

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Capacidad de adsorción del herbicida *paraquat*[™]en nano-arcillas de *paligorskita* modificadas con compuestos catiónicos orgánicos

Tesis que presenta

IBT. Enrique Torres López

En opción al título de

Maestro en Ciencias

(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México

Marzo 2018

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asigno para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y a la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registran en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Enrique Torres López

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A.C. POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Enrique Torres López titulado "Capacidad de adsorción del herbicida paraquat[™] en nano-arcillas de paligorskita modificadas con compuestos catiónicos orgánicos" fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación de "Materiales Compuestos y Nanomateriales", del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Pedro Iván González Chi, perteneciente al Programa de posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este centro.

tunt

Dr. Manuel Martínez Estévez Dirección de Docencia

Agradecimientos

A Dios:

Por permitirme llegar hasta este punto de mi vida y darme las fuerzas y sabiduría para culminar esta etapa de mi desarrollo personal y profesional.

Al Consejo de Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT):

Por otorgarme la beca que permitió mi estancia en Yucatán para realizar la presente tesis.

Al Centro de investigación Científica de Yucatán (CICY):

Por abrirme sus puertas y darme las facilidades para realizar este trabajo en sus instalaciones.

A mi director de Tesis el Dr. Pero Iván González Chi:

Le agradezco primeramente por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo, así como el darme la confianza para participar en uno de sus proyectos. Por el compartir conmigo cada uno de sus conocimientos, por la paciencia brindada en cada corrección o duda que surgían, pero más que nada mi infinito agradecimiento por haberme brindado su amistad. **GRACIAS.**

A mis tutores el Dr. José Manuel cervantes Uc y el Dr. Jesús Alberto Barrón Zambrano:

Por su tiempo y dedicación a la hora de la revisión semestral, así como ayudarme con algún problema o duda referente al trabajo y por hacer las correcciones pertinentes para mejorar la presente tesis, gracias.

Al Dr. Jorge Uribe, Dr. Alex Valadez, Dr. Fernando Hernández, Dr. Emmanuel Flores, Dra. M. Ortencia González, Dr. Juan Cauich, Dr. J. Luis Santiago, Dr. Rolando Ríos y Dr. Volodymyr Zozulya por compartir un poco de sus conocimientos durante mi formación como maestro en ciencias. A los técnicos **M.C. Cesar Martín Barrera** por todo su apoyo técnico brindado durante la realización de este proyecto, a la **Q.I. Rossana Faride Vargas Coronado** por la ayuda con la realización de las pruebas de caracterización de FTIR y la capacitación para el uso del espectrofotómetro UV-visible, al **Q.I. Santiago Duarte Aranda** por su apoyo en la realización en las pruebas de caracterización SEM, EDX y FTIR, a la **M.C. María Verónica Moreno Chulim** por su apoyo en la facilitación de material y equipo para poder realizar este proyecto.

A la **Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán** y al **M.C. José Martín Baas López** de la Unidad de Energías Renovables del CICY por su apoyo y capacitación durante la realización de las pruebas BET, así mismo al laboratorio de Metagenómica de la Unidad de Biotecnología por permitir la utilización de su espectrofotómetro uv-visible y su centrifuga.

A la **Dra. Patricia Quintana** y al **M.C. Daniel Aguilar** del Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida, por su apoyo técnico en la caracterización por rayos X.

Al M.C. Carlos Eloír López por su apoyo con los reactivos para la prueba de CIC.

Al grupo de los arcillosos M.C. Fernando Palma Estrella, M.C. Carlos Gamboa, M.C. Williams Ramos Torres, M.C. Rubén Pérez y M.C. Josué Chi Caballero.

A mis amigos Alejandra Valdez, Gissel Carreón, Aimé Estefanía Pérez, Luis Antonio Machado, Mario Resendiz y Carlos López por el apoyo moral y darme ánimos cuando estuve a punto de tirar la toalla.

Dedicatoria.

Al **Ángel** que guía mis pasos y me da las fuerzas para seguir adelante, a ti mi querida hermana **Beatriz Torres López.**

A las tres personas más importantes en mi vida, a mis padres quienes darían todo por mí, a ustedes **Leonardo Torres Núñez** y **Lorenza López Vázquez** y a ti mi hermana **Ma. Guadalupe Torres López,** infinitas gracias.

A **Fernando Gaucin** por la ayuda incondicional que me ha dado, por siempre estar ahí cuando lo he necesitado y por siempre motivarme a seguir adelante.

A toda mi familia, tíos y primos que siempre con sus palabras me alientan a seguir adelante.

También dedico esto a todos aquellos que nunca creyeron en mí, a aquellos que esperaban ver mi fracaso en cada cosa que hacía, a aquellos que nunca esperaban que lograría terminar la maestría, a todos aquellos que apostaban a que me rendiría a medio camino, a todos los que supusieron que no lo lograría, a todos ellos les dedico esta tesis.

