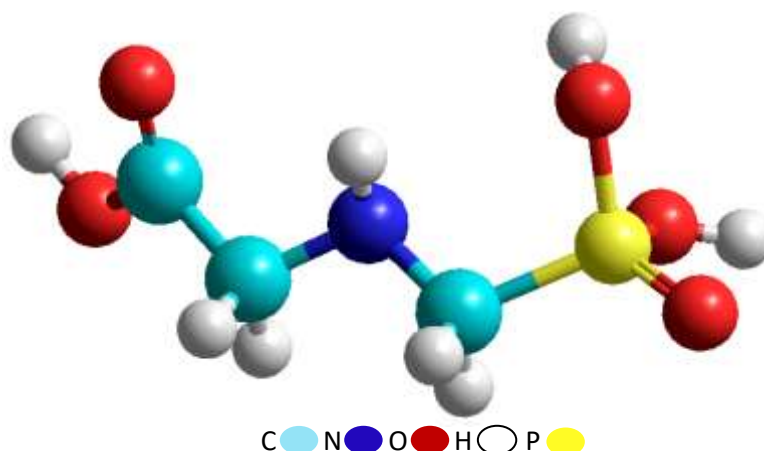


Figura 2.3. Estructura molecular del pesticida glifosato con carga neutra [8].

2.4 Adsorción

En la actualidad existen diversos métodos para eliminar distintos contaminantes del agua como la coagulación, precipitación, oxidación avanzada y procesos de adsorción [21]. La adsorción es un proceso que implica la presencia de dos moléculas: el adsorbato y el adsorbente. En términos de remediación ambiental, el primero es el contaminante que se desea remover y el segundo el material que se utiliza para eliminar el contaminante. La adsorción tiene diversas ventajas entre las que destaca que no genera contaminantes secundarios, la recuperación del contaminante es más sencillo y los adsorbentes son selectivos por lo que ha tomado gran relevancia en el tratamiento de aguas residuales.

En los procesos de adsorción, los materiales adsorbentes deben ser porosos, de elevada área superficial, que contengan sitios activos disponibles en la superficie (grupos funcionales polares y no polares) para remover distintos pesticidas y buena capacidad de regeneración. Sin embargo, no existe un adsorbente con excelentes propiedades fisicoquímicas por lo que es necesario combinar dos o más adsorbentes para mejorar las propiedades fisicoquímicas individuales. Por ejemplo, el nanotubo de carbono y el polímero quitosano son adsorbentes con propiedades fisicoquímicas distintas que, al entrecruzarse, se incrementan las propiedades y permite su utilización en el tratamiento de aguas residuales.

2.4.1 Tipos de adsorción

El mecanismo de adsorción es a través de la pared superficial del adsorbente donde el adsorbato se adhiere mediante fuerzas intermoleculares o intramoleculares, es decir, puede ser una interacción por fisisorción y/o quimisorción. Esto depende de la energía que se obtiene del proceso de adsorción utilizando la energía libre de Gibbs (ΔG°) y la entalpía (ΔH°), es decir, si se utiliza ΔH° la fisisorción se encontrará entre 2.1 a 20.9 KJ/mol y la quimisorción de 80 a 200 KJ/mol, mediante ΔG° la fisisorción será de 0 a -20 KJ/mol y la quimisorción estará en el rango de -80 a -400 KJ/mol [22-23]. Es de vital importancia resaltar que el mecanismo de adsorción es estudiado en diversos adsorbentes que van desde polímeros de elevada masa molecular hasta estructuras de carbono con hibridación sp^2 y, que en cada caso ΔG° y ΔH° , cambian totalmente.

2.5 Polímeros

Los polímeros o macromoléculas son materiales de elevada masa molecular y están constituidos repetitivamente por monómeros, es decir, moléculas de baja masa molecular que por tratamientos químicos se unen entre sí mediante enlaces covalentes para formar macromoléculas [24]. Los polímeros se han estudiado como alternativa para el tratamiento de aguas residuales ya que tienen elevada área superficial y que pueden ser modificados para mejorar la selectividad de los contaminantes [25].

2.5.1 Polímeros naturales

Los polímeros naturales son materiales que provienen del medio ambiente en los que destaca la madera, algodón, proteínas y carbohidratos. Están compuestos estructuralmente de carbono, hidrogeno y oxígeno lo que favorece su reactividad y biocompatibilidad con moléculas orgánicas. Su aplicación en distintas áreas de las ingenierías se ha incrementado ya que son renovables y los residuos tóxicos son nulos [26].

2.5.1.1 Quitosano

Es un polímero que posee una larga estructura molecular parecida a la celulosa (poli-B-(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucosa).

Es sintetizado a partir de la quitina (polímero abundante por detrás de la celulosa). La estructura molecular del quitosano está compuesta por unidades β -D-glucosamina (desacetilada) y N-acetil-D-glucosamina (acetilada), es decir, unidades con aminas primarias y secundarias respectivamente (ver figura 2.4).

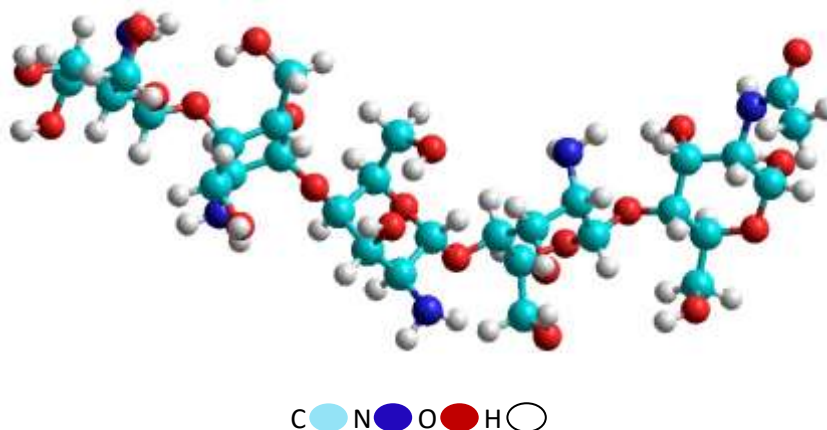


Figura 2.4. Estructura molecular del polímero quitosano con carga neutra.

La estructura con carga neutra predomina a un pH mayor que el pKa (6.6) y cuando el pH es menor que el pKa la estructura predominante tiene una carga positiva en las aminas primarias [27]. Dentro de las principales características del quitosano se encuentran, la extraordinaria biocompatibilidad, su nula toxicidad y es biodegradable; debido a estas propiedades, el quitosano tiene aplicaciones en diferentes áreas como la medicina, en la industria alimenticia y en procesos de adsorción.

Cabe mencionar que el quitosano ha sido utilizado para remover metales pesados, componentes farmacéuticos, colorantes y pesticidas. Se ha modificado su estructura química para obtener mejores propiedades físicas y químicas gracias a la presencia de grupos hidroxilos que conlleva a un alto grado de reactividad. Sus características permiten formar un compuesto Nox/quitosano y de esta forma aumentar los sitios activos para la adsorción [28-29].

2.6 Nanomateriales

Los nanomateriales son aquellos materiales que tienen una dimensión menor que 100 nm (nanómetros) y su aplicación en diversas áreas ha incrementado debido a sus propiedades fisicoquímicas que dependen del tamaño, composición y morfología (forma de esferas, varillas, hilos, agujas, cubos, octaedros y tubos [30]).

Estos materiales están clasificados en inorgánicos (Ag, Au, Al, Cu, Fe y óxidos metálicos), orgánicos (dendrimeros, liposomas y micelas), compuestos (cualquier mezcla de nanomateriales) y de carbono (fullerenos, fibras de carbón, carbón activado, grafeno y nanotubos de carbono) [31]. El NTC se ha sintetizado para aplicaciones en almacenamiento de información, sensores de gas y en procesos de adsorción.

2.6.1 Nanotubo de carbono de pared simple (NTCS)

El NTCS es un nanomaterial compuesto principalmente por átomos de carbono unidos hexagonalmente por hibridación sp^2 y su estructura parte de una lámina de grafeno que al ser enrollado toma forma tubular dando lugar al NTC (ver figura 2.5). La manera de manipular la lámina genera diferentes estructuras (armchair, zigzag y chiral) proporcionando diferentes propiedades para su posible aplicación en campos de la física y química [32].

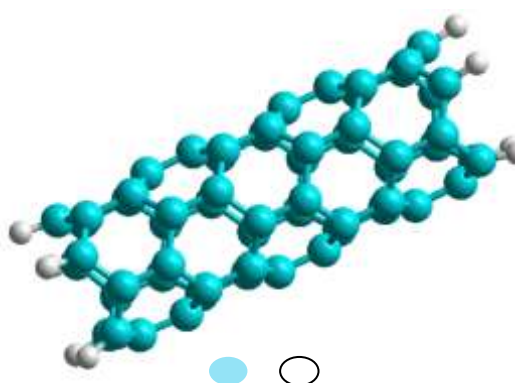


Figura 2.5. Estructura molecular del NTCS [8].

2.6.2 Funcionalización del NTCS

La funcionalización y oxidación química del NTCs se ha utilizado para remover impurezas presentes después de su síntesis y también permite que diversos grupos funcionales ($C=O$, $COOH$ y OH) cambien las propiedades fisicoquímicas. Esta oxidación se lleva a cabo a partir de la mezcla de ácido sulfúrico y nítrico que, en solución acuosa, genera la formación de iones nitronio (NO^{2+}), los cuales son los responsables de fragmentar los enlaces π de los anillos bencénicos. En la oxidación con H_2SO_4/HNO_3 , a tiempos menores de 18 h, en primera instancia se forma el $C=O$, seguidamente del OH y el $COOH$ respectivamente [33-35].

A partir de su descubrimiento por Lijima, el NTC ha llamado la atención en aplicaciones ambientales para la eliminación de compuestos inorgánicos, orgánicos y pesticidas, esto se debe principalmente a su gran afinidad y selectividad hacia los contaminantes, capacidad de regeneración, área superficial y estructura tubular [34]. Sin embargo, el NTC, a pesar de ser oxidado (Nox), presenta una desventaja ya que tiene poca solubilidad en fase acuosa, específicamente en presencia de agua, por esta razón su manipulación se complica y por lo tanto su interacción con algunos pesticidas disminuye [36].

Para mejorar esta propiedad y aprovechar las ventajas competitivas del NTC funcionalizado (Nox), se ha realizado la adhesión superficial o recubrimiento del Nox con el polímero quitosano y mejorar así la dispersión en medios acuosos debido a que el quitosano (Q) posee en su estructura grupos OH y NH, respectivamente.

2.7 Compuesto NTC oxidado/quitosano (Nox/Q)

El compuesto Nox/Q presenta mejores propiedades si se comparan individualmente, por ejemplo, el área superficial es mayor donde incrementa la capacidad de adsorción, además el compuesto está diseñado para la adsorción de pesticidas hidrofóbicos e hidrofílicos debido a los sitios activos del Nox (anillos bencénicos y fenoles) y Q (aminas primarios y alcoholes), la selectividad por los pesticidas aumenta y las propiedades mecánicas hacen que el compuesto no se desintegre en soluciones acuosas [36].

2.8 Química computacional

La química computacional se define como el estudio del comportamiento de las moléculas utilizando diversos softwares computacionales para predecir propiedades físicas y químicas ya que diversas variables, como la presión y temperatura, son muy difíciles de estudiar en el laboratorio. En este sentido, la química computacional es un soporte muy importante en la actualidad porque predice si ciertos experimentos tienden a llevarse a cabo o si es necesario suministrar energía [37].

2.8.1 Mecánica molecular

La mecánica molecular basa su teoría considerando que las moléculas son pelotas que se encuentran unidos por resortes, es decir, el resorte es el enlace y las pelotas representan los átomos. A partir de esta definición, la energía potencial o energía de optimización de las moléculas se obtiene en función de las geometrías de acuerdo con la ecuación 2.1.

$$E = E_{\text{estiramiento}} + E_{\text{flexión}} + E_{\text{diedros}} + E_{\text{hidrógenos}} + E_{\text{electrostáticas}} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde, $E_{\text{estiramiento}}$ es la energía de estiramiento (ver ecuación 2.2), $E_{\text{flexión}}$ corresponde a la energía de flexión al formar ángulos (ver ecuación 2.3), E_{diedros} es la rotación de los átomos (ver ecuación 2.4), $E_{\text{hidrógeno}}$ es atribuido a las interacciones de van der Waals e hidrógenos (ver ecuación 2.5) y $E_{\text{electrostáticas}}$ hace referencia a todas las interacciones electrostáticas (ver ecuación 2.6) respectivamente. Los primeros tres términos de la ecuación 2.1 hacen referencia a la diferencia de energía respecto a la geometría molecular y el cuarto representa las interacciones de enlaces no enlazados.

$$E_{\text{estiramiento}} = \sum_{\text{Enlace}} K_r (r - r_{eq})^2 \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$E_{\text{flexión}} = \sum_{\text{Ángulo}} K_{\theta} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$E_{\text{diedros}} = \sum_{\text{torsión}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})] \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$E_{\text{hidrógeno}} = \sum_{i < j} \left[\frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right] \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$E_{\text{electrostática}} = \sum_{i < j} \left[\frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad \text{Ec. 2.6}$$

Las principales aplicaciones de la mecánica molecular son: obtención de geometrías para pequeñas y grandes moléculas (proteínas, ácidos nucleicos y membranas), predecir propiedades termodinámicas y QSAR, obtención del espectro FTIR, análisis RMN o efectuar análisis de dinámica molecular [38-39]. Recientemente, se ha utilizado la mecánica molecular para estudiar al NTC en sus diferentes estructuras sin considerar los efectos electrónicos [40]. Existen diferentes métodos basados en la mecánica molecular como el CHARM, GROMOS y AMBER, etc. El método de AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) fue desarrollado en la universidad de California por Peter Kollman y es utilizado para estudiar polímeros biológicos, en el diseño de drogas, ácidos nucleicos y estudios en las interacciones del ADN [41].

2.8.2 Mecánica cuántica

Es un campo de la Física que surgió a partir del estudio de las partículas subatómicas de la materia y el comportamiento de los objetos de cuerpo negro. La energía absorbida de estos objetos fue de gran importancia para determinar que este fenómeno se encontraba totalmente relacionado con los electrones y, posteriormente, se realizaron estudios para obtener el comportamiento de los electrones afirmando que estos se movían alrededor del núcleo en forma de onda [42]. La forma de describir el comportamiento de todas las partículas (electrones y núcleos) es mediante la ecuación de Schrödinger (ver ecuación 2.7); donde H es el operador Hamiltoniano que incluye la energía cinética (T) y potencial (V) de las partículas, Ψ es la función de onda que representa la posición del núcleo y el electrón, y E es el total de la energía.

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{Ec. 2.7}$$

Sin embargo, el Hamiltoniano está expresado para todo el sistema molecular tal y como se observa en la ecuación 2.8, en donde $T_n(R)$ es la energía cinética de los núcleos, $T_e(r)$ la energía cinética de los electrones, $V_{ee}(r, r)$ la energía potencial de las interacciones electrón-electrón, $V_{ne}(R, r)$ la energía potencial de las interacciones núcleo-electrón y $V_{nn}(R, R)$ la energía potencial de las interacciones núcleo-núcleo.

$$H(R, r) = T_n(R) + T_e(r) + V_{ee}(r, r) + V_{ne}(R, r) + V_{nn}(R, R) \quad \text{Ec. 2.8}$$

A partir de la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera que los núcleos son estacionarios, la ecuación 2.8 pasa a estar en función de los electrones (ver ecuación 2.9) al igual que la ecuación de Schrödinger (ver ecuación 2.10) y en donde $E_{\text{electrones}}(R)$ depende de las posiciones de los núcleos. Por lo tanto, $E_{\text{electrones}}(R) + V_{nn}(R, R)$ es la energía de optimización.

$$H_{\text{electrones}}(r) = T_e(r) + V_{ee}(r, r) + V_{ne}(R, r) \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$H_{\text{electrones}}(r)\Psi_{\text{electrones}}(r) = E_{\text{electrones}}(R)\Psi_{\text{electrones}}(r) \quad \text{Ec. 2.10}$$

De la ecuación 2.10 surgen diferentes métodos que permiten predecir propiedades termodinámicas y estructurales. Primeramente, el método AB initio calcula las propiedades termodinámicas y estructurales a través de aproximaciones. Posteriormente, están los métodos semi-empíricos, que, a diferencia del primer método, en este se consideran los datos experimentales y teóricos. Por lo tanto, a través de la mecánica cuántica es posible trasladar sus conceptos a la rama de la Química para diversos campos de estudio [43].

Los métodos semi-empíricos son considerados los más rápidos respecto al gasto computacional. Con los métodos semi-empíricos se obtienen propiedades termodinámicas como el calor de formación (ΔH°), entropía (ΔS°), energía interna (ΔU), momento dipolar (μ) y energía libre de Gibbs (ΔG°) [43].

2.8.2.1 Método PM3

El método paramétrico 3 (PM3) propuesto por James Stewart es una re-parametrización del método AM1 (Austin Model 1) en donde se incluyen dos funciones Gaussianas para corregir las repulsiones entre los núcleos como se aprecia en las ecuaciones 2.11 y 2.12) [44].

$$E_{Nuc} = \sum_{i < j} E_N(i, j) \quad \text{Ec. 2.11}$$

$$E_N(i,j) = Z_A Z_B \langle AA|BB \rangle \times (1 + e^{(-\alpha A R_{ij})} + e^{\alpha B R_{ij}}) + \left(\frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \right) \times \left(\sum_k a k A e^{-b k A (R_{ij} - C k A)^2} + \sum_k a k B e^{-b k B (R_{ij} - C k B)^2} \right) \quad \text{Ec. 2.12}$$

En donde, i y j representan el átomo A y B respectivamente, E_{Nuc} es la energía de repulsión nuclear del sistema, E_N la energía de repulsión nuclear de cada interacción, $\langle AA|BB \rangle$ integrales de dos núcleos, Z_{ij} número de valencia de los átomos, R_{ij} distancia interatómica de los átomos, y a, b, c y k son parámetros optimizables. Una de las ventajas es que se pueden predecir las propiedades de moléculas largas y son mejores que el método AM1. Específicamente se encuentra parametrizado para diversos elementos como H, C, N, P, O, S, Cl, Sn, etc., siendo elementos característicos de la atrazina, diuron, glifosato, quitosano y Nox [45-46].