"El científico encuentra su recompensa en lo que Henri Poincare llama el placer de la comprensión, y no en las posibilidades de aplicación que cualquier descubrimiento pueda conllevar"

Albert Einstein

INTRODUCC	IÓN	1
Hipótesis		5
Objetivo ge	neral	5
Objetivos e	specíficos	5
Capítulo 1		6
MARCO TEÓ	RICO	6
1.1. Uso d	de pesticidas en el estado de Yucatán	7
1.2. Pesti	cidas	8
1.2.1.	Toxicidad	9
1.2.2.	Vida media (t _{1/2}) y Persistencia	9
1.2.3.	Solubilidad	10
1.3. Parad	quat (dicloruro de 1.1´-dimetil-4,4´-bipiridilo)	10
1.3.1.	Persistencia del paraquat	11
1.3.2.	Toxicidad del paraquat	11
1.3.3.	Mecanismo de daño en humanos	12
1.4. Arcilla	as	13
1.4.1.	Propiedades físico-químicas de las arcillas	13
1.4.1.1	Superficie específica	14
1.4.1.2	Capacidad de intercambio catiónico	14
1.4.1.3	Capacidad de absorción y adsorción	15
1.4.1.4	Hidratación e hinchamiento	16
1.5. Silica	tos	16
1.5.1.	Filosilicatos	17
1.5.1.1	Estructura de los filosilicatos	18
1.6. Palig	orskita	
1.6.1.	Estructura de la paligorskita	19
1.6.2.	Composición química de la paligorskita	20
1.7. Orga	noarcillas	21

ÍNDICE

1.7	.1.	Bromuro de Hexadimetrina	21				
1.7	1.7.2. Dihidrocloruro de éster dimetílico de L-Cistina						
1.8.	Cinéti	ca de adsorción	23				
1.9.	1.9. Isotermas de adsorción						
1.9	.1.	Isoterma de Henry	24				
1.9	.2.	Isoterma de Freundlich	24				
1.9	.3.	Isoterma de Langmuir	25				
Capítul	o 2		26				
MATER	RIALES	Y MÉTODOS	26				
2.1.	Mater	iales	27				
2.2.	Metod	dología experimental	28				
2.3		Métodos para la purificación de la arcilla de paligorskita	29				
2.3	.1.	Lavado de la arcilla de paligorskita [87]	29				
2.3	.2.	Purificación de la arcilla de paligorskita ^[87]	29				
2.3	.3.	Molienda de las arcillas lavada y purificada	29				
2.4.	Activa	ación acida (HCI) de la arcilla Purificada ^[88]	30				
2.5.	Modif	icación superficial de las arcillas Purificada y Activadas	30				
2.5	.1.	Modificación superficial con Bromuro de Hexadimetrina (HEXAD)	^[89] .31				
2.5 Cis	.2. tina (C	Modificación superficial con Dihidrocloruro de ester Dimetílico de ISTI) ^[12]	L- 31				
2.6.	Carac	terización de arcillas y organoarcillas de paligorskita	31				
2.6	.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	32				
2.6	.2.	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDX)	32				
2.6	.3.	Espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS)	33				
2.6 sat	.4. uraciór	Capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método	de 33				
2.6	.5.	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	34				
2.6	.6.	Difracción de Rayos X (XRD)	35				
2.6 de	.7. Brunaı	Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro por el méto uer, Emmett y Teller (BET)	odo 35				

2.7. Determianción de paraquat por espectrofotometría UV-visible
2.7.1. Longitud de onda UV-visible de máxima absorbancia del paraquat37
2.7.2. Curva de calibración37
2.7.3. Cinéticas de adsorción de adsorción
2.7.3.1. Cinéticas de adsorción a pH 3, 5 y 7 39
2.7.3.2. Cinéticas de adsorción a temperaturas de 25 y 45 °C 40
Capítulo 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN41
3.1. Caracterización de la paligorskita Lavada, Purificada y Activadas 42
3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) de la paligorskita Lavada, Purificada y de la paligorskita Activada con HCI42
3.1.2. Análisis elemental (EDX) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI44
3.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI
 3.1.4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI
3.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la paligorskita Lavada, Purificada y paligorskita Activada con HCI
3.1.6. Difracción de Rayos X (DRX) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI53
3.1.7. Análisis textural por el método BET de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI
3.2. Caracterización de la paligorskita modificada superficialmente con el polímero catiónico HEXAD y el catión orgánico CISTI
4.1.1. Análisis elemental EDX de las paligorskitas Purificada, Activadas y modificadas con el polímero catiónico HEXAD58
4.1.2. Análisis FTIR de la paligorskita Modificada superficialmente con el polímero catiónico HEXAD60
4.1.3. Análisis elemental EDX de la paligorskita Purificada y de las Activadas modificadas con el catión orgánico CISTI
4.1.4. Espectros FTIR de la paligorskita Modificada superficialmente con el catión orgánico CISTI65

	4.2. A Activad	dsorción as y Moc	del lificada	paraquat s	por	las	arcillas	de	paligorskita	Purificada, 69
	4.2.1	Cine	éticas o	de adsorc	ión de	para	quat de	las a	rcillas de pal	igorskita 70
	4.2 a p	.1.1. C H 3, 5 y 7	inética: 7	s de adso	orción (de pa	araquat	de la	s arcillas de	paligorskita 71
	4.2 a 2	.1.2. C 5 y 45 °C	inética:	s de adso	orción (de pa	araquat	de la	s arcillas de	paligorskita 72
	4.2.2. al pai	Esp aquat du	ectros Irante l	FTIR de as prueba	las arc Is de a	illas dsor	de palig ción	orski	ta que fuero	n expuestas 73
С	ONCLU	SIONES								77
Т	RABAJO) A FUTI	JRO							78
R	EFERE	NCIAS								79
A	NEXOS									88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales zonas agrícolas del estado de Yucatán^[18].

Figura 2. Estructura química del paraquat[™] (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo).

Figura 3. Mecanismo de daño del paraquat, a) ciclo de reducción-oxidación del paraquat utilizando NADPH, b) formación de radicales OH que producen peroxidación lipídica de la membrana celular y c) detoxifixación de H₂O₂ vía glutatión reductasa y NADPH ^[41].

Figura 4. Estructura de las arcillas Sepiolita y Paligorskita (Canales tipo túnel) ^[50].

Figura 5. Representación esquemática de los procesos de a) absorción y b) adsorción.

Figura 6. Poliedros de coordinación de los filosilicatos [57].

Figura 7. Estructura ideal de un filosilicato a) bilaminar y b) trilaminar [60].

Figura 8. Proyección sobre el plano (001) de la estructura cristalina de la paligorskita [65].

Figura 9. Estructura química del bromuro de hexadimetrina (HEXAD).

Figura 10. Estructura química del dihicloruro de éster dimetilico de L-Cistina (CISTI).

Figura 11. Micrografía de paligorskita Lavada a amplificación de 10,000x.

Figura 12. Micrografía de paligorskita Purificada a amplificación de 10,000x.

Figura 13. Micrografía de paligorskita Activada con HCl por 2 h (Pur-Ac2h) a amplificación de 10,000x.

Figura 14. Micrografía de paligorskita Activada con HCl por 17 h (Pur-Ac17h) a amplificación de 10,000x.

Figura 15. Patrones EDX de paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Pur-Ac2h y d) Pur-Ac17h.

Figura 16. Distribución de la composición elemental de la arcilla paligorskita Lavada, Purificada, Pur-Ac2h y Pur-Ac17h.

Figura 17. Espectros XPS de la arcilla de paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada con HCl por 2 h (Pur-Ac2h) y d) Activada con HCl por 17 h (Pur-Ac17h).

Figura 18. Porcentaje atómico de la arcilla paligorskita Lavada, Purificada, Pur-Ac2h y Pur-Ac17h.

Figura 19. Espectros FTIR de la paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada 2 h (Pur-Ac2h) y d) Activada 17 h (Pur-Ac17h).

Figura 20. Ampliación de los espectros FTIR de la paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada 2 h (Pur-Ac2h) y d) Activada 17 h (Pur-Ac17h).

Figura 21. Difractogramas de rayos X de la paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada por 2h, Pur-Ac2h y d) Activada por 17 h, Pur-Ac17h.

Figura 22. Amplificación de la región comprendida entre $2\theta = 6.5$ a 9.8° (plano 110), a) Lavada, b) Purificada, c) Activada por 2 h (Pur-ac2h) y d) Activada por 17 h (Pur-ac17h).

Figura 23. Isotermas de adsorción BET de N₂ a 77 $^{\circ}$ K (Po/P de 0.05 a 0.999) de paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada por 2h (Pur-ac2h) y d) Activada por 17h (Pur-ac17h).

Figura 24. Mecanismo propuesto del intercambio catiónico entre a) HEXAD por cationes de la paligorskita y b) Paraquat por HEXAD

Figura 25. Mecanismo propuesto del intercambio catiónico entre a) HEXAD por cationes de la paligorskita y b) Paraquat por HEXAD

Figura 26. Patrones EDX de paligorskita a) Pur-HEXAD, b) Pur-Ac2h-HEXAD y c) Pur-Ac17h-HEXAD.

Figura 27. Composición elemental de las arcillas Modificadas a) Pur-HEAXAD, b) Pur-Ac2h-HEXAD y c) Pur-Ac17h-HEXAD

Figura 28. Espectro FTIR bibliográfico del polímero catiónico HEXAD [94].

Figura 29. Espectros FTIR de paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas con HEAXD d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD y f) Pur-Ac17h-HEXAD.

Figura 30. Amplificaciones de los espectros FTIR de paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas con HEAXD d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD y f) Pur-Ac17h-HEXAD.

Figura 31. Patrones EDX de las paligorskitas Modificadas: a) Pur-CISTI, b) Pur-Ac2h-CISTI y c) Pur-Ac17h-CISTI.

Figura 32. Composición elemental de las arcillas Modificadas a) Pur-CISTI, b) Pur-Ac2h-CISTI y c) Pur-Ac17h-CISTI.

Figura 33. Espectro FTIR bibliográfico del catión orgánico CISTI^[94].

Figura 34. Espectros FTIR de la paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-CISTI, e) Pur-Ac2h-CISTI y f) Pur-c17h-CISTI.

Figura 35. Amplificaciones de los espectros FTIR de la paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-CISTI, e) Pur-Ac2h-CISTI y f) Pur-Ac17h-CISTI.

Figura 36. Cinéticas de adsorción de paraquat con las arcillas Purificada, Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h y Modificadas Pur-HEXAD, Pur-Ac2h-HEXAD, Pur-Ac17h-HEXAD.

Figura 37. Cinéticas de adsorción de paraquat con las arcillas Purificada, Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h y Modificadas Pur-CISTI, Pur-Ac2h-CISTI y Pur-Ac17h-CISTI.

Figura 38. Cinéticas de adsorción de paraquat en la arcilla Pur-CISTI a pH de 3, 5 y 7.

Figura 39. Cinéticas de adsorción de paraquat con la arcilla Pur-CISTI a temperaturas de 25 y 45 °C.

Figura 40. Espectro FTIR bibliográfico del herbicida paraquat^[94].