2.8.3 Simulación Monte Carlo (MC)

Este método surgió a partir de los juegos del azar en Mónaco y fue primeramente desarrollado por Stanislaw Ulam para calcular la probabilidad de ganar en una casa de juego. Posteriormente su idea fue compartida con John Von Neumann [47]. Al trasladar este concepto a la química computacional, el método MC tiene como principal objetivo elegir aleatoriamente las distancias de enlace para crear diferentes configuraciones de la geometría molecular de acuerdo con la ecuación 2.13:

$$\begin{aligned} X &\rightarrow X + \alpha \beta_1 \\ Y &\rightarrow Y + \alpha \beta_2 \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.13}$$

En donde, β_1 y β_2 son números aleatorios entre -1 y 1, y α es el desplazamiento máximo permitido para después calcular el promedio de la energía potencial o el mínimo global con la ecuación 2.14. Aquí V es el potencial de energía entre las moléculas, d_{ij} es la mínima distancia entre las partículas i y j, y N número de partículas.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V(d_{ij}) \quad \text{Ec. 2.14}$$

Si la variación de la energía entre la primera y la segunda geometría obtenida es menor que cero se puede aceptar la geometría molecular, si es mayor que cero se proponen números aleatorios de β_3 (0 y 1) para evaluarlos con la distribución de Boltzman ($e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$). Se acepta la geometría si β_3 es menor que $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ y se repite todo el proceso si β_3 es mayor [48-49]. Este método tiene una ventaja competitiva respecto a AMBER y PM3 porque se obtienen propiedades termodinámicas y estructurales con el efecto de la temperatura y que en los procesos de adsorción son vitales. Sin embargo, los cálculos dependen del número de pasos para converger, lo que produce un gasto computacional superior a los métodos anteriores semi-empíricos.

2.9 Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas permiten observar el comportamiento del proceso de adsorción para establecer su naturaleza, si esta desprende o absorbe energía y su polarización. Cuantificarlos permite establecer el mecanismo de adsorción debido a que los pesticidas tienen grupos característicos y su interacción con el Nox/Q es distinto. Así, las propiedades como la energía libre de Gibbs (ΔG°), entalpía (ΔH°), entropía (ΔS°) y momento dipolar (μ) son de gran importancia al momento de realizar estudios de adsorción.

2.9.1 Energía libre de Gibbs (ΔG°)

La energía libre de Gibbs (ΔG°) se ha definido como aquella energía disponible para realizar un trabajo en condiciones constantes de presión y temperatura. También es una función de estado donde su valor no depende de la trayectoria que este tiene sino solo del punto inicial y final del proceso. En los procesos de adsorción es de vital importancia conocer el valor de esta función de estado para definir si la adsorción puede o no llevarse a cabo, es decir, saber si es espontáneo o no espontáneo en condiciones a presión y volumen contante. Si el proceso ocurre, la ΔG° es negativa y es denominada espontánea, si es positiva, se designa como no espontáneo [50-51]. La manera en que se calcula la ΔG° experimentalmente es a partir de la constante de la isoterma de Langmuir, K_L , a diferentes temperaturas (ver ecuación 2.15) [52], mientras que computacionalmente está en función de ΔH° y ΔS° tomando como referencia la temperatura de operación T y la de referencia 298.15 K (ver ecuación 2.16) [53].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad \text{Ec. 2.15}$$

$$\Delta G^\circ = (\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)_T - (\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)_{298.15} \quad \text{Ec. 2.16}$$

2.9.2 Entalpía (ΔH°)

La entalpía o entalpía de adsorción (ΔH°) representa el calor que se libera (exotérmico) o adsorbe (endotérmico) durante la adsorción y también es aplicada en la formación de compuestos. En este sentido, para determinar ΔH° se utiliza la ecuación matemática de Van't Hoff (ver ecuación 2.17). En donde, al graficar $\ln K_L$ vs $1/T$ se obtiene una ecuación lineal, donde la pendiente es el primer término de la ecuación y la abscisa el segundo término [52, 54] respectivamente.

$$\ln K_L = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ec. 2.17}$$

De manera computacional ΔH° se obtiene al incluir la energía total E_{total} de la molécula, la energía electrónica E_{elec} y ΔH° de formación experimental de los átomos a 298.15 K (ver ecuación 2.18) [53, 55].

$$\Delta H^\circ = E_{\text{tot}} - \sum_A E_{\text{elec}} + \sum_A \Delta H^\circ_{\text{formación}} \quad \text{Ec. 2.18}$$

2.9.3 Entropía (ΔS°)

La entropía (ΔS°) es otra función de estado que define si el proceso de adsorción se lleva a cabo, es decir, si es factible termodinámicamente y mientras más positivo sea su valor indica una mayor estabilidad. Computacionalmente se obtiene utilizando la ecuación 2.16 en donde, T es la temperatura de operación [53].

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_T - \Delta S^\circ_{298.15} \quad \text{Ec. 2.19}$$

2.9.4 Momento dipolar (μ)

El momento dipolar define si una molécula es polar o apolar, presenta una relación con la solubilidad en disolventes polares como el agua. El parámetro establecido para definirlo es la magnitud (Debye) de la fuerza entre el producto de la carga q (Coulomb) y la distancia d (Å) entre los elementos, tal y como se muestra en la ecuación 2.20.

$$\mu = q * d \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$\mu = \sum_i \int \psi_i(r) r \psi_i(r) dr \quad \text{Ec. 2.21}$$

Computacionalmente, μ se calcula con la ecuación 2.21 que depende de la posición del electrón (ψ_i) y la carga del electrón (r). La carga está en función de la electronegatividad y la distancia en la hibridación de los enlaces, pero ambos son sensibles al afecto de la temperatura y significa que μ también cambia su magnitud. De igual modo, la geometría molecular juega un rol importante ya que la magnitud tiene un valor de cero para moléculas lineales y para moléculas no lineales un valor superior que cero [55].

2.10 Propiedades estructurales

El estudio estructural de las moléculas y del proceso de adsorción permite calcular distancias de enlace, área superficial (SA), grado de hidrofobicidad (log P) y modos de vibración (FTIR) para proponer un mecanismo de adsorción. Aunado a esto, la distribución electrónica permite predecir rupturas y formación de enlaces en el proceso.

2.10.1 Geometría de optimización

La geometría molecular y su configuración en el espacio (distancia de enlace y ángulos) juegan un rol muy importante ya que sin estos la predicción de propiedades moleculares no tendrían relación con los datos experimentales (masa molecular, log P, área superficial, FTIR y propiedades termodinámicas). Antes de obtener alguna propiedad se dibuja la molécula con los elementos y enlaces correspondientes (ver figura 2.6) para obtener una matriz denominada Matriz Z.

Dicha matriz contiene las distancias de enlace, ángulos, ángulos diedros, indicadores I con valores de 0 (cuando no es posible optimizar) y 1 (cuando son optimizables), finalmente, la conectividad de los elementos entre sí (ver tabla 2.1) [53].

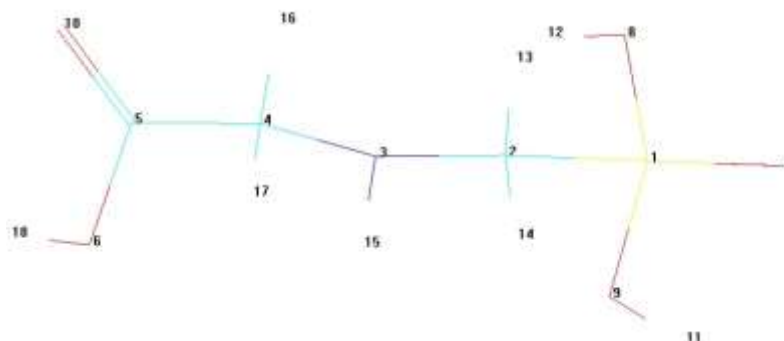


Figura 2.6. Ejemplo del dibujo de los elementos y enlaces del glifosato.

En donde, el procedimiento para analizar la información de la Matriz Z es la siguiente:

1. El P se considera como primer elemento y tiene un indicador 0, el C es el segundo elemento que se une al P para formar un enlace y que lleva un indicador 1, la conectividad de estos elementos tiene el orden siguiente: C-P donde $C=2$ y $P=N1=1$.
2. El N se une al C para construir el enlace N-C y esta forma un ángulo con el P donde el indicador es 1 en todos los casos, la conectividad de estos tres elementos es el siguiente: N-C-P donde $N=3$, $C=N1=2$ y $P=N2=1$.
3. El cuarto elemento es el C que forma enlace con el N, el enlace C-N forma un ángulo con el segundo C y el C-N-C crea el ángulo diedro con el P donde el indicador es 1 en todos los casos, entonces, la conectividad de los cuatro elementos es el siguiente: C-N-C-P donde $C=4$, $N=N1=3$, $C=N2=2$ y $P=N3=1$.
4. El resto de los elementos sigue la misma secuencia que los pasos anteriores y, como se pudo observar, la conectividad es hasta cuatro elementos.

Tabla 2.1. Matriz Z del pesticida glifosato.

Elemento	Distancia	I	Ángulo	I	Diedro	I	N1	N2	N3
P	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	1.8425	1	0	0	0	0	1	0	0
N	1.4725	1	111.8262	1	0	0	2	1	0
C	1.4878	1	113.2029	1	168.3219	1	3	2	1
C	1.5141	1	109.9397	1	181.7901	1	4	3	2
O	1.3543	1	115.1739	1	289.7809	1	5	4	3
O	1.4555	1	117.7657	1	177.7433	1	1	2	3
O	1.6732	1	106.8218	1	306.8255	1	1	2	3
O	1.6893	1	102.3091	1	52.6604	1	1	2	3
O	1.2157	1	128.6066	1	111.3129	1	5	4	3
H	0.9429	1	116.156	1	25.3487	1	9	1	7
H	0.9435	1	116.8911	1	189.2219	1	8	1	7
H	1.1051	1	107.9609	1	297.2077	1	2	1	7
H	1.1064	1	109.5749	1	51.719	1	2	1	7
H	0.999	1	109.7479	1	172.1048	1	3	2	13
H	1.1093	1	108.3162	1	301.3946	1	4	3	2
H	1.1117	1	113.0246	1	296.3169	1	4	3	15
H	0.9523	1	110.117	1	357.9316	1	6	5	10
O									

Esta matriz Z es optimizada hasta encontrar la mínima superficie de energía potencial de cada molécula utilizando la mecánica molecular, la mecánica cuántica y/o la simulación MC. Para los dos primeros se encuentran mínimos locales, mientras que para la simulación MC son mínimos globales (nivel más bajo de energía). El mecanismo para obtener la geometría de optimización parte de una configuración inicial, la cual obtiene la energía potencial, seguidamente se propone una segunda configuración de la geometría y nuevamente se calcula la energía potencial. Este proceso se repite constantemente hasta obtener un gradiente menor o igual que cero [56].

2.10.2 Propiedades QSAR

Las propiedades QSAR (Quantitative Structure Activity Relationships) son una correlación que existe entre las propiedades físicas, químicas y biológicas de una molécula en función de su estructura. Estas propiedades comenzaron con Crum-Brom en 1868 quien propuso la actividad fisiológica de las moléculas en función de sus composiciones. Posteriormente, otros autores dedicaron su estudio en la solubilidad de compuestos orgánicos en el agua, la reactividad química de los bencenos y estudios del $\log P$. Las propiedades QSAR computacionalmente permiten predecir el comportamiento de diferentes sustancias en procesos de toxicidad, metabolismo, absorción y adsorción. Dentro de las propiedades que se pueden conseguir se encuentra el coeficiente de reparto $\log P$, volumen y área superficial [57-58].

2.10.2.1 Coeficiente de reparto ($\log P$)

Este coeficiente expresa el grado de hidrofobicidad que tiene una molécula utilizando n-octanol y agua, es decir, la sustancia se coloca en una mezcla n-octanol-agua y se determina la concentración de la sustancia en ambas fases; en la ecuación 2.22, la O es atribuida al n-octanol y W al agua [59]. Computacionalmente, el $\log P$ se obtiene de la ecuación 2.23 donde AS es el área de superficie, O es la ovalidad de la molécula, I_{alcano} es un indicador para los alcanos y su valor es 1 si la molécula es alcano, M es la masa molecular, D representa el momento dipolar, Q_{ON} es la suma de los valores absolutos de las cargas del N y O, mientras que, Q_N y Q_O son la raíz cuadrada de la suma de las cargas al cuadrado del N y O respectivamente [60].

$$\log P_{O/W} = \log \frac{[Molécula]_O}{[Molécula]_W} \quad \text{Ec. 2.22}$$

$$\begin{aligned} \log P = & -1.167 \times 10^{-4} AS^2 - 6.106 \times 10^{-2} AS + 14.87 O^2 - 43.67 O \\ & + 0.9986 I_{alcano} + 9.57 \times 10^{-3} M_M - 0.13 D - 4.929 Q_{ON} \\ & - 12.17 Q_N^4 + 26.81 Q_N^2 - 7.416 Q_N - 4.551 Q_O^4 + 17.92 Q_O^2 \\ & - 4.03 Q_O + 27.273 \end{aligned} \quad \text{Ec. 2.23}$$

2.10.2.2 Área superficial

El área superficial (AS), es el tamaño de una molécula y se calcula computacionalmente a partir de la ecuación 2.24, en donde se consideran conjuntos de puntos de una superficie esférica con radio=1, en este caso, n_t son todos los puntos de prueba en la esfera, r_i radio del átomo o molécula y n los puntos que satisfacen una desigualdad [60-61].

$$AS = \frac{4\pi n}{n_t} r_i^2 \quad \text{Ec. 2.24}$$

A partir de la ecuación anterior se obtiene el área accesible al solvente (ASA), es decir, la superficie de una molécula que interactúa con el adsorbato en términos de adsorción. La manera de obtener esta superficie es a partir de una esfera (en muchos casos es el agua con radio=1.4 Å), que gira alrededor de la molécula [61].

2.10.3 Análisis vibracional FTIR

La región del espectro electromagnético se encuentra distribuida o clasificada según el número de onda en que una molécula es capaz de absorber o emitir energía. En primera instancia se encuentran los de mayor energía como los rayos gamma, rayos X, la luz ultravioleta y el espectro visible, posteriormente, los de menor energía como el espectro infrarrojo, el microondas y radio. Sin embargo, el espectro infrarrojo está clasificado en el rango cercano (13000-4000 cm^{-1}), medio (4000-600 cm^{-1}) y lejano (600-200 cm^{-1}). Cada rango se encuentra en función de su energía, es decir, que en el rango cercano la energía es mayor respecto al rango lejano.

El espectro infrarrojo basa sus principios en la forma en que vibran las moléculas (estado sólido, líquido y gaseoso) en un número de onda específico. Sin embargo, este número de onda es sensible al cambio de temperatura, momento dipolar y masa molecular por lo que el número de onda cambia, pero no su modo de vibración. El modo de vibración se clasifica en estiramiento (ν) y flexión (δ). En el primero se encuentran el estiramiento simétrico (ν_s) y asimétrico (ν_{as}), mientras que en el segundo se encuentra el tijereteo (δ_s), balanceo (ρ), torsión (τ) y aleteo (ω). El número de modos vibracionales de una molécula dependerá específicamente si esta es lineal o no lineal y se calcula con la ecuación 2.25 [62-63]:

$$\text{Número de modos vibracional} = 3N - 6$$

Ec. 2.25

En donde, N es el número de átomos que participan en la molécula.

2.10.4 Mapa de distribución electrónica (MESP)

El mapa de la distribución electrónica (MESP) es una figura tridimensional en la que representa la densidad de electrones como el exceso (color rojo) y deficiencia (color azul). Esta información se utiliza para identificar las zonas que son susceptibles a los ataques nucleofílicos y electrofílicos en procesos que incluyen reacción, además permite identificar los elementos que podrían interactuar y de esta forma proponer un mecanismo de adsorción [64].

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA.

3.1 Optimización de la geometría molecular

La oxidación del NTC se efectuó utilizando cuatro grupos NO^{2+} y fueron colocados alrededor del adsorbente, es decir, una relación 1:4 debido a que NO^{2+} se encuentra en exceso, mientras que Nox/Q y el Nox/Q-pesticidas fueron 1:1. Todas las moléculas fueron dibujadas y optimizadas utilizando Hyperchem v8.0 mediante el método híbrido AMBER/PM3 utilizando el algoritmo de Polak-Ribiere con 0.001 kcal/mol/Å de nivel de convergencia y 10000/100 iteraciones, respectivamente (ver figura 3.1). Posteriormente, las moléculas optimizadas se analizaron a distintas temperaturas (291.15, 298.15 y 303.15 K) utilizando la simulación de Monte Carlo (algoritmo Polak-Ribiere, 0.001 kcal/mol/ Å y 20 pasos) para obtener las propiedades termodinámicas, propiedades QSAR, FTIR y el MESP.

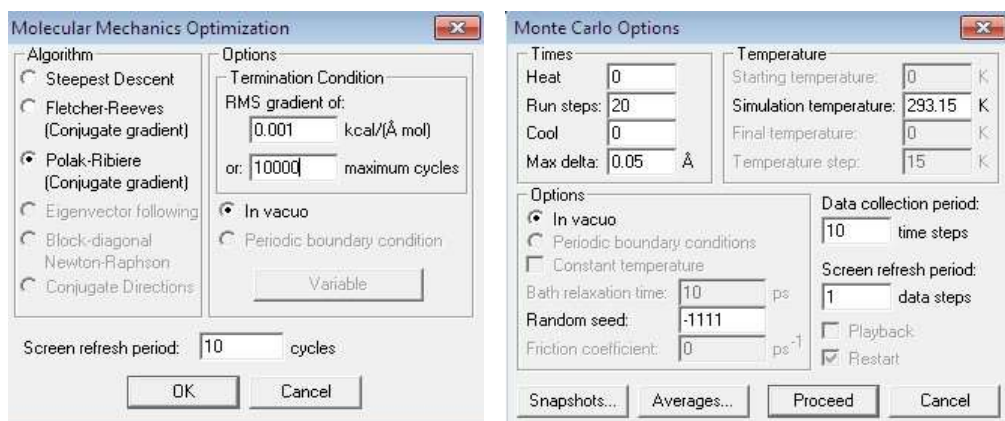


Figura 3.1. Ventanas para ingresar los parámetros de la optimización geométrica

3.2 Propiedades termodinámicas

Las propiedades ΔH° (entalpía), ΔS° (entropía) y μ fueron obtenidas de la simulación de Monte Carlo y ΔG° (energía libre de Gibbs) utilizando la ecuación 3.1 a 298.15 K para cada molécula.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Ec. 3.1}$$

En el proceso de adsorción, se utilizó el promedio de $\overline{\Delta H}^\circ$ y $\overline{\Delta S}^\circ$, como se calcula con la ecuación de Van't Hoff, en las distintas temperaturas para después obtener la ΔG° con la ecuación 3.2. Finalmente, μ se obtuvo directamente de la simulación Monte Carlo.

$$\Delta G^\circ = \overline{\Delta H}^\circ - T\overline{\Delta S}^\circ \quad \text{Ec. 3.2}$$

3.3 Determinación del radio molecular

El radio molecular de las moléculas fue calculado partir del AS (ver ecuación 3.3) a cada temperatura de operación y este mismo fue utilizado para obtener al ASA en el software Hyperchem v8.0.

$$R_{molecular} = \left(\frac{AS}{4\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 3.3}$$

3.4 Efecto del pH

Las estructuras moleculares a diferentes valores de pH (4, 7 y 9) fueron dibujados y optimizados a 298.15 K tomando como referencia el pKa de cada molécula (ver tabla 3.1). Cuando pH=pKa las moléculas se encuentran en un 50% ionizado, cuando el pH > pKa las moléculas se encuentran disociados y cuando el pH < pKa las moléculas están asociadas.

Tabla 3.1. PKa y estructuras predominantes de los pesticidas.

Molécula	pKa	pH (4)	pH (7)	pH (9)
Nox/Q	6.3 [27]	Carga positiva en NH_3^+	Carga neutra en NH_2	Carga neutra en NH_2
Glifosato	2.6 [18]	Carga negativa -1 (NH_2^+ , COO^- y POOH^-)	-----	-----
	5.6 [18]	-----	Carga negativa -2 (NH_2^+ , COO^- y POO^-)	Carga negativa -2 (NH_2^+ , COO^- y POO^-)
Diuron	13.5 [15]		Carga neutra NH	
Atrazina	1.60 [15]		Carga negativa en N^-	

3.5 Análisis vibracional FTIR

El espectro infrarrojo es comúnmente obtenido al pasar la radiación electromagnética infrarroja a través de una muestra que posee un momento dipolar permanente o inducido y determinando qué fracción de la radiación incidente es absorbida a una energía en particular. La energía de cada pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de la vibración de una parte de la molécula, permitiendo así la identificación cualitativa de ciertos tipos de enlaces en la muestra. El FTIR se obtendrá seleccionando primero el menú *Calcular*, seguido de *vibracional* y opción *rotación*.

3.6 Mapa de distribución electrónica (MESP)

Después de obtener una energía libre de Gibbs o la geometría de optimización usando el método híbrido AMBER/PM3 y simulación Monte Carlo, es posible trazar diagramas de contorno en dos dimensiones del potencial electrostático que rodea una molécula, la densidad electrónica total, la densidad del espín, uno o más orbitales moleculares y la densidad electrónica de orbitales individuales.

El software HyperChem muestra el potencial electrostático como un gráfico de contorno cuando se selecciona la opción correspondiente en el cuadro de diálogo del gráfico de contorno. Se seleccionan los valores para el comienzo del contorno y el incremento de contorno de manera que se puede observar el mínimo (típicamente alrededor de -0,5 para las moléculas orgánicas polares) y para que aparezca la línea de potencial cero.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1 Materiales adsorbentes y pesticidas

El nanotubo de carbono estudiado fue de pared simple (NTCS), funcionalizado con hidrógenos por defecto, correspondió a una estructura zig-zag (5,0), longitud de 11.30 Å, diámetro de 3.96 Å y de carácter hidrofóbico debido al valor positivo del log P. El polímero quitosano (Q) correspondió a un 80 % de desacetilización, es decir, 4 unidades β-(1-4) D-glucosamina y una unidad acetilada (N-acetil-D-glucosamina), presentó un carácter hidrofílico debido log P negativo (ver tabla 4.1).

Tabla 4.1. Propiedades de los adsorbentes individuales.

Propiedad	Unidad	NTCS	Quitosano
Energía de Gibbs (ΔG°)	Kcal/mol	866.98	-906.95
Entalpía (ΔH°)	Kcal/mol	924.61	-821.25
Entropía (ΔS°)	Kcal/mol K	0.19	0.28
Momento dipolar (μ)	Debye	7.22	13.56
Log P	-----	11.71	-8.71
Área superficial (AS)	Å ²	571.61	834.61
Masa	amu	730.74	865.84

4.1.1 Oxidación del NTCS (Nox)

Las propiedades termodinámicas del Nox indicaron que la oxidación no fue espontánea (866.99 Kcal/mol) y coincidió con el método de síntesis a temperaturas elevadas [65]. La ΔH° (924.61 Kcal/mol) y ΔS° (0.19 Kcal/mol K) fueron positivas, es decir, el Nox absorbió calor para su formación y existió un cambio en la estructura molecular respectivamente, finalmente, μ (7.22 Debye) fue atribuido a los oxígenos añadidos en la superficie de la estructura del Nox dando lugar a solubilizarse en agua. Por otro lado, el log P (6.95) disminuyó y el AS (629.45 Å²) incrementó su valor en comparación con el NTCS, lo que fue atribuido a los grupos funcionales añadidos (ver figura 4.1).

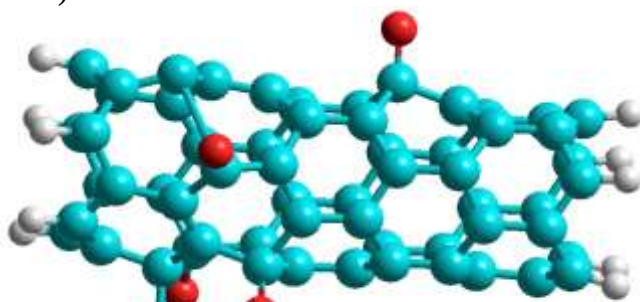


Figura 4.1. Estructura molecular del Nox a 298.15 K.

En la figura 4.2 se aprecia el MESP del NTCS con el ion NO_2^+ donde se observó que las zonas susceptibles a los ataques electrofílicos fueron en la estructura del NTCS (color azul) y las zonas nucleofílicas en los oxígenos del ion NO_2^+ (color rojo). Es decir, los enlaces π del $\text{C}=\text{C}$ fueron los responsables de liberar electrones porque se fragmentaron y permitieron que los oxígenos del NO_2^+ se incorporaran al NTCS, formando los grupos $\text{C}=\text{O}$, OH y COOH y generando el nanotubo de carbono oxidado (Nox). La estructura tubular del Nox presentó una ligera deformación después de la oxidación sugiriendo que al aumentar la concentración de iones NO_2^+ afectaría la estructura tubular del adsorbente [66].

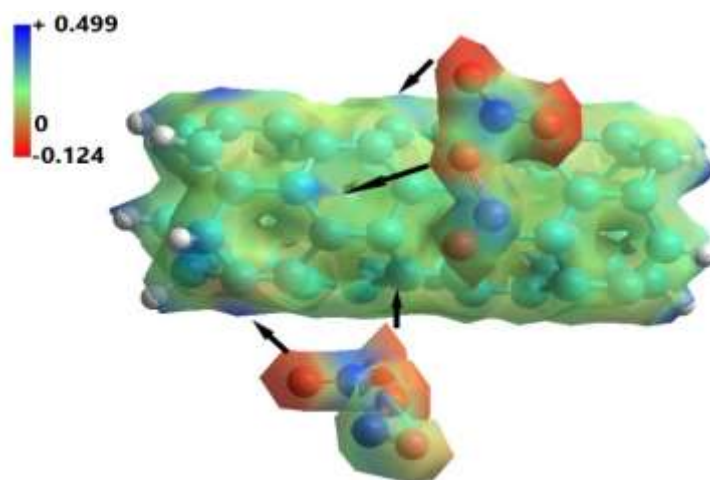


Figura 4.2. MESP del NTCS-ion nitronio a 298.15 K.

Finalmente, las vibraciones de FTIR indicaron que la oxidación del nanotubo se localizó a 3901 y 3811 cm^{-1} atribuido al estiramiento OH ; 2012 , 1925 y 1751 cm^{-1} con el estiramiento $\text{C}=\text{O}$; y 1605 - 1230 cm^{-1} con el estiramiento $\text{C}=\text{C}$. Tres grupos funcionales que manifestaron la presencia de oxígenos y de los anillos bencénicos en la estructura donde fueron similares a los experimentales como se aprecia en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. FTIR del Nox a 298.15 K.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹	
		Simulación	Experimental [67]
OH	Estiramiento	3901 y 3811	3800-3700
CH	Estiramiento	3166, 3050 y 3013	-----
C=O	Estiramiento	2012, 1925 y 1751	1800-1700
C=C	Estiramiento	1605, 1576, 1463 y 1230	1580-1530 y 1200-1100
CH	Balanceo	1136 y 1124	1290
OH	Balanceo	1427, 1393, 1323 y 1322	-----
C-O	Estiramiento	1365, 1288 y 1175	1300-1100
C=C	Balanceo	1000-600	1000-500

4.1.2 Compuesto Nox/quitosano (Nox/Q)

La energía libre de Gibbs (23.32 Kcal/mol) indicó no espontaneidad del proceso, lo que fue atribuido a la presencia del Nox, además, el valor positivo del ΔH° (149.96 Kcal/mol) [68] determinó que el proceso absorbe energía, ΔS° (0.4247 Kcal/mol K) fue mayor que el Nox confirmando un cambio en la estructura molecular y el momento dipolar (11.59 Debye) determinó que es un adsorbente polar, es decir, tienden a solubilizarse en compuestos polares como el agua. Por otra parte, la masa molecular incrementó (1706.6 amu), el log P disminuyó (-21) sugiriendo la afinidad hacia el agua y el área superficial incrementó (1352.98 Å²) generando una mayor área de contacto con los pesticidas.

El entrecruzamiento se llevó a cabo por enlaces de hidrógeno a través de los grupos C=O y el OH del alcohol primario de la unidad β -(1-4) D-glucosamina respectivamente; se obtuvo una distancia de 2.35 Å (ver figura 4.3), la interacción en estos grupos se debió a una mayor cantidad de enlaces C=O en la superficie del Nox. Sin embargo, la fuerza de interacción fue débil ya que la distancia de enlace fue superior a 2.2 Å [69-70]. Para disminuir la distancia de enlace se deben incrementar los grupos OH y COOH considerando la posibilidad de la deformación del Nox.

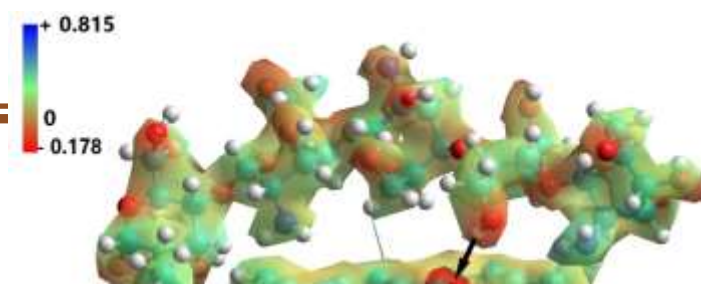


Figura 4.3. MESP del Nox/Q a 298.15 K.

Por otra parte, en el espectro FTIR se apreció la interacción del enlace OH con el C=O a 4291 y 1860 cm^{-1} respectivamente. El resto de vibraciones mostraron una similitud respecto a los datos obtenidos experimentalmente tal y como se observa en la tabla 4.3; si se comparan los números de onda con el Nox hubo una similitud como lo afirmaron Carson *et al.* [71], Shawky *et al.* [72] y Wang *et al.* [73], es decir, los grupos funcionales vibran en rangos de igual energía: 3700-3500 y 1499-1350 cm^{-1} (OH), 2000-1700 cm^{-1} (C=O), 1699-1500 cm^{-1} (C=C y NH_2), 1499-1350 cm^{-1} (OH) y 1300-1000 cm^{-1} (C-O).

Tabla 4.3. FTIR del Nox/Q a 298.15 K.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm^{-1}	
		Simulación	Experimental
OH	Estiramiento	4291-3647	3450 [71]
NH	Estiramiento	3286	300-3500 [72]
NH_2	Estiramiento asimétrico	3284 y 3225	3200-3500 [73]
NH_2	Estiramiento simétrico	3583, 3480 y 3382	3200-3500 [73]
CH_3	Estiramiento asimétrico	2691	2915 [73]
CH_3	Estiramiento simétrico	3076	2915 [73]
CH_2	Estiramiento asimétrico	2895 y 2800	2915 [73]
CH_2	Estiramiento simétrico	2895, 2825 y 2800	2915 [73]
CH	Estiramiento	3083-2760	-----

Tabla 4.3. Continuación.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹	
		Simulación	Experimental
C=O	Estiramiento	2018-1717	1666 [73] y 1401 [71]
C=C	Estiramiento	1645-1236	-----
NH ₂	Flexión tijereteo	1692, 1643 y 1617	1600 [73], 1586 [71]
NH	Balanceo	-----	1578 [72]
CH ₃	Flexión tijereteo	1490 y 1433	1373 [73]
CH ₂	Flexión tijereteo	1419-1336	-----
OH	Balanceo	1496-1199	-----
CH	Balanceo	1176, 1168 y 1053	1377 [72]
C-N	Estiramiento	1310-1052	-----
C-O	Estiramiento	1267-1059	1230 [72] y 1123 [71]
C-O-C	Estiramiento	1430-1064	1041[71]
C=C	Balanceo	1044-600	-----

4.1.3 Pesticidas

La energía libre de Gibbs determinó que los pesticidas fueron estables atribuido al valor negativo, la atrazina fue endotérmica [74] [74], mientras que el diuron [74] y glifosato [75] exotérmicos. Finalmente, el momento dipolar fue mayor a cero indicando que son moléculas polares debido al oxígeno, nitrógeno, cloro y fósforo de cada estructura y la densidad electrónica. En las propiedades QSAR, la afinidad hacia el agua es menor en la atrazina [15], diuron [76] y glifosato [77] respectivamente, y el tamaño molecular indicó que los pesticidas son menores respecto al Nox/Q como se aprecia en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Propiedades termodinámicas y QSAR de los pesticidas a 298.15 K.

Propiedad	Unidad	Atrazina	Diuron	Glifosato
Energía de Gibbs (ΔG°)	Kcal/mol	-13.64	-48.57	-309.55
Entalpía (ΔH°)	Kcal/mol	18.49	-15.60	-277.92
Entropía (ΔS°)	Kcal/mol	0.10	0.11	0.10
Momento dipolar (μ)	Debye	4.02	4.74	3.90
Log P	-----	3.29	2.15	-0.56
Área superficial (AS)	Å ²	246	228.51	170.91
Masa	amu	215.69	233.10	169.07

Los grupos funcionales característicos de la atrazina (C=N), diuron (C=C) y glifosato (P=O) mostraron vibraciones a 1642 y 1609 cm⁻¹, 1534 y 1518 cm⁻¹, y 1115 cm⁻¹; cada una de estas y el resto de las vibraciones tuvieron relación con los datos experimentales como se observan en las tablas 4.5, 4.6 y 4.7 respectivamente.

Tabla 4.5. FTIR de la atrazina a 298.15 K.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹	
		Simulación	Experimental
NH	Estiramiento	3532 y 3373	3267 [78] y 3253 [79]
CH ₃	Estiramiento asimétrico	3183	2972 [79]
CH ₃	Estiramiento simétrico	2989 y 2819	2972 [79]
CH ₂	Estiramiento asimétrico	-----	2972 [79]
CH ₂	Estiramiento simétrico	2985, 2975 y 2829	2972 [79]
CH	Estiramiento	2973	-----
C=N	Estiramiento	1642 y 1609	1622 [78], 1550 [79] y 1410 [79]
NH	Balanceo	1461	1555 [78]
CH ₃	Flexión tijereteo	1506 y 1412	1450 [80] y 1348 [80]
CH ₂	Flexión tijereteo	1373	-----
CH	Balanceo	-----	-----
C-N	Estiramiento	1302 y 1119	1151 [79]
C-Cl	Estiramiento	852	804 [80]

Tabla 4.6. FTIR del diuron a 298.15 K.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹	
		Simulación	Experimental
NH	Estiramiento	3347	3243 [81]
CH ₃	Estiramiento asimétrico	2935	-----
CH ₃	Estiramiento simétrico	2808	-----
CH	Estiramiento	3077	-----
C=O	Estiramiento	1858	1672 [82] y 1653 [83]
C=C	Estiramiento	1534 y 1518	1525 [83], 1514 [82] y 1477 [82]
NH	Balanceo	1385	1585 [84]
CH ₃	Flexión tijereteo	1472 y 1410	1492 [84] y 1385 [84]
CH	Balanceo	1241 y 1154	1189 [83]
C-N	Estiramiento	1357, 1190 y 1107	1297 [82] y 1175 [82]
C=C	Balanceo	1045, 997 y 869	-----
C-Cl	Estiramiento	680	756 [83]

Tabla 4.7. FTIR del glifosato a 298.15 K.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹	
		Simulación	Experimental
OH	Estiramiento	3935 y 3890	3465 [85]
NH	Estiramiento	3394	3017 [86]
CH ₂	Estiramiento simétrico	2935 y 2828 2840	2837 [86]
C=O	Estiramiento	2051	1731 [87] y 1732 [88]
NH	Balanceo	1331	1553 [85] y 1431 [89]
CH ₂	Flexión tijereteo	1378 y 1354	1432 [87] y 1334 [87]
C-N	Estiramiento	1143, 1076 y 1000	1030 [87]
OH	Balanceo	926	1200 [87]
P=O	Estiramiento	1115	1271 [86]
C-O	Estiramiento	997	986 [85]
P-O	Estiramiento	798, 776 y 764	978 [85]
C-P	Estiramiento	685	-----

4.2 Adsorción de pesticidas en sistema monocomponente

Las propiedades termodinámicas de la tabla 4.8 mostraron que la adsorción del glifosato y el diuron fueron procesos espontáneos, mientras que la atrazina no espontánea y factibles termodinámicamente con el incremento de la temperatura. La tabla 4.8 muestra que la adsorción fue glifosato > diuron > atrazina respectivamente debido a una menor energía libre de Gibbs [90]. La adsorción del glifosato fue exotérmica atribuido al valor negativo de ΔH° , la atrazina y el diuron correspondieron a procesos endotérmicos debido al valor positivo de la entalpía, es decir, la capacidad de adsorción disminuye en procesos exotérmicos y aumenta en procesos endotérmicos con el efecto de la temperatura [91]. El valor positivo de ΔS° indicó que existió un cambio en la estructura molecular del adsorbente debido a la presencia de los pesticidas en su pared superficial. Finalmente, el momento dipolar cambió con el efecto de la temperatura debido al salto en el nivel de energía, es decir, el incremento de la temperatura permitió que los electrones pasaran a un orbital de mayor energía, pero en todos los casos no cambió su afinidad hacia solventes polares.