Figura 41. Espectros FTIR de las paligorskitas expuestas al paraquat durante las pruebas de adsorción. a) Purificada, Activadas b) PurAc2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD, f) Pur-Ac17h-HEXAD, g) Pur-CISTI, h) Pur-Ac2h-CISTI y i) Pur-Ac17-CISTI.

Figura 42. Amplificaciones de los espectros FTIR de las arcillas expuestas al paraquat durante las pruebas de adsorcion, a) Purificada, Activadas b) PurAc2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD, f) Pur-Ac17h-HEXAD, g) Pur-CISTI, h) Pur-Ac2h-CISTI y i) Pur-Ac17h-CISTI.

Figura 43. Frecuencia de uso (%) de los pesticidas más empleados en el estado de Yucatán.

Figura 44. Persistencia (semanas) de los pesticidas más empleados en el estado de Yucatán.

Figura 45. DL₅₀ (mg/kg) de los pesticidas más empleados en el estado de Yucatán.

Figura 46. Solubilidad (g/L) de los pesticidas más empleados en el estado de Yucatán

Figura 47. Longitud de onda de máxima de absorbancia UV- visible del paraquat.

Figura 48. Curva de calibración del paraquat a 258 nm.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de pesticidas por familia química [22].

Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad expresada en DL₅₀^[27].

Tabla 3. Composición química de la paligorskita [66].

Tabla 4. Arcillas obtenidas durante los procesos de lavado, purificación y activación acida.

Tabla 5. CIC de Paligorskita Lavada, Purificada, Activada con HCl por 2h (Pur-Ac2h) y por 17 h (Pur-Ac17h).

Tabla 6. Asignación de grupos funcionales de la arcilla paligorskita según el número de onda ^[90]

Tabla 7. Intensidades de las bandas FTIR de la paligorskita.

Tabla 8. Razón de intensidades de las bandas FTIR de la región de altos números de onda de la arcilla paligorskita tratada con HCl por 17h (Pur-Ac17h).

Tabla 9. Área superficial (S_{BET}), volumen (V_P) y tamaño de poro (T_P) de paligorskita Lavada, Purificada, Pur-Ac2h y Pur-Ac17h.

Tabla 10. Arcillas de paligorskita obtenidas durante los procesos de modificación superficial con HEXAD y CISTI.

Tabla 11. Arcillas de paligorskita sometidas a las pruebas de adsorción de paraquat en agua.

Tabla 12. Filosilicatos más importantes [43]

RESUMEN

La arcilla de paligorskita se modificó superficialmente con compuestos catiónicos para mejorar la interacción arcilla-herbicida y se estudió su capacidad de adsorción de paraquat. La arcilla paligorskita natural se sometió a un proceso de purificación en tres etapas para eliminar contaminantes, posteriormente se realizó una activación ácida con dos tiempos de tratamiento (2 y 17 h), las arcillas resultantes se caracterizaron fisicoquímicamente por las técnicas: SEM, EDX, XPS, CIC, FTIR, XRD y BET.

Las arcillas de paligorskita (purificadas y activadas durante 2 y 17 h) se modificaron con compuestos catiónicos: un polímero catiónico Bromuro de hexadimetrina (HEXAD) y un catión orgánico Dihidrocloruro de éster dimetílico de L-cistina (CISTI). Esta modificación superficial aumentó la interacción arcilla-paraquat; la presencia de los compuestos catiónicos en la superficie de la arcilla se verifico por EDX y FTIR.

Cada arcilla modificada se puso en contacto con una solución de paraquat para determinar su capacidad de adsorción de pesticidas; la paligorskita purificada modificada con el catión orgánico (Pur-CISTI) presentó la mayor adsorción de paraquat. La adsorción de paraquat en Pur-CISTI se llevó a cabo a pH 3, 5 y 7, y a temperaturas de 25 y 45 °C, las mejores condiciones fueron pH 5 y 25 °C. Finalmente, se usó FTIR para determinar la presencia de paraquat en las arcillas expuestas al herbicida a partir de las pruebas de adsorción.

ABSTRACT

The palygorskite clay was superficially modified with cationic compounds to improve the interaction clay-herbicide and their paraquat adsorption capacity was studied. The natural paligorskite clay was subjected to a three-step purification process in order to eliminate contaminants, then an acid activation was carried out with two treatment times (2 and 17 h), the resulting clays were characterized physicochemically by the techniques: SEM, EDX, XPS, CIC, FTIR, XRD and BET.

The palygorskite clays (purified and activated for 2 and 17 h) were modified with cationic compounds: a cationic polymer hexadimethrine Bromide (HEXAD) and an organic cation L-Cystine dimethyl ester dihydrochloride (CISTI). This surface modification increased the clay-paraquat interaction; the presence of the cationic compounds on the clay surface was conducted by EDX and FTIR.

Each modified clay was put in contact with a paraquat solution to determine their pesticide adsorption capacity; the purified palygorskite modified with the organic cation (Pur-CISTI) presented the greater paraquat adsorption. The paraquat adsorption on Pur-CISTI was carried out at pH 3, 5 and 7, and temperatures 25 and 45 °C, the best conditions were pH 5 and 25 °C. Finally, FTIR was used to determine the presence of paraquat at the clays exposed to the herbicide from the adsorption tests.

INTRODUCCIÓN

La revolución verde ha sido uno de los factores que ha promovido el desarrollo y aplicación de pesticidas en agricultura para combatir plagas insectívoras y herbáceas que, de lo contrario, disminuirían el volumen y la calidad de los alimentos cultivados.