Tabla 4.8. Propiedades termodinámicas de la adsorción a diferentes temperaturas.

Sistema	Temperatura, K	ΔG° , Kcal/mol	ΔH° , Kcal/mol	ΔS° , Kcal/mol K	μ , Debye
Nox/Q- atrazina	291.15	24.58	125.43	0.34	8.55
	298.15	22.16			9.18
	303.15	20.43			10.09
Nox/Q- diuron	291.15	-14.63	121.97	0.46	15.77
	298.15	-17.92			16.27
	303.15	-20.26			14.95
Nox/Q- glifosato	291.15	-270.62	-135.38	0.46	12.03
	298.15	-273.87			12.74
	303.15	-276.20			10.87

El área superficial accesible (ASA) que se aprecia en la tabla 4.9, indicó que a menor tamaño molecular existió mayor área de contacto ya que la proximidad del glifosato y diuron hacia el Nox/Q fue más cercana en comparación con la atrazina y tuvo relación con ΔG° (Nox/Q-glifosato > Nox/Q-diuron > Nox/Q-atrazina).

Tabla 4.9. ASA^{Pesticida} a diferentes temperaturas.

Adsorbente	Temperatura, K	ASA ^{atrazina} , Å ²	ASA ^{diuron} , Å ²	ASA ^{Glifosato} , Å ²
Nox/Q	291.15	2296.76	2238.90	2029.98
	298.15	2299.45	2239.76	2031.69
	303.15	2291.53	2235.76	2031.69

En el proceso de adsorción, las propiedades QSAR (ver tabla 4.10) determinaron que los sistemas más hidrofílicos fueron: Nox/Q-glifosato, Nox/Q-diuron y Nox/Q-atrazina, respectivamente. Es decir, las moléculas hidrofílicas tuvieron mayor capacidad de adsorción [92]. Por otra parte, el AS y masa molecular incrementaron debido a que las moléculas de los pesticidas se encuentran en los poros del adsorbente.

Tabla 4.10. Propiedades QSAR de la adsorción a diferentes temperaturas.

Sistema	Temperatura, K	Log P	AS, Å ²	R _{molecular} , Å	Masa, amu
Nox/Q-atrazina	291.15	-22.36	1575.35	11.19	1922.29
	298.15	-22.41	1574.30	11.19	
	303.15	-22.41	1586.13	11.23	
Nox/Q-diuron	291.15	-23.33	1551.20	11.11	1939.70
	298.15	-23.05	1559.42	11.13	
	303.15	-23.54	1554.52	11.12	
Nox/Q-glifosato	291.15	-24.08	1496.29	10.91	1875.68
	298.15	-23.85	1501.51	10.93	
	303.15	-24.34	1502.17	10.93	

4.2.1 Adsorción de la atrazina

El MESP indicó un cambio en el valor de las zonas electrofílicas (color rojo) y nucleofílicas (color azul) con el efecto de la temperatura atribuido al momento dipolar (ver tabla 4.8). Dicho esto, la interacción entre la atrazina y el Nox/Q se llevó a cabo en el nitrógeno de la amina secundaria con el hidrógeno de la amina primaria en todas las temperaturas respectivamente (ver figura 4.4). El enlace de hidrógeno fue débil, lo que fue atribuido a que sus distancias fueron de 2.70, 2.81 y 2.82 Å [70] a 291.15, 298.15 y 303.15 K, respectivamente. La participación de estos grupos en el proceso de adsorción se atribuyó principalmente a la atrazina, debido a que al no poseer en su estructura grupos de mayor electronegatividad, utilizó a las aminas para la adsorción.

4.2.1.1 Análisis vibracional FTIR

Los análisis de FTIR a las tres temperaturas (ver tabla A 6.1) mostraron un desplazamiento atribuido al cambio del momento dipolar (como se observó en la tabla 4.8) [93] y principalmente de los grupos funcionales que participaron en la adsorción. Antes del proceso de adsorción, las vibraciones fueron: el estiramiento del enlace o grupo funcional NH a 3532 cm^{-1} , estiramiento asimétrico y simétrico del grupo funcional NH_2 entre 3225 y 3382 cm^{-1} respectivamente, y tijereteo del enlace o grupo funcional NH_2 a 1643 cm^{-1} .

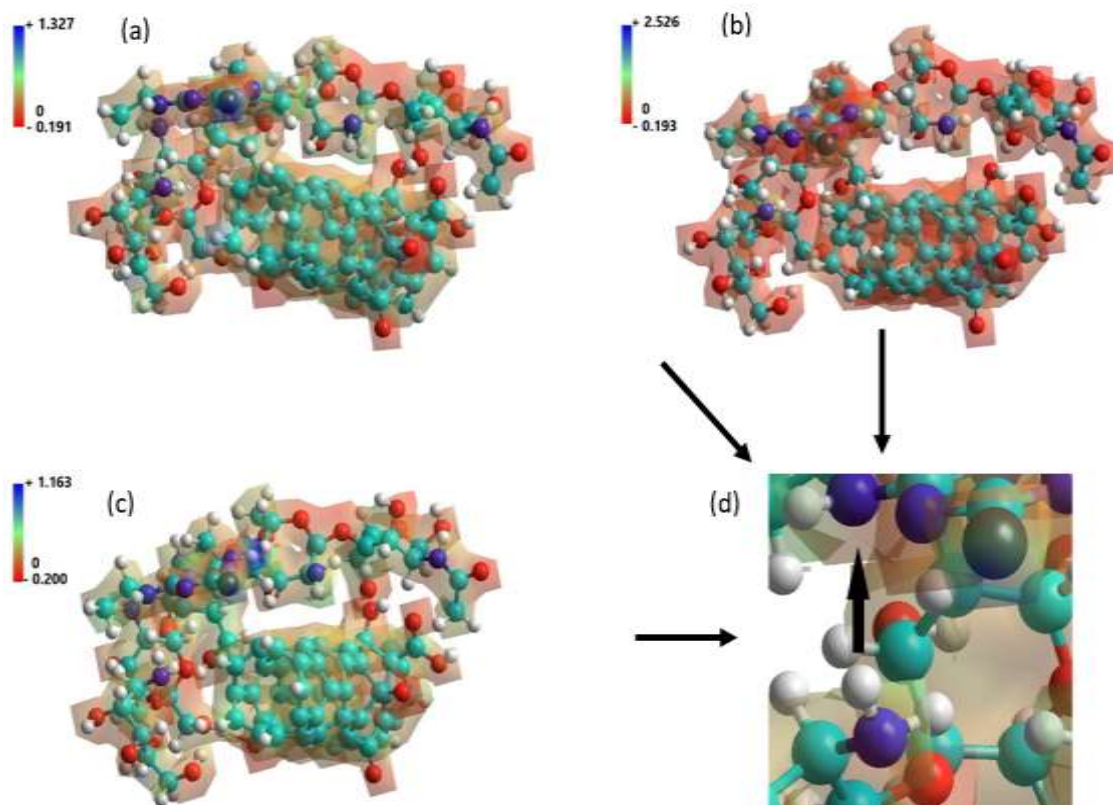


Figura 4.4. MESP de la adsorción Nox/Q-atrazina: **a)** 291.15 K, **b)** 298.15 K, **c)** 303.15 K y **d)** interacción.

Tabla 4.11. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-atrazina.

Grupo funcional	Vibración	Temperatura, K	Número de onda, cm^{-1}
NH	Estiramiento	291.15	3202
		298.15	2950
		303.15	2901
NH ₂	Estiramiento asimétrico	291.15	3467
		298.15	3643
		303.15	-----
NH ₂	Estiramiento simétrico	291.15	3630
		298.15	3773
		303.15	3039
NH ₂	Flexión tijereteo	291.15	1616
		298.15	1592
		303.15	-----

4.2.2 Adsorción del diuron

La adsorción del diuron se llevó a cabo por enlaces de hidrógeno a través de los enlaces C=O del diuron y el OH del alcohol secundario de la unidad acetilada (ver figura 4.5 d); este fenómeno se debió a que la densidad electrónica del grupo carbonilo es mayor respecto a las aminas secundarias y terciarias del diuron. La distancia de enlace para las diferentes temperaturas (291.15, 298.15 y 303.15 K) fueron de 1.91, 1.90 y 1.81 Å respectivamente, siendo clasificadas como fuerzas moderadas [70]. En la misma línea, las zonas electrofílicas y nucleofílicas modificaron sus valores debido al cambio en el momento dipolar, como se observó en la tabla 4.8, para todas las temperaturas (ver figura 4.5 a, b y c).

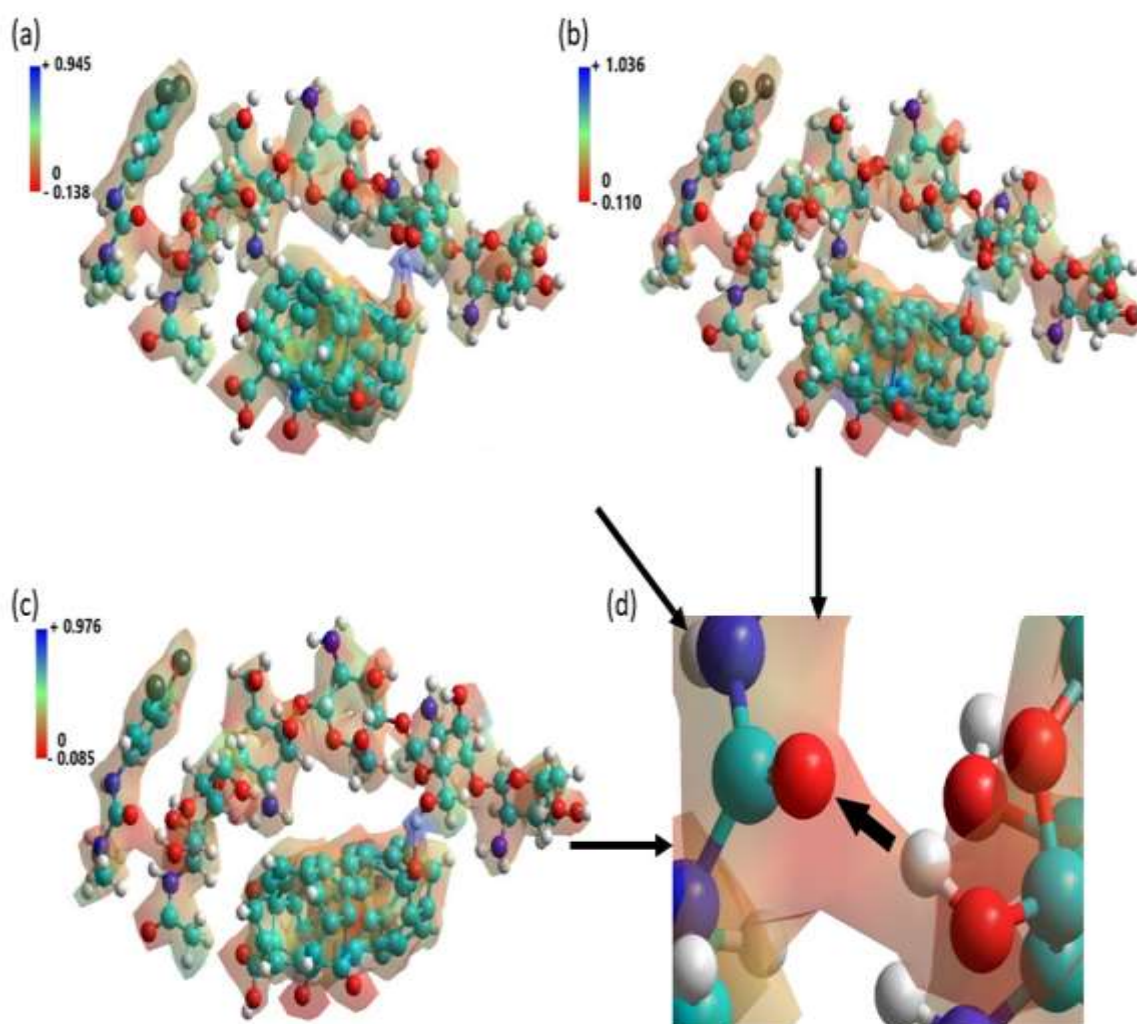


Figura 4.5. MESP de la adsorción Nox/Q-diuron: **a)** 291.15 K, **b)** 298.15 K, **c)** 303.15 K y **d)** interacción.

4.2.2.1 Análisis vibracional FTIR

En el espectro de la adsorción se observó una similitud con el incremento de la temperatura en el proceso (ver tabla A 6.2). Principalmente, se observó un cambio en el número de onda de los grupos funcionales que interactuaron en la adsorción (ver tabla 4.12). Antes de la adsorción el estiramiento de los enlaces OH y C=O fue detectado a 3974 y 1858 cm^{-1} , y el balanceo del enlace OH a 1270 cm^{-1} . El desplazamiento se atribuyó principalmente a que hubo un cambio en el momento dipolar tal y como se observó en la tabla 4.8 [93].

Tabla 4.12. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-diuron.

Grupo funcional	Vibración	Temperatura, K	Número de onda, cm^{-1}
OH	Estiramiento	291.15	3365
		298.15	3725
		303.15	3630
C=O	Estiramiento	291.15	1938
		298.15	1797
		303.15	1957
OH	Balanceo	291.15	1347
		298.15	1565
		303.15	1405

4.2.3 Adsorción del glifosato

La adsorción del glifosato se llevó por enlaces de hidrógeno entre el C-O-C de la unidad β -(1-4) D-glucosamina y el OH del ácido carboxílico del pesticida (ver figura 4.6 d). Esta interacción se atribuyó a la elevada electronegatividad del grupo C-O-C y COOH. Por otra parte, las distancias de enlace fueron de 1.91 Å (291.15 K), 1.85 Å (298.15 K) y 1.71 Å (303.15 K). Es decir, se presentó una atracción moderada [70]. Finalmente, el valor de las zonas electrofílicas y nucleofílicas se vieron afectadas con el incremento de la temperatura relacionado al momento dipolar en las propiedades termodinámicas (ver figura 4.6 a, b y c).

4.2.3.1 Análisis vibracional FTIR

En la tabla A 6.3 se observan todas las vibraciones de FTIR del proceso de adsorción los cuales fueron similares a medida que la temperatura incrementó. Específicamente, en la tabla 4.13, los grupos funcionales participantes en el proceso de adsorción presentaron un desplazamiento debido al cambio en el momento dipolar [93] como se representó en la tabla 4.8. Es primordial establecer que antes de la adsorción, estos grupos mostraron el estiramiento de los enlaces OH y C-O-C a 3935 y 1430 cm^{-1} respectivamente.

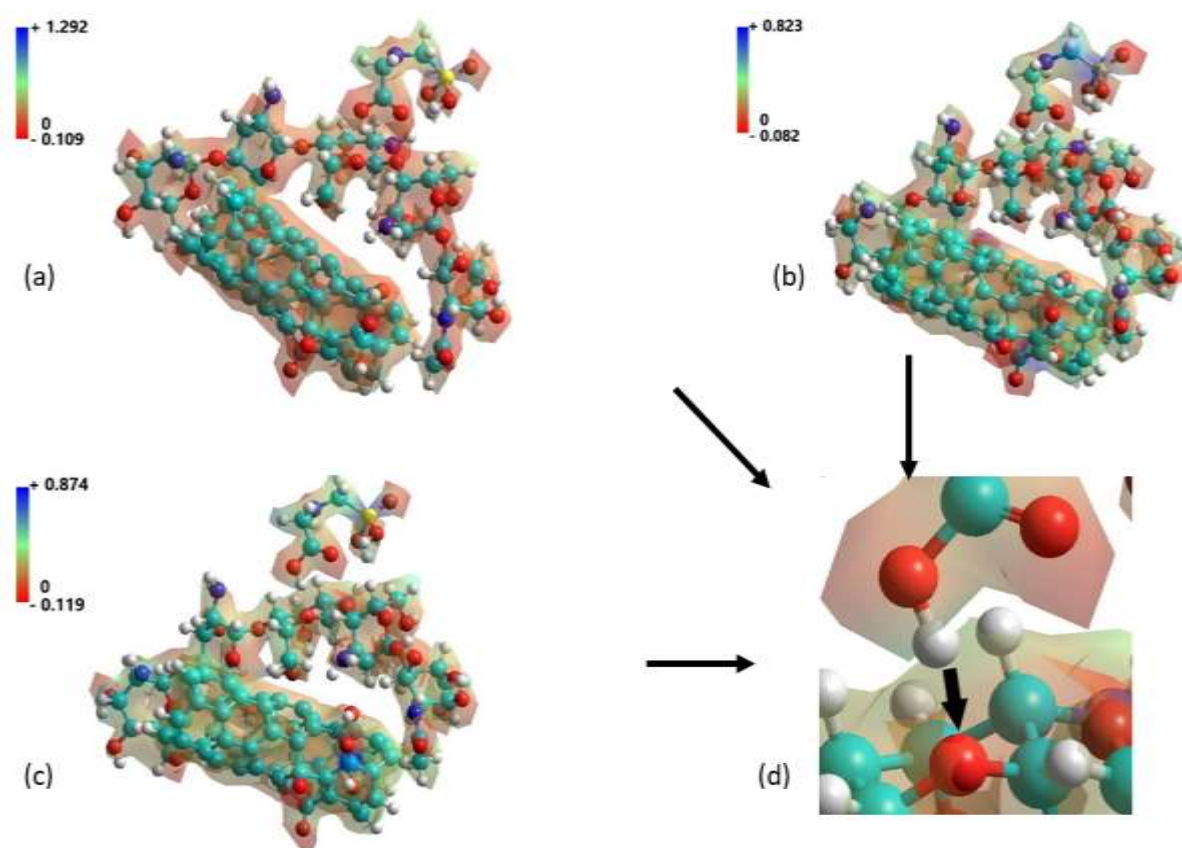


Figura 4.6. MESP de la adsorción Nox/Q-glifosato: **a)** 291.15 K, **b)** 298.15 K, **c)** 303.15 K y **d)** interacción.

Tabla 4.13. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-glifosato.

Grupo funcional	Vibración	Temperatura, K	Número de onda, cm^{-1}
OH	Estiramiento	291.15	3927
		298.15	3448
		303.15	3713
C-O-C	Estiramiento	291.15	1239
		298.15	1291
		303.15	1265
OH	Balanceo	291.15	-----
		298.15	1334
		303.15	1369

4.3 Efecto del pH en el Nox/Q y pesticidas a 298.15 K

Las estructuras moleculares en los diferentes valores de pH se muestran en las figuras 4.7 y 4.8 respectivamente. Se observó que la atrazina y el diuron mantuvieron la misma estructura en condiciones ácidas, neutras y básicas, mientras que el glifosato y Nox/Q mostraron un cambio en condiciones ácidas respecto a las neutras y básicas.

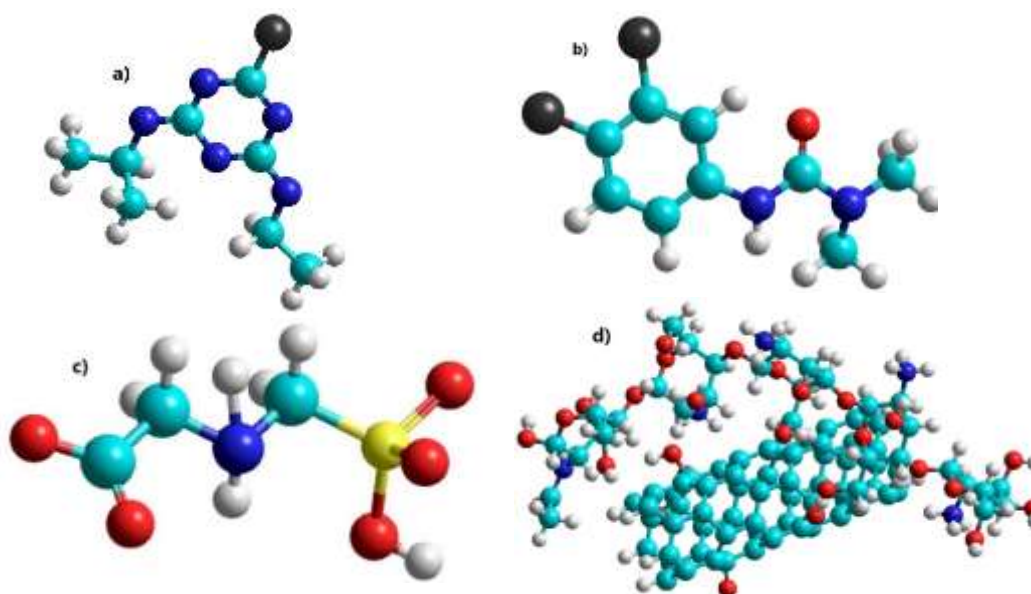


Figura 4.7. Estructura molecular a pH 4: **a)** atrazina, **b)** diuron, **c)** glifosato y **d)** Nox/Q.

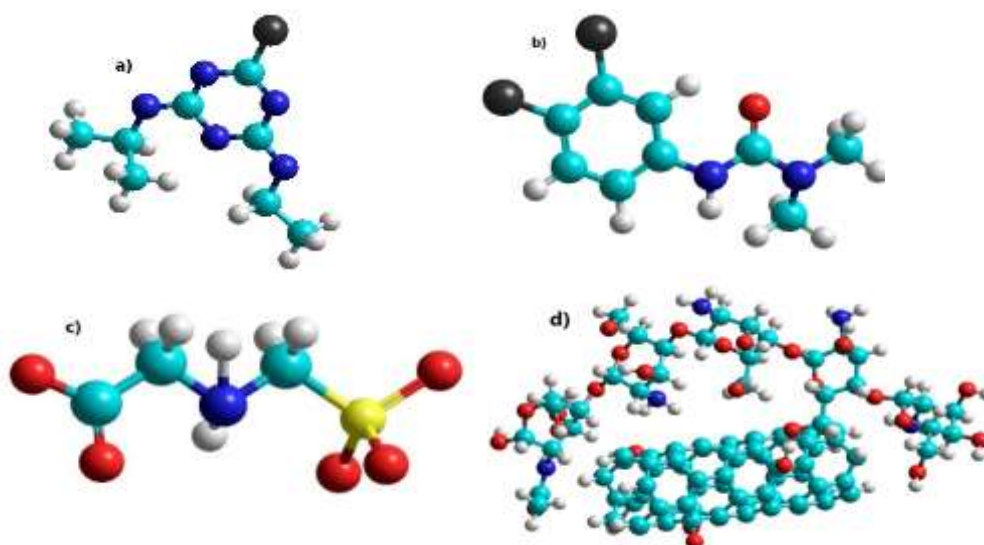


Figura 4.8. Estructura molecular a pH 7 y 9: **a)** atrazina, **b)** diuron, **c)** glifosato y **d)** Nox/Q.

4.3.1 Propiedades QSAR

La atrazina y el diuron no cambiaron sus propiedades QSAR debido a que el primero mantiene su carga negativa y el segundo sin carga en cada valor de pH. El glifosato tuvo mayor afinidad hacia al agua y mayor el área superficial (AS) en condiciones ácidas debido a una mayor densidad de enlaces OH (ver tabla 4.14). La afinidad del Nox/Q hacia el agua disminuyó y el AS aumentó debido a su carga positiva en condiciones ácidas [27]. Es decir, la adición de hidrógenos al adsorbente cambió la estructura y, por lo tanto, sus propiedades estructurales. Así, el AS sigue siendo mayor que los pesticidas en todos los valores de pH y cumplió con la condición de que al área del adsorbente debe ser mayor que los pesticidas.

Tabla 4.14. Propiedades QSAR a diferentes valores de pH.

Molécula	pH	Log P	AS, Å ²	Radio, Å
Atrazina	4	3.38	238.47	4.35
	7 y 9	3.38	238.47	
Diuron	4	2.15	228.51	4.26
	7 y 9	2.15	228.51	
Glifosato	4	1.68	186.79	3.53
	7 y 9	3.10	157.47	3.85
Nox/Q	4	-21.56	1329.30	10.28
	7 y 9	-21.00	1352.98	10.37

4.3.2 Adsorción de pesticidas en sistema monocomponente

4.3.2.1 Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas de la tabla 4.15 indicaron que los procesos de adsorción fueron espontáneos a los diferentes valores del pH, excepto el diuron cuando el pH es ácido, lo cual indicó que se requiere modificar variables para que la adsorción se efectúe. La atrazina y el diuron fueron procesos endotérmicos debido a que el valor/resultado de ΔH° fue positivo, mientras que el glifosato fue exotérmico atribuido al valor negativo de ΔH° . Además, la entropía indicó que existió un cambio en la estructura molecular debido a que los pesticidas se encuentran en la pared del adsorbente y el momento dipolar (μ) que son polares infiriendo su solubilidad con el agua.

Tabla 4.15. Propiedades termodinámicas a diferentes valores de pH.

Sistema	pH	ΔG° , Kcal/mol	ΔH° , Kcal/mol	ΔS° , Kcal/mol K	μ , Debyes
Nox/Q-atrazina	4	-116.00	42.00	0.53	51.74
Nox/Q-diuron		91.59	252.13	0.54	54.57
Nox/Q-glifosato		-279.77	-122.87	0.53	54.11
Nox/Q-atrazina	7 y 9	-43.33	121.27	0.55	4.45
Nox/Q-diuron		-15.00	126.79	0.48	16.27
Nox/Q-glifosato		-381.93	-220.30	0.54	4.308

En la tabla 4.15, se observó que la mayor adsorción fue el glifosato > atrazina > diuron debido al menor valor de ΔG° en los distintos valores de pH [90]. Este comportamiento fue atribuido a las cargas de los pesticidas, es decir, el glifosato tiene -2, la atrazina -1 y el diuron 0 haciendo más susceptible al glifosato de recibir más electrones en comparación con los otros pesticidas. La aproximación de los pesticidas hacia el Nox/Q (ver tabla 4.16) indicó que el glifosato se adsorbió en mayor medida, después el diuron y finalmente, la atrazina. Respecto a la adsorción de los pesticidas de manera individual se observó que:

- ✚ La adsorción del diuron se favoreció en soluciones neutras y básicas (menor valor de ΔG°) y coincidió con el ASA ya que en estas condiciones mostró una mayor aproximación hacia el Nox/Q.
- ✚ La mayor adsorción en la atrazina fue obtenida en medios ácidos (menor valor de ΔG°) porque la concentración de cationes NH_3^+ en la superficie del Nox/Q fue mayor y mejoró la atracción con el enlace C-N⁻ (atrazina). Esto sugirió que la adsorción está influenciada por las cargas.
- ✚ En el glifosato, las cargas y el ASA tuvieron relación con la ΔG° e indicaron que existió mayor de adsorción a valores de pH 7 y 9 porque el pesticida tuvo mayor concentración de aniones y existió mejor aproximación hacia el adsorbente.

Tabla 4.16. ASA^{Pesticida} a diferentes valores de pH.

Adsorbente	pH	ASA ^{atrazina} , Å ²	ASA ^{diuron} , Å ²	ASA ^{Glifosato} , Å ²
Nox/Q	4	2262.05	2229.34	2090.02
	7 y 9	2257.15	2227.78	1971.93

Las propiedades QSAR (ver tabla 4.17) indicaron que en condiciones neutras y básicas la remoción de los pesticidas presentaron menor afinidad hacia el agua en comparación con los ácidos. El AS, $R_{\text{molecular}}$ y masa molecular disminuyeron cuando la adsorción de la atrazina y glifosato se realizó a un pH de 7 y 9, mientras que en el diuron aumentaron, siendo atribuido a la ganancia o pérdida de electrones durante la adsorción.

Tabla 4.17. Propiedades QSAR de la adsorción a diferentes valores de pH.

Sistema	pH	Log P	AS, Å ²	$R_{\text{molecular}}$, Å	Masa, amu
Nox/Q-atrazina	4	-21.86	1552.01	11.11	1924.30
Nox/Q-diuron		-24.86	1530.95	11.04	1943.73
Nox/Q-glifosato		-19.71	1470.12	10.82	1878.70
Nox/Q-atrazina	7 y 9	-21.31	1532.90	11.04	1920.27
Nox/Q-diuron		-23.05	1559.42	11.14	1939.70
Nox/Q-glifosato		-18.96	1426.85	10.66	1873.66

4.3.2.2 Adsorción de la atrazina

En la adsorción de la atrazina, como se representa en la figura 4.9, participaron el hidrógeno del enlace NH_3^+ (Nox/Q) con el nitrógeno del enlace C-N⁻ (atrazina) en condiciones ácidas y se observó una distancia de 1.00 Å. En las condiciones neutras y básicas, participaron el nitrógeno del enlace NH_2 (Nox/Q) con el hidrógeno del enlace CH_2 (atrazina) y la distancia fue de 2.34 Å. Las distancias de enlace mostraron una mejor atracción en medios ácidos que en condiciones neutras y básicas [70] debido a las cargas opuestas. Todos los grupos funcionales presentaron un desplazamiento en el número de onda (ver tabla A 6.4), principalmente los que participaron en la adsorción (ver tabla 4.18) lo que se atribuyó al cambio en el momento dipolar como se observó en la tabla 4.15 [93].

4.3.2.3 Adsorción del diuron

La adsorción del diuron se llevó mediante el hidrógeno del enlace NH_3^+ (Nox/Q) con el nitrógeno del enlace NH (diuron) formando el enlace de hidrógeno a una distancia de 2.88 Å en condiciones ácidas, mientras que, en condiciones neutras y básicas, la interacción fue en los enlaces OH (Nox/Q) y el C=O (diuron) obteniendo una distancia de 1.89 Å. Además se observó que en estas condiciones la atracción fue más fuerte [70] (ver figura 4.10). En la tabla 4.19 se aprecian las vibraciones antes y después de la adsorción de los grupos funcionales participantes, mientras que en la tabla A 6.5 se aprecia el espectro del Nox/Q-diuron donde se observó un cambio en el número de onda atribuido al momento dipolar tal y como se representó en la tabla 4.15 [93].

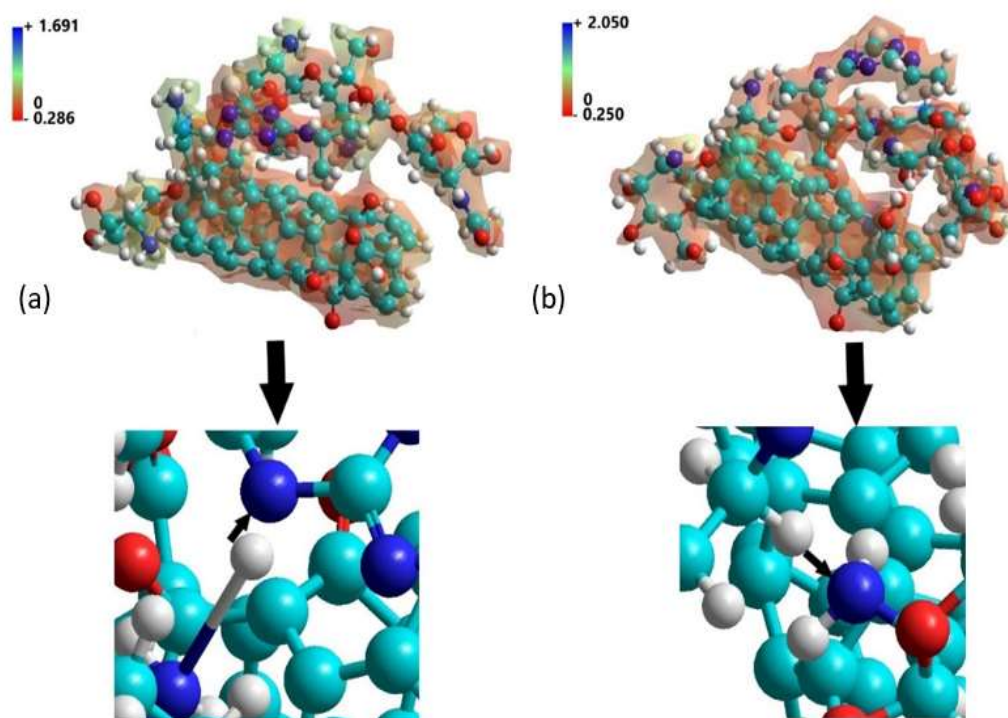


Figura 4.9. MESP del Nox/Q-atrazina: **a)** pH 4 y **b)** pH 7 y 9.

Tabla 4.18. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-atrazina.

Grupo funcional	pH	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹	
			Antes	Después
NH ₃ ⁺	4	Estiramiento asimétrico	3405	3490
NH ₃ ⁺		Estiramiento simétrico	3541	3371
NH ₃ ⁺		Flexión tijereteo	1601	1641
C-N ⁻		Estiramiento	1231	1084
NH ₂	7 y 9	Estiramiento asimétrico	2950	3370
		Estiramiento simétrico	3583	3500
		Flexión tijereteo	1693	1662
Estiramiento asimétrico		2830	2639	
CH ₂		Estiramiento simétrico	3031	2898
		Flexión tijereteo	1333	1222

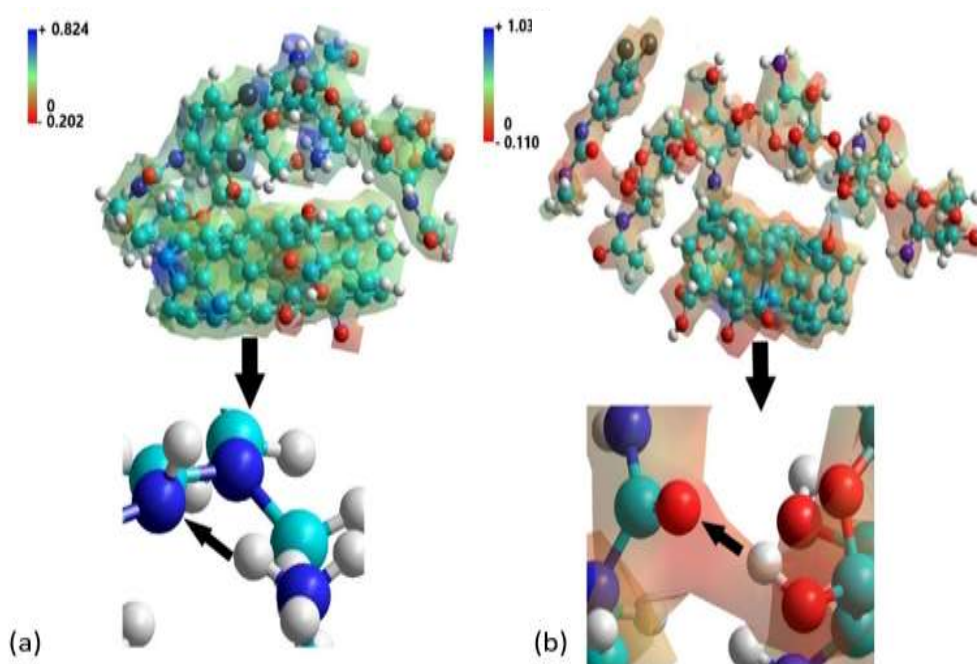


Figura 4.10. MESP del Nox/Q-diuron: **a)** pH 4 y **b)** pH 7 y 9.