El uso de pesticidas coincide con la era química, que desde 1950 ha transformado a la sociedad ^[1]. Sin embargo, la constante carga ambiental de estos productos químicos agrícolas y no agrícolas, tiene graves efectos ecológicos y sanitarios; existen reportes que demuestran que el uso de estos productos tiene repercusiones en la calidad del suelo y del agua, siendo esta última la más importante ya que pone en riesgo la salud humana ^[2].

El uso de pesticidas en el estado de Yucatán se incrementó a partir de la reordenación henequenera y su diversificación ha estado ligada a las variedades de vegetales cultivadas en la región ^[3]. Estudios realizados han demostrado que en el Estado existe una marcada tendencia hacia el uso de pesticidas organoclorados y bipiridilos ^[4]. Uno de estos productos es el paraquat (Dicloruro de 1-1'dimetil-4-4'-bipiridilo) ^[5], este herbicida puede presentar intrusión accidental en los cursos de agua próximos a los sitios de su aplicación, puede ser adsorbido por la materia orgánica y puede ejercer una acción tóxica de forma directa o indirecta por ingestión ^[6].

Debido al gran problema de la contaminación del agua por intrusión de productos químicos, se han desarrollo tecnologías alternativas y respetuosas del medio ambiente para la eliminación de estos productos; algunas de estas tecnologías están basadas en la retención por adsorción de los contaminantes en medios sólidos que facilitan su manipulación y/o posible recuperación.

Las arcillas comerciales figuran a nivel industrial entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por su valor de comercialización, un 90% de la producción se usa en la fabricación de materiales para la construcción y un 10% para otras aplicaciones como materiales de adsorción^[7]. Las arcillas utilizadas como adsorbentes especiales por su gran afinidad con compuestos catiónicos, se dividen en caolines y caoliníferas, bentonitas y filosilicatos como la sepiolita y la paligorskita^[8]. La síntesis de organoarcillas surge como un medio para aprovechar sus propiedades como adsorbente, bajo costo, alta superficie específica, alta estabilidad química, entre otros;

estas organoarcillas se obtienen por intercambio de los cationes de su estructura por cationes orgánicos ^[9]. Suelen presentar buenas propiedades adsorbentes a muchos pesticidas y se han propuesto en diferentes aplicaciones dirigidas a reducir la contaminación de estos compuestos tras su aplicación en suelos agrícolas ^[10].

El presente trabajo estudió la obtención y caracterización de arcillas de paligorskita modificadas con compuestos catiónicos (polímero catiónico: Bromuro de hexadimetrina y un catión orgánico: Dihidrocloruro de éster dimetílico de L-Cistina), con el fin de obtener un material adsorbente con una alta afinidad para retener paraquat presente en agua.

Antecedentes

Algunos de los estudios más importantes sobre la modificación de arcillas para la retención de pesticidas fueron realizados por Gámiz ^[11], su estudio presenta la caracterización de un nuevo material basado en la modificación de una arcilla de montmorillonita con un polímero catiónico, Hexadimetrina. Así mismo, exploró su uso potencial como un material adsorbente, para ello lo comparó con la arcilla modificada con una sal de amonio: Hexadecil-trimetil amonio, y demostró que los altos contenidos de cargas electroestáticas de las arcillas modificadas con el polímero catiónico generaron una alta afinidad por los pesticidas Simazina, Diuron y MCPA.

Otro estudio de gran relevancia es el de Guzmán ^[12], en el cual analiza la modificación de arcillas de montmorillonita utilizando dos tipos de cationes, dos naturales y uno sintético: L-Carnitina, L-Cistina y Hexadeciltrimetilamonio, respectivamente; obtuvieron dos formulaciones que fueron estudiadas como sistemas de liberación lenta de los pesticidas simazina e imazetapir. Concluyeron que las arcillas funcionalizadas con cationes naturales presentaron mayores ventajas en su preparación, especificidad y tiempo de retención en comparación con la arcilla modificada con el catión sintético.

Pal y Vanjara ^[13], realizaron estudios sobre la adsorción de los pesticidas malatión y butacloro en arcillas caolinita, montmorillonita y bentonita funcionalizadas con los cationes Bromuro de tetradecil-trimetil amonio, Bromuro de dodecil-trimetil amonio y Cloruro de cetil-piridinio. Las arcillas se prepararon por intercambio de agentes tensioactivos para la atracción de cationes Na⁺ y Ca⁺ en la arcilla; la modificación produjo cambios en las propiedades superficiales de la arcilla potenciando significativamente la adsorción de los pesticidas, por lo que concluyeron que las arcillas modificadas con cationes pueden servir para la eliminación de pesticidas con alta solubilidad en agua.

El estudio de Radian y Mishael ^[14], se basó en el diseño de una formulación para la liberación controlada del herbicida imazapyr para reducir su lixiviación en el suelo; implementaron un polímero catiónico PDADMAC (Poli (cloruro de dialildimetilamonio) como agente modificante de montmorillonita, la adsorción del polímero a la superficie de la arcilla promovió su afinidad con herbicidas aniónicos. Como parte de su estudio comprobaron la intercalación del policatión en la arcilla y en ensayos de liberación

comprobaron que la adición de este a la capa superficial de la arcilla prolongaba la retención del pesticida.