Tabla 4.19. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-diuron.

Grupo funcional	pH	Vibración	Número de onda, cm^{-1}	
			Antes	Después
NH_3^+	4	Estiramiento asimétrico	3020	3386
NH_3^+		Estiramiento simétrico	3377	3536
NH_3^+		Flexión tijereteo	1754	1599
NH		Estiramiento	3347	3352
NH		Balanceo	1385	1262
OH	7 y 9	Estiramiento	3974	3725
C=O		Estiramiento	1858	1797
OH		Balanceo	1270	1565

4.3.2.4 Adsorción del glifosato

En la figura 4.11 los enlaces involucrados en la adsorción fueron el nitrógeno del NH_3^+ (Nox/Q) y el fósforo del P-O^- (glifosato) mediante una distancia de 2.97 Å a un pH=4. Cuando el pH es 7 y 9, participaron el hidrógeno del enlace NH_2 (Nox/Q) y el oxígeno del enlace C=O (glifosato) con una distancia de 2.90 Å [70].

Además, las distancias de enlace indicaron que existió mayor atracción en condiciones neutras y básicas atribuido a una mayor carga negativa del pesticida. Finalmente, los grupos funcionales participantes en la adsorción se aprecian en la tabla 4.20, mientras que, la tabla A. 6.6 muestra todas las vibraciones del espectro Nox/Q-glifosato. El cambio del momento dipolar [93], reflejando en la tabla 4.15, provocó el desplazamiento de los números de onda, sin embargo, el estiramiento asimétrico no fue detectado en las aminos debido al traslape con las aminos del glifosato.

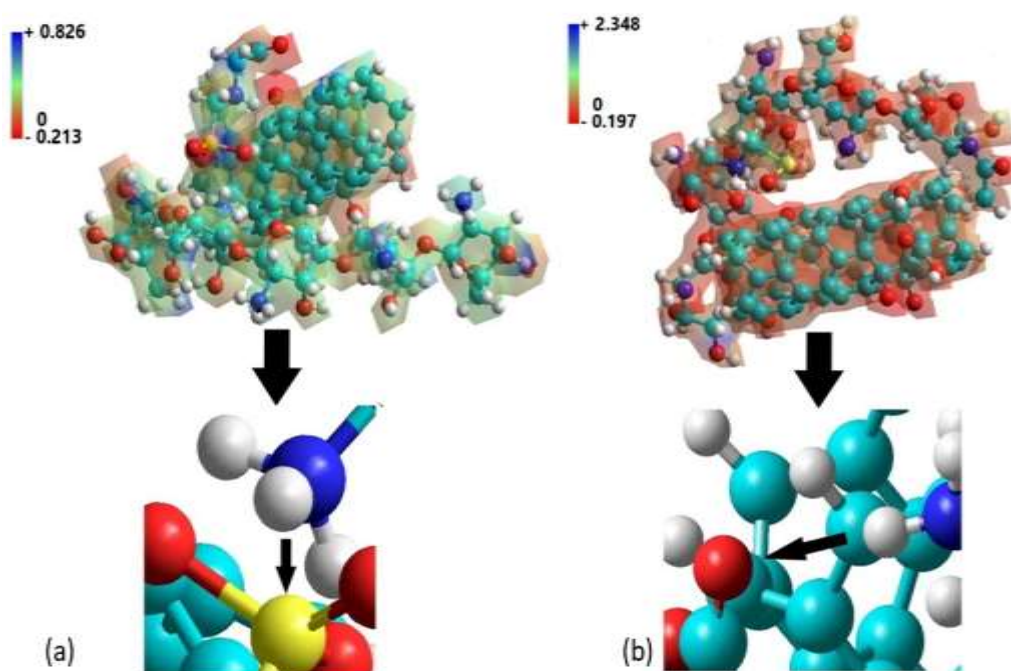


Figura 4.11. MESP del Nox/Q-glifosato: **a)** pH 4 y **b)** pH 7 y 9.

Tabla 4.20. FTIR de los grupos funcionales en el Nox/Q-glifosato.

Grupo funcional	pH	Vibración	Número de onda, cm^{-1}	
			Antes	Después
NH_3^+	4	Estiramiento asimétrico	3405	-----
NH_3^+		Estiramiento simétrico	3201	2790
NH_3^+		Flexión tijereteo	1601	1621
P-O^-		Estiramiento	857	852
NH_2	7 y 9	Estiramiento asimétrico	-----	3390
NH_2		Estiramiento simétrico	3480	3518
NH_2		Flexión tijereteo	1692	1653
C=O		Estiramiento	2028	1429

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES.

El método Monte Carlo permitió estudiar el comportamiento termodinámico y estructural de las moléculas en diferentes condiciones en donde:

1. La oxidación del NTCS se llevó a cabo en la pared del precursor donde los enlaces π fueron los responsables de la formación de enlaces C=O, OH y COOH sobre la superficie. En este mismo sentido, el entrecruzamiento del Nox con el quitosano participaron los enlaces C=O y OH del alcohol primario incrementando el área de contacto para la adsorción de los pesticidas.
2. Las señales en el FTIR de los pesticidas y el Nox/Q tuvieron relación con los datos experimentales, mostrando la relevancia del método utilizado para estudiar moléculas orgánicas.
3. Las propiedades termodinámicas en condiciones no iónicas indicaron que el glifosato se adsorbió en mayor cantidad en comparación con el diuron y atrazina, además, la hidrofobicidad, tamaño molecular y ASA tuvieron relación con el comportamiento de ΔG° .
4. Las propiedades termodinámicas mostraron que la adsorción fue mayor en el glifosato, atrazina y diuron en condiciones iónicas. Asimismo, las cargas explicaron este comportamiento en diferentes condiciones de pH. El glifosato y diuron se favorecieron cuando el pH fue de 7 y 9, mientras que la atrazina en condiciones ácidas debido al menor valor de ΔG° .
5. Las propiedades QSAR, ASA y las cargas tuvieron una relación con el comportamiento de ΔG° para definir la mayor de adsorción de los pesticidas.

-
-
6. El MESP permitió identificar los grupos funcionales que interactuaron en todos los procesos de adsorción y se observó que las distancias de enlace estuvieron entre 1-3 Å correspondiendo a enlaces de hidrógeno. Estos mismos grupos sufrieron un desplazamiento en su número de onda en todas las condiciones y fue atribuido al cambio de μ .
 7. La energía libre de Gibbs fue la propiedad que permitió definir qué pesticida tuvo mayor adsorción cuando estos se compararon entre sí en condiciones iónicas y no iónicas. Esta propiedad debe tener relación con el comportamiento de las cargas, la hidrofobicidad, ASA y cargas para entender la naturaleza de la adsorción.

Así, se comprobó que la hipótesis fue correcta, debido a que la de adsorción de los pesticidas mostró un comportamiento distinto en condiciones iónicas y no iónicas, siendo posible estudiarlos en el Nox/Q en distintas condiciones de adsorción. Por otro lado, el estudio computacional utilizando el método Monte Carlo, representó un punto de partida para evaluar la capacidad de un adsorbente para adsorber distintos pesticidas en sistemas monocomponentes.

CAPÍTULO 6.

REFERENCIAS.

- [1] S.-C. Chi and C. M. Chang, “Computational Studies on the Interaction of Organophosphorus Pesticides with Acetylcholinesterase and Butyrylcholinesterase: Quantum Chemical Cluster Model and HSAB Approaches,” *Crystals (Basel)*, vol. 13, no. 1, 2023, doi: 10.3390/cryst13010153.
- [2] J. J. Villaverde, C. López-Goti, M. Alcamí, A. M. Lamsabhi, J. L. Alonso-Prados, and P. Sandín-España, “Quantum chemistry in environmental pesticide risk assessment,” *Pest Manag Sci*, vol. 73, no. 11, pp. 2199–2202, Nov. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/ps.4641>.
- [3] A. P. Toropova, A. A. Toropov, A. Roncaglioni, and E. Benfenati, “Binding organophosphate pesticides to acetylcholinesterase: risk assessment using the Monte Carlo method,” *Toxicol Environ Chem*, vol. 105, no. 1–7, pp. 19–27, Aug. 2023, doi: 10.1080/02772248.2023.2181348.
- [4] P. Siahaan, S. N. M. Salimah, M. J. Sipangkar, D. Hudiyanti, M. C. Djunaidi, and M. D. Laksitorini, “Ab initio computational study of –N-C and –O-C bonding formation: functional group modification reaction based chitosan,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 349, no. 1, p. 012049, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/349/1/012049.
- [5] K. Raji and C. B. Sobhan, “Simulation and modeling of carbon nanotube synthesis: current trends and investigations,” *Nanotechnol Rev*, vol. 2, no. 1, pp. 73–105, 2013, doi: doi:10.1515/ntrev-2012-0038.
- [6] J. Badorrek and M. Walter, “Computational study on noncovalent interactions between (n, n) single-walled carbon nanotubes and simple lignin model-compounds,” *J Comput Chem*, vol. 43, no. 5, pp. 340–348, Feb. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.26794>.
- [7] X. Fu *et al.*, “Molecular modeling investigation on mechanism of diazinon pesticide removal from water by single- and multi-walled carbon nanotubes,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 256, p. 114857, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114857>.
- [8] A. De Jesus González and N. A. Rangel Vázquez, “Sistema de adsorción de contaminantes a partir de NTC,” Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 2021.
- [9] O. Yáñez *et al.*, “Calcium-Alginate-Chitosan Nanoparticle as a Potential Solution for Pesticide Removal, a Computational Approach,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 14, 2023, doi: 10.3390/polym15143020.
- [10] J. Azimov, Sh. Mamatkulov, N. Turaeva, B. L. Oxengendler, and S. Sh. Rashidova, “Computer modeling of chitosan adsorption on a carbon nanotube,” *Journal of Structural Chemistry*, vol. 53, no. 5, pp. 829–834, 2012, doi: 10.1134/S0022476612050022.

-
-
- [11] Y. Abubakar *et al.*, “Chapter 3 - Pesticides, History, and Classification,” in *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, C. Egbuna and B. Sawicka, Eds., Academic Press, 2020, pp. 29–42. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>.
- [12] BCPC, “Classification of herbicides.” Accessed: Feb. 26, 2024. [Online]. Available: http://www.bcpcepesticidecompendium.org/class_herbicides.html
- [13] S. Singh *et al.*, “Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine,” *Environ Chem Lett*, vol. 16, no. 1, pp. 211–237, 2018, doi: 10.1007/s10311-017-0665-8.
- [14] C. Zhu *et al.*, “Preparation, performances and mechanisms of magnetic *Saccharomyces cerevisiae* bionanocomposites for atrazine removal,” *Chemosphere*, vol. 200, pp. 380–387, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.020>.
- [15] E. Gianni, D. Moreno-Rodríguez, L. Jankovič, E. Scholtzová, and M. Pospíšil, “How herbicides like atrazine and diuron interact with the spiral halloysite structure,” *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 6, p. 108785, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108785>.
- [16] M. Huovinen, J. Loikkanen, J. Naarala, and K. Vähäkangas, “Toxicity of diuron in human cancer cells,” *Toxicology in Vitro*, vol. 29, no. 7, pp. 1577–1586, 2015, doi: 10.1016/j.tiv.2015.06.013.
- [17] J. Villaverde, M. Rubio-Bellido, F. Merchán, and E. Morillo, “Bioremediation of diuron contaminated soils by a novel degrading microbial consortium,” *J Environ Manage*, vol. 188, pp. 379–386, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.020>.
- [18] S. T. F., “Glyphosate Removal from Drinking Water,” *Journal of Environmental Engineering*, vol. 119, no. 6, pp. 1139–1157, Nov. 1993, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1993)119:6(1139).
- [19] S. O. Duke, “The history and current status of glyphosate,” *Pest Manag Sci*, vol. 74, no. 5, pp. 1027–1034, May 2018, doi: 10.1002/ps.4652.
- [20] A. H. C. Van Bruggen *et al.*, “Environmental and health effects of the herbicide glyphosate,” *Science of The Total Environment*, vol. 616–617, pp. 255–268, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.309>.
- [21] G. Crini and E. Lichtfouse, “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,” *Environ Chem Lett*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, 2019, doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [22] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, and N. Li, “Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, no. 2, pp. 348–356, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>.
- [23] S. Raghav and D. Kumar, “Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of fluoride adsorbed by tetrametallic oxide adsorbent,” *J Chem Eng Data*, vol. 63, no. 5, pp. 1682–1697, May 2018, doi: 10.1021/acs.jced.8b00024.
-
-

-
-
- [24] E. Gregersen, "Polymer - Synthetic, Macromolecules, Polymerization," The Editors of Encyclopaedia. Accessed: Feb. 26, 2024. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/polymer/Synthetic-polymers>
- [25] A. Bensedira, N. Haddaoui, R. Doufnoune, O. Meziane, and N. S. Labidi, "Study of methylene blue dye elimination from water using polyaniline (PANI) and PANI/SiO₂ composite," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 30, p. 09673911221141747, 2022, doi: 10.1177/09673911221141747.
- [26] C. S. Thomas, "Polímeros amigables al medio ambiente y su uso en la recuperación terciaria de petróleo," CIQA. Accessed: Feb. 28, 2024. [Online]. Available: <https://ciqa.mx/PolimerosAmigables.aspx>
- [27] C. Ardean *et al.*, "Factors Influencing the Antibacterial Activity of Chitosan and Chitosan Modified by Functionalization," *Int J Mol Sci*, vol. 22, no. 14, 2021, doi: 10.3390/ijms22147449.
- [28] G. Z. Kyzas and D. N. Bikiaris, "Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review," 2015. doi: 10.3390/md13010312.
- [29] S. Islam, M. A. R. Bhuiyan, and M. N. Islam, "Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering," *J Polym Environ*, vol. 25, no. 3, pp. 854–866, 2017, doi: 10.1007/s10924-016-0865-5.
- [30] G. G. Borisenko, A. E. Goldt, and E. A. Goodilin, "Morphology of nanostructures," Glossary of nanotechnology and related terms. Accessed: Feb. 26, 2024. [Online]. Available: <https://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1233>
- [31] K. C. Majhi and M. Yadav, "Chapter 5 - Synthesis of inorganic nanomaterials using carbohydrates," in *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed, and A. M. Asiri, Eds., Elsevier, 2021, pp. 109–135. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821887-7.00003-3>.
- [32] M. Rahmandoust and M. R. Ayatollahi, "Carbon nanotubes," in *Characterization of Carbon Nanotube Based Composites under Consideration of Defects*, M. Rahmandoust and M. R. Ayatollahi, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 5–63. doi: 10.1007/978-3-319-00251-4_2.
- [33] A. B. Porto, G. G. Silva, H. F. dos Santos, and L. F. C. de Oliveira, "Oxidation of single-walled carbon nanotubes under controlled chemical conditions," *J Braz Chem Soc*, vol. 29, no. 11, pp. 2387–2396, 2018, doi: 10.21577/0103-5053.20180116.
- [34] A. M. Da Silva, H. F. Dos Santos, and P. Giannozzi, "Carbonyl group generation on single-wall carbon nanotubes with nitric acid: A theoretical description," *Chem Phys Lett*, vol. 582, pp. 123–128, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.07.058>.
- [35] L. Thi Mai Hoa, "Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄," *Diam Relat Mater*, vol. 89, pp. 43–51, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.008>.
-
-

-
-
- [36] J. Dou *et al.*, “Functionalization of carbon nanotubes with chitosan based on MALI multicomponent reaction for Cu²⁺ removal,” *Int J Biol Macromol*, vol. 136, pp. 476–485, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.112>.
- [37] A. Bayden, “American Chemical Society,” Computational Chemistry. Accessed: Mar. 15, 2021. [Online]. Available: <https://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/chemistry-careers/computational-chemistry.html>
- [38] V. Poltev, “Molecular mechanics: Method and applications,” in *Handbook of Computational Chemistry*, J. Leszczynski, Ed., Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 259–291. doi: 10.1007/978-94-007-0711-5_9.
- [39] E. G. Lewars, *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, 2nd ed. London: Springer Science+Business Media B.V., 2011. doi: 10.5860/choice.41-4056.
- [40] A. F. Ávila and G. S. R. Lacerda, “Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes,” *Materials Research*, vol. 11, no. 3, pp. 325–333, 2008, doi: 10.1590/S1516-14392008000300016.
- [41] R. Aduri, B. T. Psciuk, P. Saro, H. Taniga, H. B. Schlegel, and J. SantaLucia, “AMBER Force field parameters for the naturally occurring modified nucleosides in RNA,” *J Chem Theory Comput*, vol. 3, no. 4, pp. 1464–1475, Jul. 2007, doi: 10.1021/ct600329w.
- [42] R. Coolman, “What Is Quantum Mechanics?,” Live Science. Accessed: Mar. 17, 2021. [Online]. Available: <https://www.livescience.com/33816-quantum-mechanics-explanation.html>
- [43] D. C. Young, *Computational chemistry - A practical guide for applying techniques to real world problems*. New York: John Wiley and Sons, INC, 2001.
- [44] J. J. P. Stewart, “Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method,” *J Comput Chem*, vol. 10, no. 2, pp. 209–220, Mar. 1989, doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.540100208>.
- [45] K. Kahn, “Semiempirical quantum chemistry,” Department of Chemistry and Biochemistry. Accessed: Mar. 18, 2021. [Online]. Available: https://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem226/public/semiemp_intro.html
- [46] A. S. Christensen, T. Kubař, Q. Cui, and M. Elstner, “Semiempirical quantum mechanical methods for noncovalent Interactions for chemical and biochemical applications,” *Chem Rev*, vol. 116, no. 9, pp. 5301–5337, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00584.
- [47] W. Kenton, “Monte Carlo Simulation,” Investopedia. Accessed: Mar. 19, 2021. [Online]. Available: <https://www.investopedia.com/terms/m/montecarlosimulation.asp>
- [48] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *J Chem Phys*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953, doi: 10.1063/1.1699114.
-
-