Planteamiento del problema

El uso excesivo de pesticidas ha ocasionado un incremento de estos compuestos en el suelo que en ocasiones son arrastrados por las lluvias hacia los ríos y mares provocando daños al ecosistema y a la salud o bien se filtran a los mantos freáticos. Cobos *et al.* ^[15] y Pérez *et al.* ^[16], demostraron la presencia de pesticidas en el suelo y acuíferos del estado de Yucatán, derivado de la fuerte demanda de productos agrícolas en la zona. La mayoría de estos pesticidas son altamente tóxicos y persistentes (anexo l y ll, por lo que en algunos países están prohibidos. Uno de ellos es el paraquat, herbicida capaz de persistir en el suelo durante 20 años después de su aplicación, es altamente soluble en agua y está considerado como altamente toxico; una exposición corta podría causar la muerte o lesiones importantes en las personas. Por lo que la eliminación y disminución de este pesticida en cuerpos de agua será de gran utilidad.

Justificación

El desarrollo de tecnologías capaces de contribuir al mejoramiento en el manejo de pesticidas es de vital importancia para contrarrestar sus efectos negativos en la región. En este sentido, las arcillas son una opción viable debido a su estructura y excelentes propiedades como porosidad, plasticidad y su gran área superficial. La paligorskita es una arcilla fibrilar con una enorme área superficial, además, es capaz de formar suspensiones poco afectadas por la concentración iónica, es un poderoso adsorbente y es susceptible de ser activada o modificada mediante tratamientos térmicos, ácidos y catiónicos, por lo cual es un material utilizado como adsorbente. Estas propiedades hacen de la paligorskita la posible base para desarrollar un medio para adsorber y disminuir la cantidad de paraquat en un acuífero.

Propuesta de solución

Obtener un material capaz de adsorber al herbicida paraquat presente en aguas que han sido contaminadas con este agroquímico, para ello, las nano-arcillas de paligorskita serán modificadas con compuestos catiónicos (polímero catiónico bromuro de hexadimetrina y un catión orgánico dihicloruro de éster dimetilico de L-cistina) y se evaluará su capacidad de adsorber este herbicida.

Hipótesis

La modificación superficial de la nano-arcilla paligorskita con compuestos catiónicos reduce la hidrofilicidad de su superficie propiciando una mayor interacción arcilla-paraquat, lo que se traduce en un aumento en la capacidad de la paligorskita para adsorber este herbicida.

Objetivo general

Modificar la superficie de las nano-arcillas de paligorskita con un polímero catiónico y un catión orgánico para elevar su capacidad de adsorción de moléculas del herbicida paraquat.

Objetivos específicos:

- Caracterizar las arcillas y organoarcillas de paligorskita para conocer sus propiedades fisicoquímicas.
- Transformar la capa octaédrica de la nano-arcilla de paligorskita a una red tridimensional abierta mediante activación acida.
- Cambiar la química de la superficie de la nano-arcilla de paligorskita mediante la adición de un polímero catiónico y un catión orgánico.
- Determinar la capacidad de adsorción del paraquat en las arcillas y organoarcillas de paligorskita.

Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

1.1. Uso de pesticidas en el estado de Yucatán

El empleo de pesticidas en el estado de Yucatán se inició a finales de la década de los 50's como resultado del desarrollo de programas gubernamentales (Figura 1). En 1959 la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (**SARH**) invirtió 9 mil millones de pesos para establecer un total de 1400 hectáreas de riego para el cultivo de cítricos, en 1964 con fondos federales e internacionales del orden de 4 millones de dólares, el banco internacional de desarrollo creó el programa conocido como Plan *Chaac* en la zona sur de Yucatán, que abarcó cerca de 4000 hectáreas y que fomentó el cultivo de cítricos y frutales en lugar de maíz de autoconsumo^[17].



Figura 1. Principales zonas agrícolas del estado de Yucatán^[18].

La agricultura yucateca ha experimentado un incremento continuo del uso de agroquímicos en sus sistemas de producción, y son las hortalizas y los cítricos los cultivos que intensivamente los utilizan, seguidos por el maíz y la ganadería, así, en el ciclo agrícola de 1989-1990 se usaron 606.8 toneladas de agroquímicos, y su consumo se triplicó en el ciclo agrícola de 1995-1996 con un consumo cercano a las 2000 toneladas ^[19], para el año 2005 el consumo de pesticidas en Yucatán había aumentado a cerca de 4800 toneladas ^[20].

Investigaciones realizadas por el Dr. Ángel Polanco Rodríguez, del Centro de Investigaciones Regionales "Doctor Hideyo Noguchi", demuestran que en el estado de Yucatán aún se manejan agroquímicos (anexo I) que son sumamente tóxicos y persistentes, y que en otros países están prohibidos o regularizados. Sus estudios han detectado la presencia de pesticidas en el agua del anillo de cenotes del estado de Yucatán, encontrando 324 detecciones positivas, así mismo, determinaron la presencia de pesticidas en leche materna de mujeres expuestas a estos productos químicos ^[21].

1.2. Pesticidas

El término "pesticida" es una palabra compuesta que comprende a todos los productos o sustancias que se utilizan para destruir o controlar plagas en la agricultura, como lo son los herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y rodenticidas. Puede tratarse de una sustancia química, agente biológico (tal como un virus, o bacteria), antimicrobiano o desinfectante que es utilizado en contra de insectos, hongos, virus, bacterias o bien para eliminar patógenos, microorganismos o malezas ^[22].