-
-
- [49] E. Paquet and H. L. Viktor, "Molecular dynamics, monte carlo simulations, and langevin dynamics: A computational review," *Biomed Res Int*, vol. 2015, p. 183918, 2015, doi: 10.1155/2015/183918.
- [50] S. C. Mohr, "G," in *Dictionary of Energy*, Second., C. J. Cleveland and C. B. T.-D. of E. (Second E. Morris, Eds., Boston: Elsevier, 2015, pp. 247–273. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096811-7.50007-X>.
- [51] R. A. Cottis, L. L. Shreir, and G. T. Burstein, "Chemical thermodynamics," in *Shreir's Corrosion*, B. Cottis, M. Graham, R. Lindsay, S. Lyon, T. Richardson, D. Scantlebury, and H. B. T.-S. C. Stott, Eds., Oxford: Elsevier, 2010, pp. 1–12. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00002-0>.
- [52] Y. Liu, "Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?," *J Chem Eng Data*, vol. 54, no. 7, pp. 1981–1985, Jul. 2009, doi: 10.1021/je800661q.
- [53] J. J. P. Stewart, "MOPAC Manual (Seventh Edition)," 1993.
- [54] D. Saha and H. A. Grappe, "Adsorption properties of activated carbon fibers," in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, J. Y. B. T.-A. C. F. and T. Chen, Ed., Oxford: Woodhead Publishing, 2017, ch. 5, pp. 143–165. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100660-3.00005-5>.
- [55] E. C. Donaldson and W. Alam, "Surface Forces," in *Wettability*, E. C. Donaldson and W. B. T.-W. Alam, Eds., Gulf Publishing Company, 2008, ch. 2, pp. 57–119. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-29-6.50008-9>.
- [56] R. M. Gutiérrez Pérez, "Análisis de las propiedades de transporte de carga en dendrímeros utilizando DFT," CIMAV, Chihuahua, 2013.
- [57] J. A. McCleverty and T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Los Álamos, USA: Elsevier Ltd, 2004. doi: 10.1016/C2009-1-28216-5.
- [58] S. C. Peter, J. K. Dhanjal, V. Malik, N. Radhakrishnan, M. Jayakanthan, and D. Sundar, "Quantitative structure-activity relationship (QSAR): Modeling approaches to biological applications," in *Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology*, S. Ranganathan, M. Gribskov, K. Nakai, and C. B. T.-E. of B. and C. B. Schönbach, Eds., Oxford: Academic Press, 2019, pp. 661–676. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809633-8.20197-0>.
- [59] S. Amézqueta, X. Subirats, E. Fuguet, M. Rosés, and C. Ràfols, "Octanol-water partition constant," in *Handbooks in Separation Science*, C. F. B. T.-L.-P. E. Poole, Ed., Elsevier, 2020, ch. 6, pp. 183–208. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00006-2>.
- [60] N. Bodor, Z. Gabanyi, and C. K. Wong, "A new method for the estimation of partition coefficient," *J Am Chem Soc*, vol. 111, no. 11, pp. 3783–3786, May 1989, doi: 10.1021/ja00193a003.
- [61] M. S. Till and G. M. Ullmann, "McVol - A program for calculating protein volumes and identifying cavities by a Monte Carlo algorithm," *J Mol Model*, vol. 16, no. 3, pp. 419–429, 2010, doi: 10.1007/s00894-009-0541-y.
-
-

-
-
- [62] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, and J. Sedman, "Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications," in *Instrumental Methods in Food Analysis*, vol. 18, J. R. J. Paré and J. M. R. B. T.-T. and I. in A. C. Bélanger, Eds., Elsevier, 1997, ch. 4, pp. 93–139. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3).
- [63] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, vol. 1. England: John Wiley and Sons, Ltd, 2005. doi: 10.1002/0470011149.
- [64] S. Setianto, L. K. Men, C. Panatarani, and I. M. Joni, "Visualization the electrostatic potential energy map of graphene quantum dots," *AIP Conf Proc*, vol. 2219, no. 1, p. 60001, May 2020, doi: 10.1063/5.0003019.
- [65] E. v Suslova, S. v Savilov, J. Ni, V. v Lunin, and S. M. Aldoshin, "The enthalpies of formation of carbon nanomaterials as a key factor for understanding their structural features," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 3, pp. 2269–2275, 2017, doi: 10.1039/C6CP07570C.
- [66] P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "A novel method of mechanical oxidation of CNT for polymer nanocomposite application: Evaluation of mechanical, dynamic mechanical, and rheological properties," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2014, p. 9, 2014, doi: 10.1155/2014/623109.
- [67] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Crit Rev Anal Chem*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, Nov. 2016, doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.
- [68] P. E. Goryunova *et al.*, "Calorimetric study of chitosan-graft-poly (2-ethylhexyl acrylate) copolymer," *Thermochim Acta*, vol. 670, pp. 136–141, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.023>.
- [69] D. E. McREE, "COMPUTATIONAL TECHNIQUES," in *Practical Protein Crystallography*, Second Edi., D. E. B. T.-P. P. C. (Second E. McREE, Ed., San Diego: Academic Press, 1999, ch. 3, pp. 91–269. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012486052-0/50005-1>.
- [70] S. Janusz Grabowski, "Hydrogen bond – Definitions, criteria of existence and various types," in *Understanding Hydrogen Bonds: Theoretical and Experimental Views*, The Royal Society of Chemistry, 2021, ch. 1, pp. 1–40. doi: 10.1039/9781839160400-00001.
- [71] L. Carson *et al.*, "Synthesis and characterization of chitosan-carbon nanotube composites," *Mater Lett*, vol. 63, no. 6–7, pp. 617–620, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2008.11.060.
- [72] H. A. Shawky, A. H. M. El-Aassar, and D. E. Abo-Zeid, "Chitosan/carbon nanotube composite beads: Preparation, characterization, and cost evaluation for mercury removal from wastewater of some industrial cities in Egypt," *J Appl Polym Sci*, vol. 125, no. S1, pp. E93–E101, Jul. 2012, doi: 10.1002/app.35628.
- [73] S.-F. Wang, L. Shen, W.-D. Zhang, and Y.-J. Tong, "Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 6, pp. 3067–3072, Nov. 2005, doi: 10.1021/bm050378v.
-
-

-
-
- [74] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95 th. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014.
- [75] X. Yu, C.-R. Zhou, X.-W. Han, and G.-P. Li, "Study on thermodynamic properties of glyphosate by oxygen-bomb calorimeter and DSC," *J Therm Anal Calorim*, vol. 111, no. 1, pp. 943–949, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2384-5.
- [76] K. Sun *et al.*, "Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes," *Science of The Total Environment*, vol. 439, pp. 1–7, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.022>.
- [77] R. Kanissery, B. Gairhe, D. Kadyampakeni, O. Batuman, and F. Alferez, "Glyphosate: Its Environmental Persistence and Impact on Crop Health and Nutrition," *Plants*, vol. 8, no. 11, p. 499, 2019, doi: 10.3390/plants8110499.
- [78] M. Cea, P. Cartes, G. Palma, and M. L. Mora, "ATRAZINE EFFICIENCY IN AN ANDISOL AS AFFECTED BY CLAYS AND NANOCCLAYS IN ETHYLCELLULOSE CONTROLLED RELEASE FORMULATIONS," *Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal*, vol. 10, no. 1, pp. 62–77, 2010, doi: 10.4067/S0718-27912010000100007.
- [79] T. J. Helen, B. F. Alien, L. T. Gustavo, V. N. Alfredo R, N. Arteaga-Larios, and I. Rodríguez-Torres, "Magnetic sugarcane bagasse composite for atrazine and fluoride removal," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 94, no. 11, pp. 3466–3478, 2019, doi: 10.1002/jctb.5902.
- [80] M. Czaplicka, H. Barchanska, K. Jaworek, and B. Kaczmarczyk, "The interaction between atrazine and the mineral horizon of soil: a spectroscopic study," *J Soils Sediments*, vol. 18, no. 3, pp. 827–834, 2018, doi: 10.1007/s11368-017-1843-9.
- [81] S. Gao *et al.*, "Enhanced Solubility, Stability, and Herbicidal Activity of the Herbicide Diuron by Complex Formation with β -Cyclodextrin," 2019. doi: 10.3390/polym11091396.
- [82] S. Armenta, G. Quintás, A. Morales, S. Garrigues, and M. de la Guardia, "FTIR Approaches for Diuron Determination in Commercial Pesticide Formulations," *J Agric Food Chem*, vol. 53, no. 15, pp. 5842–5847, Jul. 2005, doi: 10.1021/jf050268f.
- [83] G. C. Chen *et al.*, "Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead," *J Hazard Mater*, vol. 188, no. 1, pp. 156–163, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.095>.
- [84] N. Dupuy, S. Marquis, G. Vanhove, M. Bria, J. Kister, and L. Vrielynck, "Characterization of Aqueous and Solid Inclusion Complexes of Diuron and Isoproturon with β -Cyclodextrin," *Appl Spectrosc*, vol. 58, no. 6, pp. 711–718, 2004, [Online]. Available: <http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-58-6-711>
- [85] R. Danial, S. Sobri, L. C. Abdullah, and M. N. Mobarekeh, "FTIR, CHNS and XRD analyses define mechanism of glyphosate herbicide removal by electrocoagulation," *Chemosphere*, vol. 233, pp. 559–569, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.010.
-
-

-
-
- [86] L. O. de B. Benetoli *et al.*, “Adsorption of glyphosate in a forest soil: a study using Mössbauer and FT-IR spectroscopy,” *Quim Nova*, vol. 33, no. 4, pp. 855–859, 2010, doi: 10.1590/S0100-40422010000400017.
- [87] R. C. Pereira *et al.*, “The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite,” *Geochem Trans*, vol. 20, no. 1, p. 3, 2019, doi: 10.1186/s12932-019-0063-1.
- [88] A. Piccolo and G. Celano, “Modification of infrared spectra of the herbicide glyphosate induced by pH variation,” *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, vol. 28, no. 4, pp. 447–457, Aug. 1993, doi: 10.1080/03601239309372835.
- [89] J. Sheals, P. Persson, and B. Hedman, “IR and EXAFS Spectroscopic Studies of Glyphosate Protonation and Copper (II) Complexes of Glyphosate in Aqueous Solution,” *Inorg Chem*, vol. 40, no. 17, pp. 4302–4309, Aug. 2001, doi: 10.1021/ic000849g.
- [90] Y. Tong, B. K. Mayer, and P. J. McNamara, “Adsorption of organic micropollutants to biosolids-derived biochar: estimation of thermodynamic parameters,” *Environ Sci (Camb)*, vol. 5, no. 6, pp. 1132–1144, 2019, doi: 10.1039/C8EW00854J.
- [91] D. S. P. Franco *et al.*, “Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 5, p. 105927, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105927>.
- [92] Z. Yi, Q. Tang, T. Jiang, and Y. Cheng, “Adsorption performance of hydrophobic/hydrophilic silica aerogel for low concentration organic pollutant in aqueous solution,” *Nanotechnol Rev*, vol. 8, no. 1, pp. 266–274, 2019, doi: 10.1515/ntrev-2019-0025.
- [93] S. Yu. Davydov, “Temperature effect on the dipole moment of adatoms,” *Surf Sci*, vol. 364, no. 3, pp. 477–480, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00656-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00656-5).

CAPÍTULO 7.

ANEXOS.

Tabla A 6.1. FTIR del Nox/Q-atrazina a diferentes temperaturas.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹		
		291. 15 K	298.15 K	303.15 K
OH	Estiramiento	4091-3459 ^{Nox/Q}	3954-3312 ^{Nox/Q}	3223-2950 ^{Nox/Q}
NH	Estiramiento	3202 ^{Atrazina} y 2994 ^{Nox/Q}	3614 ^{Nox/Q} , 3278 ^{Atrazina} y 2950 ^{Atrazina}	2991 ^{Nox/Q} y 2910-2867 ^{Atrazina}
NH ₂	Estiramiento asimétrico	3467 ^{Nox/Q} y 3357 ^{Nox/Q}	3643 ^{Nox/Q} y 3156 ^{Nox/Q}	-----
NH ₂	Estiramiento simétrico	3630 ^{Nox/Q} y 3511 ^{Nox/Q}	3773-3457 ^{Nox/Q}	3039 ^{Nox/Q}
CH ₃	Estiramiento asimétrico	3118 ^{Atrazina} y 2858 ^{Nox/Q}	2861 ^{Atrazina}	2995 ^{Nox/Q}
CH ₃	Estiramiento simétrico	3127 ^{Atrazina} , 2955 ^{Atrazina} y 2921 ^{Nox/Q}	3063 ^{Atrazina} , 3039 ^{Nox/Q} , 2806 ^{Atrazina} y 2778 ^{Nox/Q}	3066 ^{Nox/Q} , 2875- 2839 ^{Atrazina}
CH ₂	Estiramiento asimétrico	-----	3074 ^{Nox/Q} y 3012 ^{Nox/Q}	-----
CH ₂	Estiramiento simétrico	2947 ^{Atrazina} y 2843- 2707 ^{Nox/Q}	3159-2589 ^{Nox/Q} , 3126 ^{Atrazina} y 2662 ^{Atrazina}	3016-2583 ^{Nox/Q}
CH	Estiramiento	3143-2712 ^{Nox/Q} y 2549 ^{Atrazina}	3202-2789 ^{Nox/Q} y 2788 ^{Atrazina}	3031-2481 ^{Nox/Q}
C=O	Estiramiento	1887-1545 ^{Nox/Q}	1903-1588 ^{Nox/Q}	1875-1383 ^{Nox/Q}
C=N	Estiramiento	1660 ^{Atrazina} y 1602 ^{Atrazina}	1635 ^{Atrazina} y 1564 ^{Atrazina}	1337-1053 ^{Atrazina}
C=C	Estiramiento	1641-1239 ^{Nox/Q}	1641-1239 ^{Nox/Q}	1773-1154 ^{Nox/Q}
NH	Balanceo	-----	-----	-----
NH ₂	Flexión tijereteo	1688 ^{Nox/Q} y 1616 ^{Nox/Q}	1696-1592 ^{Nox/Q}	-----
OH	Balanceo	1559-1305 ^{Nox/Q}	1511-1314 ^{Nox/Q}	-----
CH ₃	Flexión tijereteo	1470 ^{Atrazina} , 1411 ^{Atrazina} , 1336 ^{Nox/Q} y 1312 ^{Nox/Q}	1473 ^{Atrazina} , 1400 ^{Nox/Q} , 1399 ^{Atrazina} y 1397 ^{Nox/Q}	-----
CH ₂	Flexión tijereteo	1444-1318 ^{Nox/Q} 1363 ^{Atrazina} y 1339 ^{Atrazina}	1419-1312 ^{Nox/Q} y 1408 ^{Atrazina}	-----
C-O-C	Estiramiento	1381-1072 ^{Nox/Q}	1383-1075 ^{Nox/Q}	1391-1060 ^{Nox/Q}
C-O	Estiramiento	1352-1060 ^{Nox/Q}	1425-1055 ^{Nox/Q}	1552-1084 ^{Nox/Q}
C-N	Estiramiento	1398-1067 ^{Atrazina} y 1224-1023 ^{Nox/Q}	1355-1137 ^{Atrazina} y 1303-1048 ^{Nox/Q}	1429-1235 ^{Atrazina} y 1271- 1038 ^{Nox/Q}
CH	Balanceo	1170 ^{Nox/Q} y 1041 ^{Nox/Q}	1172-1058 ^{Nox/Q}	-----
C=C	Balanceo	1032-600 ^{Nox/Q}	1018-600 ^{Nox/Q}	1046-628 ^{Nox/Q}
C-Cl	Estiramiento	849 ^{Atrazina}	892 ^{Atrazina}	987-771 ^{Atrazina}

Tabla A 6.2. FTIR del Nox/Q-diuron a diferentes temperaturas.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹		
		291. 15 K	298.15 K	303.15 K
OH	Estiramiento	4069-3365 ^{Nox/Q}	4073-3579 ^{Nox/Q}	3976-3316 ^{Nox/Q}
NH	Estiramiento	3225 ^{Nox/Q} y 3062 ^{Diuron}	3377 ^{Nox/Q} y 3268 ^{Diuron}	3666 ^{Diuron} y 3045 ^{Nox/Q}
NH ₂	Estiramiento asimétrico	3565 ^{Nox/Q} y 3173 ^{Nox/Q}	3330 ^{Nox/Q} y 3193 ^{Nox/Q}	3361 ^{Nox/Q}
NH ₂	Estiramiento simétrico	3321 ^{Nox/Q} y 3184 ^{Nox/Q}	3552 ^{Nox/Q} y 3419 ^{Nox/Q}	3501-3358 ^{Nox/Q}
CH ₃	Estiramiento asimétrico	3194 ^{Nox/Q} y 2894 ^{Diuron}	2970 ^{Diuron}	3282 ^{Diuron} y 2956 ^{Nox/Q}
CH ₃	Estiramiento simétrico	3412 ^{Nox/Q} y 2989 ^{Diuron}	2688 ^{Nox/Q}	3163 ^{Diuron} y 2850 ^{Nox/Q}
CH ₂	Estiramiento asimétrico	-----	3015 ^{Nox/Q}	3000 ^{Nox/Q}
CH ₂	Estiramiento simétrico	2670-2788 ^{Nox/Q}	3147 ^{Nox/Q} y 2820 ^{Nox/Q}	2641-2928 ^{Nox/Q}
CH	Estiramiento	3018 ^{Diuron} , 2921-2982 ^{Nox/Q}	3140 ^{Diuron} , 3103-2764 ^{Nox/Q}	3129 ^{Diuron} , 3117-2749 ^{Nox/Q}
C=O	Estiramiento	1938 ^{Diuron} , 1885-1715 ^{Nox/Q}	1910-1714 ^{Nox/Q} y 1797 ^{Diuron}	1957 ^{Diuron} , 1924-1836 ^{Nox/Q}
C=C	Estiramiento	1644-1238 ^{Nox/Q} y 1584 ^{Diuron}	1645-1238 ^{Nox/Q} , 1616 ^{Diuron} y 1490 ^{Diuron}	1728 ^{Diuron} , 1653-1232 ^{Nox/Q} y 1509 ^{Diuron}
NH	Balanceo	-----	-----	-----
NH ₂	Flexión tijereteo	1692 ^{Nox/Q} y 1661 ^{Nox/Q}	1686-1615 ^{Nox/Q}	1686-1618 ^{Nox/Q}
OH	Balanceo	1455-1073 ^{Nox/Q}	1565-1230 ^{Nox/Q}	1484-1396 ^{Nox/Q}
CH ₃	Flexión tijereteo	1456 ^{Nox/Q} , 1442 ^{Diuron} y 1347 ^{Diuron}	1439 ^{Diuron} , 1403 ^{Nox/Q} y 1362 ^{Diuron}	1452 ^{Nox/Q} , 1411-1356 ^{Diuron} y 1406 ^{Nox/Q}
CH ₂	Flexión tijereteo	1472-1362 ^{Nox/Q}	1461 ^{Nox/Q} y 1310 ^{Nox/Q}	1465-1353 ^{Nox/Q}
C-O-C	Estiramiento	1281-1094 ^{Nox/Q}	1344-1178 ^{Nox/Q}	1346-1079 ^{Nox/Q}
C-O	Estiramiento	1356-1057 ^{Nox/Q}	1351-1016 ^{Nox/Q}	1329-1104 ^{Nox/Q}
C-N	Estiramiento	1387-1110 ^{Diuron} y 1293-1055 ^{Nox/Q}	1399-1103 ^{Diuron} y 1282-1059 ^{Nox/Q}	1375-1075 ^{Diuron} y 1313-1072 ^{Nox/Q}

Tabla A 6.2. Continuación.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹		
		291.15 K	298.15 K	303.15 K
CH	Balanceo	1174 ^{Nox/Q} , 1155 ^{Diuron} y 1145 ^{Nox/Q}	1172-1051 ^{Nox/Q} y 1128 ^{Diuron}	1211 ^{Diuron} y 1175- 1044 ^{Nox/Q}
C=C	Balanceo	1049-600 ^{Nox/Q} y 1000-844 ^{Diuron}	1000-600 ^{Nox/Q} , 996 ^{Diuron} y 829 ^{Diuron}	1052-600 ^{Nox/Q} y 997-834 ^{Diuron}
C-Cl	Estiramiento	690 ^{Diuron}	682 ^{Diuron}	658 ^{Diuron}

Tabla A 6.3. FTIR del Nox/Q-glifosato a diferentes temperaturas.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹		
		291. 15 K	298.15 K	303.15 K
OH	Estiramiento	4113-3419 ^{Nox/Q} y 3927-3647 ^{Glifosato}	4048-3448 ^{Glifosato} y 3959-3546 ^{Nox/Q}	4129-3436 ^{Nox/Q} , 3809 ^{Glifosato} y 3713 ^{Glifosato}
NH	Estiramiento	3460 ^{Nox/Q} y 3369 ^{Glifosato}	3447 ^{Glifosato} y 3045 ^{Nox/Q}	3482 ^{Nox/Q} y 2972 ^{Glifosato}
NH ₂	Estiramiento asimétrico	3385 ^{Nox/Q}	3331 ^{Nox/Q} y 3276 ^{Nox/Q}	3535 ^{Nox/Q} y 3409 ^{Nox/Q}
NH ₂	Estiramiento simétrico	3676-3385 ^{Nox/QQ}	3500-3389 ^{Nox/Q}	3650 ^{Nox/Q} y 3443 ^{Nox/Q}
CH ₃	Estiramiento asimétrico	-----	2863 ^{Nox/Q}	3043 ^{Nox/Q}
CH ₃	Estiramiento simétrico	2955 ^{Nox/Q}	2932 ^{Nox/Q}	3197 ^{Nox/Q}
CH ₂	Estiramiento asimétrico	-----	3197 ^{Nox/Q} , 2995 ^{Glifosato} y 2980 ^{Glifosato}	3054 ^{Nox/Q}
CH ₂	Estiramiento simétrico	2890-2778 ^{Nox/Q} y 2786 ^{Glifosato} y 2542 ^{Glifosato}	2999 ^{Glifosato} , 2858 ^{Nox/Q} , 2674 ^{Glifosato} y 2524 ^{Nox/Q}	2953 ^{Glifosato} , 2949-2832 ^{Nox/Q} y 2712 ^{Glifosato}
CH	Estiramiento	3123-2734 ^{Nox/Q}	3094-2760 ^{Nox/Q}	3096-2765 ^{Nox/Q}
C=O	Estiramiento	1906-1676 ^{Nox/Q} y 1820 ^{Glifosato}	1999-1788 ^{Nox/Q} y 1946 ^{Glifosato}	1958-1509 ^{Nox/Q} y 1946 ^{Glifosato}
C=C	Estiramiento	1645-1236 ^{Nox/Q}	1642-1281 ^{Nox/Q}	1649-1238 ^{Nox/Q}
NH ₂	Flexión tijereteo	1670-1617 ^{Nox/Q *}	1691-1640 ^{Nox/Q}	1713-1644 ^{Nox/Q}
NH	Balanceo	-----	-----	-----
OH	Balanceo	1453-1222 ^{Nox/Q}	1487-1341 ^{Nox/Q} , 1334 ^{Glifosato} y 1154 ^{Glifosato}	1516-1334 ^{Nox/Q} , 1369 ^{Glifosato} y 1035 ^{Glifosato}
CH ₃	Flexión tijereteo	1413 ^{Nox/Q} y 1411 ^{Nox/Q}	1418 ^{Nox/Q}	1435 ^{Nox/Q} y 1369 ^{Nox/Q}
CH ₂	Flexión tijereteo	1402-1341 ^{Nox/Q} , 1342 ^{Glifosato} y 1322 ^{Glifosato}	1402-1367 ^{Nox/Q} y 1386-1366 ^{Glifosato}	1426-1331 ^{Nox/Q} , 1390 ^{Glifosato} y 1336 ^{Glifosato}
C-O-C	Estiramiento	1335-1121 ^{Nox/Q}	1336-1041 ^{Nox/Q}	1408-1098 ^{Nox/Q}
C-O	Estiramiento	1444 ^{Glifosato} , 1126 ^{Glifosato} , 1203- 1054 ^{Nox/Q}	1478 ^{Glifosato} , 1428-1050 ^{Nox/Q}	1371-1066 ^{Nox/Q} , 1208 ^{Glifosato} y 1057 ^{Glifosato}
C-N	Estiramiento	1300-1043 ^{Nox/Q} , 1107 ^{Glifosato} y 984 ^{Glifosato}	1272-1029 ^{Nox/Q} y 1172-1019 ^{Glifosato}	1314-1065 ^{Nox/Q} , 1296 ^{Gli} y 1188 ^{Glifosato}

Tabla A 6.3. Continuación.

Grupo funcional	Vibración	Número de onda, cm ⁻¹		
		291. 15 K	298.15 K	303.15 K
CH	Balanceo	1182 ^{Nox/Q} y 1154 ^{Nox/Q}	1175-1026 ^{Nox/Q}	1179-1073 ^{Nox/Q}
C=C	Balanceo	1039-600 ^{Nox/Q}	1022-600 ^{Nox/Q}	1047-601 ^{Nox/Q}
P=O	Estiramiento	963 ^{Glifosato}	980-939 ^{Glifosato}	1104 ^{Glifosato} y 1095 ^{Glifosato}
P-O	Estiramiento	829 ^{Glifosato} y 770 ^{Glifosato}	791-766 ^{Glifosato}	813 ^{Glifosato} y 757 ^{Glifosato}
C-P	Estiramiento	643-622 ^{Glifosato}	650-626 ^{Glifosato}	606 ^{Glifosato}

Tabla A 6.4. FTIR del Nox/Q-atrazina a diferentes valores de pH.

Grupo funcional	Asignación	Número de onda, cm ⁻¹	
		pH 4	pH 7 y 9
OH	Estiramiento	3905-3563 ^{Nox/Q}	3905-3720 ^{Nox/Q}
NH	Estiramiento	3348 ^{Nox/Q}	3344 ^{Nox/Q}
NH ₂	Estiramiento asimétrico	-----	3400-3370 ^{Nox/Q}
NH ₃ ⁺	Estiramiento asimétrico	3407-3369 ^{Nox/Q}	-----
NH ₂	Estiramiento simétrico	-----	3529-3500 ^{Nox/Q}
NH ₃ ⁺	Estiramiento simétrico	3552-3321 ^{Nox/Q}	-----
CH ₃	Estiramiento asimétrico	3092 ^{Nox/Q} y 3052 ^{Atrazina}	3079 ^{Nox/Q} y 3020 ^{Atrazina}
CH ₃	Estiramiento simétrico	3174 ^{Atrazina} y 3162 ^{Nox/Q}	3171 ^{Nox/Q} y 3153 ^{Atrazina}
CH ₂	Estiramiento asimétrico	2945-2863 ^{Nox/Q} y 2911 ^{Atrazina}	2947-2895 ^{Nox/Q} y 2639 ^{Atrazina}
CH ₂	Estiramiento simétrico	3023-2966 ^{Nox/Q} y 2986 ^{Atrazina}	3007-2950 ^{Nox/Q} y 2898 ^{Atrazina}
CH	Estiramiento	3101-2701 ^{Nox/Q} y 2855 ^{Atrazina}	3076-2757 ^{Nox/Q} y 2825 ^{Atrazina}
C=O	Estiramiento	1989-1438 ^{Nox/Q}	1992-1923 ^{Nox/Q}
C=N	Estiramiento	1802-1538 ^{Atrazina}	1638-1455 ^{Atrazina}
C=C	Estiramiento	1799-1202 ^{Nox/Q}	1825-1252 ^{Nox/Q}
NH	Balanceo	1426 ^{Nox/Q}	1388 ^{Nox/Q}
NH ₂	Flexión tijereteo	-----	1662-1653 ^{Nox/Q}
NH ₃ ⁺	Flexión tijereteo	1641 ^{Nox/Q}	-----
OH	Balanceo	1448-1254 ^{Nox/Q}	1497-1138 ^{Nox/Q}
CH ₃	Flexión tijereteo	1446-1382 ^{Nox/Q} y 1415-1326 ^{Atrazina}	1380-1375 ^{Nox/Q} y 1419-1392 ^{Atrazina}
CH ₂	Flexión tijereteo	1419 ^{Atrazina} y 1366 ^{Nox/Q}	1434-1355 ^{Nox/Q} y 1222 ^{Atrazina}
C-O-C	Estiramiento	1359-1031 ^{Nox/Q}	1371-1039 ^{Nox/Q}
C-O	Estiramiento	1405-1024 ^{Nox/Q}	1448-1059 ^{Nox/Q}
C-N	Estiramiento	1188-1011 ^{Nox/Q} y 1174 ^{Atrazina}	1192-1095 ^{Nox/Q} 1169 y 1101 ^{Atrazina}
C-N ⁻		1084 ^{Atrazina}	-----
CH	Balanceo	1164-1105 ^{Nox/Q}	1230-1084 ^{Nox/Q} y 1091 ^{Atrazina}
C=C	Balanceo	1089-605 ^{Nox/Q}	1048-601 ^{Nox/Q}
C-Cl	Estiramiento	954 y 838 ^{Atrazina}	938 y 855 ^{Atrazina}

Tabla A 6.5. FTIR del Nox/Q-diuron a diferentes valores de pH.

Grupo funcional	Asignación	Número de onda, cm ⁻¹	
		pH 4	pH 7 y 9
OH	Estiramiento	3913-3538 ^{Nox/Q}	4073-3579 ^{Nox/Q}
NH	Estiramiento	3352 ^{Diuron} y 3344 ^{Nox/Q}	3377 ^{Nox/Q} y 3268 ^{Diuron}
NH ₂	Estiramiento asimétrico	-----	3330 ^{Nox/Q} y 3193 ^{Nox/Q}
NH ₃ ⁺	Estiramiento asimétrico	3396-3367 ^{Nox/Q}	-----
NH ₂	Estiramiento simétrico	-----	3552 ^{Nox/Q} y 3419 ^{Nox/Q}
NH ₃ ⁺	Estiramiento simétrico	3543-3494 ^{Nox/Q}	-----
CH ₃	Estiramiento asimétrico	3070 ^{Nox/Q} y 3075-3026 ^{Diuron}	2970 ^{Diuron}
CH ₃	Estiramiento simétrico	3154 ^{Nox/Q} , 3040 ^{Nox/Q} y 3127 ^{Diuron}	2688 ^{Nox/Q}
CH ₂	Estiramiento asimétrico	2937-2882 ^{Nox/Q}	3015 ^{Nox/Q}
CH ₂	Estiramiento simétrico	3005-2942 ^{Nox/Q}	3147 ^{Nox/Q} y 2820 ^{Nox/Q}
CH	Estiramiento	3060-3009 ^{Diuron} y 2972-2668 ^{Nox/Q}	3140 ^{Diuron} , 3103-2764 ^{Nox/Q}
C=O	Estiramiento	1981-1411 ^{Nox/Q} y 1941 ^{Diuron}	1910-1714 ^{Nox/Q} y 1797 ^{Diuron}
C=C	Estiramiento	1812-1212 ^{Nox/Q} y 1750-1311 ^{Diuron}	1645-1238 ^{Nox/Q} , 1616 ^{Diuron} y 1490 ^{Diuron}
NH	Balanceo	1419 ^{Nox/Q} y 1262 ^{Diuron}	-----
NH ₂	Flexión tijereteo	-----	1686-1615 ^{Nox/Q}
NH ₃ ⁺	Flexión tijereteo	1731-1599 ^{Nox/Q}	-----
OH	Balanceo	1516-1361 ^{Nox/Q}	1565-1230 ^{Nox/Q}
CH ₃	Flexión tijereteo	1403 ^{Nox/Q} , 1383 ^{Nox/Q} y 1413-1358 ^{Diuron}	1439 ^{Diuron} , 1403 ^{Nox/Q} y 1362 ^{Diuron}
CH ₂	Flexión tijereteo	1379-1365 ^{Nox/Q}	1461 ^{Nox/Q} y 1310 ^{Nox/Q}
C-O-C	Estiramiento	1381-1050 ^{Nox/Q}	1344-1178 ^{Nox/Q}
C-O	Estiramiento	1265-1058 ^{Nox/Q}	1351-1016 ^{Nox/Q}
C-N	Estiramiento	1233-1045 ^{Nox/Q} y 1233-1030 ^{Diuron}	1399-1103 ^{Diuro} y 1282-1059 ^{Nox/Q}
CH	Balanceo	1175-1090 ^{Nox/Q} y 1204-1114 ^{Diuron}	1172-1051 ^{Nox/Q} y 1128 ^{Diuron}
C=C	Balanceo	1092-608 ^{Nox/Q}	1000-600 ^{Nox/Q} , 996 ^{Diuron} y 829 ^{Diuron}
C-Cl	Estiramiento	673 ^{Diuron}	682 ^{Diuron}

Tabla A 6.6. FTIR del Nox/Q-glifosato a diferentes valores de pH.

Grupo funcional	Asignación	Número de onda, cm ⁻¹	
		pH 4	pH 7 y 9
OH	Estiramiento	3908-3576 ^{Nox/Q} y 3819 ^{Glifosato}	3903-3722 ^{Nox/Q}
NH	Estiramiento	3353 ^{Nox/Q}	3327 ^{Nox/Q} y 3293 ^{Glifosato}
NH ₂	Estiramiento asimétrico	-----	3393-3365 ^{Nox/Q}
NH ₂ ⁺	Estiramiento asimétrico	3412 ^{Glifosato} y 2721 ^{Glifosato}	-----
NH ₃ ⁺	Estiramiento asimétrico	3407-3331 ^{Nox/Q}	-----
NH ₂	Estiramiento simétrico	-----	3524-3497
NH ₂ ⁺	Estiramiento asimétrico	-----	-----
NH ₃ ⁺	Estiramiento simétrico	3554-2790 ^{Nox/Q}	-----
CH ₃	Estiramiento asimétrico	3060 ^{Nox/Q}	3074 ^{Nox/Q}
CH ₃	Estiramiento simétrico	3148 ^{Nox/Q}	3166 ^{Nox/Q}
CH ₂	Estiramiento asimétrico	2942-2815 ^{Nox/Q} y 2988 ^{Glifosato}	2935-2911 ^{Nox/Q} y 2979 ^{Glifosato}
CH ₂	Estiramiento simétrico	3014-2607 ^{Nox/Q} y 3074 ^{Glifosato}	3020-2921 ^{Nox/Q} y 3058 ^{Glifosato}
CH	Estiramiento	3093-2722 ^{Nox/Q}	3099-2751 ^{Nox/Q}
C=O	Estiramiento	1946-1602 ^{Nox/Q} y 1974 ^{Glifosato}	1971-1925 ^{Nox/Q} y 1429 ^{Glifosato}
C=C	Estiramiento	1816-1222 ^{Nox/Q}	1827-1205 ^{Nox/Q}
NH	Balanceo	1418 ^{Nox/Q}	-----
NH ₃ ⁺	Flexión tijereteo	1732-1593 ^{Nox/Q}	-----
NH ₂ ⁺	Flexión tijereteo	1644-1434 ^{Glifosato}	y 1600-1572 ^{Glifosato}
NH ₂	Flexión tijereteo	-----	1670-1653 ^{Nox/Q}
OH	Balanceo	1504-1183 ^{Nox/Q}	1508-1316 ^{Nox/Q}
CH ₃	Flexión tijereteo	1438-1381 ^{Nox/Q}	1410-1369 ^{Nox/Q}
CH ₂	Flexión tijereteo	1413-1340 ^{Nox/Q} y 1389 ^{Glifosato}	1449-1361 ^{Nox/Q} y 1360 ^{Glifosato}
C-O-C	Estiramiento	1369-1023 ^{Nox/Q}	1363-1058 ^{Nox/Q}
C-O	Estiramiento	1456-1021 ^{Nox/Q}	1268-1024 ^{Nox/Q}
C-N	Estiramiento	1248-1014 ^{Nox/Q}	1287-1041 ^{Nox/Q} y 1300-1026 ^{Glifosato}
CH	Balanceo	1199-1087 ^{Nox/Q}	1169-1091 ^{Nox/Q}
C=C	Estiramiento	1065-604 ^{Nox/Q}	1086-601
P=O	Estiramiento	1029-944 ^{Glifosato}	1202 ^{Glifosato}
P-O ⁻	Estiramiento	857 ^{Glifosato} y 852 ^{Glifosato}	676 ^{Glifosato}
C-P	Estiramiento	676 ^{Glifosato}	-----