Los pesticidas se pueden clasificar según a la familia química a la que pertenezcan (Tabla 1). Las más importantes son:

Familia química	Pesticidas
Organoclorados	DDT, Aldrín, Endosulfán y Endrín
Organofosforados	Bromophos, Diclorvos y Malatión
Carbamatos	Carbaryl, Methomyl y Propoxur
Piretroides	Cypermetrin, Fenvalerato y Permetrín
Bipiridilos	Clormequat, Diquat y Paraquat
Triazinas	Atrazine, Ametryn, Desmetryn y Simazine
Compuestos orgánicos	Cyhexatin, Dowco y Plictrán
	Arsénico pentóxico, OBPA Fosfito de
Compuestos inorgánicos	magnesio, cloruro de mercurio, Arsenato
	de plomo y Bromuro de metilo.

Tabla 1. Clasificación de pesticidas por familia química ^[23].

El uso de este tipo de sustancias químicas en la agricultura se reduce a un número limitado de compuestos, sin embargo, la agricultura es una de las pocas actividades humanas donde se descargan deliberadamente al medio ambiente productos químicos para acabar con alguna forma de vida ^[24]. El uso agrícola de pesticidas es un subconjunto del espectro más amplio de productos químicos industriales utilizados en la sociedad moderna. Según la base de datos del **INEGI** (Instituto Nacional de Estadística y Geografía), en 2014 el volumen de producción de pesticidas en México fue de 1,791,724 ton y para el 2016 la producción fue de 1,639,158 ton ^[25].

1.2.1. Toxicidad

La Organización Mundial de la Salud **OMS** ha establecido una clasificación de los pesticidas basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, que se define como la capacidad del pesticida de producir un daño a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un período relativamente corto ^[26]. En toxicología, se denomina **DL**₅₀ (**Dosis Letal, 50** %) a la dosis de una sustancia o radiación que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba (Tabla 2).

Los valores de la DL₅₀ son usados con frecuencia como un indicador general de la toxicidad aguda de una sustancia, generalmente se expresa en mg de sustancia tóxica por kg de peso del animal, y lo más común es que el dato sea acompañado del animal en el que se probó (ratas, conejos, etc.). De esta forma, puede extrapolarse a los seres humanos ^[27].

Tabla 2. (Clasificación	de los	plaguicidas	según s	u toxicidad	expresada	en DL50 [28	3]
------------	---------------	--------	-------------	---------	-------------	-----------	-------------	----

Clase	Toxicidad	Ejemplos	DL₅₀ (líquidos)
Clase IA	Extremadamente peligroso	Paraquat y oxamyl	1 a 20 mg/kg
Clase IB	Altamente peligroso	Eldrin y paration	20 a 200 mg/kg
Clase II	Moderadamente peligroso	Methomyl y DDT	200 a 2000 mg/kg
Clase III	Ligeramente peligroso	Malatión	Más de 3000 mg/kg

1.2.2. Vida media (t_{1/2}) y Persistencia

El término "vida media" se utiliza para evaluar la persistencia de un pesticida en el medio ambiente, es decir, su capacidad para retener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es transportado o distribuido, durante un período limitado de tiempo después de su emisión. La "vida media" de un pesticida se define como el tiempo necesario para reducir a la mitad su concentración en un medio ^[29].

Los pesticidas se clasifican según su vida media, $t_{1/2}$, en permanentes (mayor de 20 años), persistentes (2 a 10 años), moderadamente persistentes (1 a 18 meses) y no persistentes (0 a 12 semanas). Cuando un producto es considerado persistente significa que este tiene la capacidad de permanecer por un determinado tiempo en un sustrato particular del ambiente (agua o suelo) después de haber cumplido con el objetivo para el cual fue empleado ^[30]. En general, los pesticidas con vidas medias superiores a 4 semanas deben ser cuidadosamente evaluados debido a que estos pueden ser arrastrados por el viento o lluvias asta parar en lagos, ríos o mares.

1.2.3. Solubilidad

La cantidad máxima de pesticida que se disuelve en un litro de agua corresponde a su solubilidad en agua ^[31]; por lo general tiene valores entre 1 a 100,000 mg/L.

Los productos solubles en agua se adsorben con baja afinidad a los suelos y, por lo tanto, una fuerte lluvia, riego o escurrimiento pueden transpórtalos del lugar de aplicación y llevarlos a cuerpos de agua superficial y/o subterránea^[32].

1.3. Paraquat (dicloruro de 1.1⁻-dimetil-4,4⁻-bipiridilo)

Paraquat es el nombre comercial del herbicida cuaternario de amonio, dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo, cuya fórmula química es C₁₂H₁₄Cl₂N₂ (Figura 2); es un herbicida *viológeno* (grupo de **sustancias derivadas del 4,4'-bipiridilo**) de aplicación por contacto, perteneciente a la familia de los *biperidilos* (formados por la unión de dos anillos de piridina), es sumamente potente para malezas y es peligrosamente toxico para los humanos si es ingerido^[33].



Figura 2. Estructura química del paraquat[™] (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo).

Otros nombres usados para este herbicida son: Agraquat, Gramoxon, Antorcha, etc. Es muy utilizado para el control de malezas; comercialmente puede encontrarse en forma líquida concentrada o bien granulado, estas presentaciones pueden contener de 10 a 30 % del ingrediente activo (paraquat); normalmente, para jardinería se usan concentraciones del 10 % y para agricultura de 20 a 30 %.

1.3.1. Persistencia del paraquat

Este herbicida es altamente persistente en sistemas terrestres, con una vida media promedio estimada de 96 semanas y puede persistir durante 20 años ^[33], así mismo, muestra una elevada afinidad por los suelos, uniéndose rápida y fuertemente al humus y a materiales orgánicos ^[34]; en el aire se encuentra predominantemente en forma de partículas que son removidas de la atmósfera por gravedad o por precipitación junto con la lluvia.

El Departamento de Control de Plaguicidas del Estado de California clasifica al paraquat como potencial contaminante de mantos freáticos, sobre la base de que puede filtrarse a dichos acuíferos debido a su solubilidad en agua (700 mg/L), ya que permanece en los suelos y tiene un promedio de vida largo ^[35]. Su persistencia en cuerpos de agua puede ser mayor que en tierra por la menor disponibilidad de oxígeno atmosférico. En general su potencial de bioconcentración es moderado, sin embargo, puede bioacumularse en las plantas acuáticas.

1.3.2. Toxicidad del paraquat

El paraquat es el herbicida del grupo de los biperidilos más potente y el más toxico; este es altamente usado en la agricultura, sin embargo, una vez que entra en contacto con el suelo se desnaturaliza, preservando su acción toxica. Es el segundo agente causal de intoxicación por pesticidas en México ^[36], asociado a una alta tasa de mortalidad; generalmente la intoxicación por este herbicida es por vía digestiva, una vez en el organismo, este toxico se descompone en la sangre y es fijado a los tejidos internos, generalmente alojándose en los pulmones, lo que genera fuertes problemas de salud y altos índices de mortalidad ^[37, 38].

La intoxicación por paraquat de moderada a severa se produce con una dosis entre 20 y 40 mg/kg, generalmente en esta etapa se presenta un daño hepático, daño renal y pulmonar. Con exposiciones mayores a 40 mg/kg se presenta una falla orgánica multisistémica y consecuentemente la muerte en un lapso de 24 a 48 h ^[39].

1.3.3. Mecanismo de daño en humanos

El daño causado por el paraquat se debe principalmente al estrés oxidativo que provoca la peroxidación lipídica de la membrana celular y la disminución de nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (**NADP**) (Figura 3), que se manifiesta con la inflamación y posterior fibrosis en el pulmón y es responsable del daño en el tracto digestivo, riñón, hígado y glándulas adrenales^[40].



Figura 3. Mecanismo de daño del paraquat, a) ciclo de reducción-oxidación del paraquat utilizando NADPH, b) formación de radicales OH que producen peroxidación lipídica de la membrana celular y c) detoxifixación de H₂O₂ vía glutatión reductasa y NADPH ^[41].

El paraquat tiene una carga positiva (catión), por lo que es capaz de producir radicales libres que reaccionan con el oxígeno generando radicales iónicos como el superóxido y peróxido de hidrógeno ^[42]. Estos radicales forman hidroperóxidos al reaccionar con la pared de la membrana celular, produciendo la destrucción de la membrana e interfiriendo con la función pulmonar en el cuerpo humano ^[39].

1.4. Arcillas

Una arcilla es un mineral natural constituido, principalmente, por una mezcla de aluminio-silicatos cristalinos (denominados minerales arcillosos) y de otros silicatos y minerales de hierro, calcio, titanio, etc., acompañados frecuentemente por materia orgánica ^[43]. Los minerales arcillosos son numerosos y difieren en su forma, estructura, apilamiento de capas y en la simetría de su red cristalina.

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son productos finales de la meteorización de los silicatos, que fueron formados a altas presiones y temperaturas y que en el medio exógeno se hidrolizan^[44].

1.4.1. Propiedades físico-químicas de las arcillas

Las arcillas son un material muy utilizado en aplicaciones industriales debido a sus propiedades físico-químicas:

- Pequeño tamaño de partícula (inferior a 2-5 μm).
- Su morfología (laminar o fibroso).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la presencia de cargas aniónicas en su estructura y, en consecuencia, diversos cationes pueden ligarse a esta.

Como resultado de estas propiedades, las arcillas tienen una gran área superficial y una gran superficie activa con enlaces no saturados. Es por ello que pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por ejemplo, presentan un comportamiento plástico cuando se mezclan con agua en una elevada proporción sólido/líquido. La carga en las láminas es balanceada en el espacio interlaminar con cationes débilmente ligados y con estados variables de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente por contacto directo de la arcilla con una solución saturada en otros cationes; a esta propiedad se la conoce como Capacidad de Intercambio Catiónico, que es la base de un gran número de aplicaciones industriales ^[45].

1.4.1.1. Superficie específica

La superficie específica o área superficial se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas que constituyen una masa de arcilla, expresada en m²/g^[46]. Las arcillas poseen una elevada superficie específica, que es muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. A continuación, se enlistan algunos ejemplos de áreas superficiales de minerales arcillosos [47].

- Caolinita de elevada cristalinidad 15 m²/g
- Montmorillonita 80 a 300 m²/g
- Sepiolita 100 a 240 m²/g
- Paligorskita 100 a 200 m²/g

1.4.1.2. Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es definida como la suma total de los cationes que un mineral puede intercambiar a un determinado pH, esta propiedad es fundamental para los minerales arcillosos ya que son capases de fácilmente intercambiar los iones débilmente ligados en la superficie exterior de su estructura (espacios interlaminares o espacios internos). La CIC depende de las cargas negativas presentes en la estructura de un mineral arcilloso. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas distintas:

- Sustitución isomórfica dentro de la estructura.
- Enlaces saturados en los bordes y en la superficie externa.
- Disociación de los grupos hidroxilo accesibles.

La carga permanente de una partícula de mineral arcilloso representa un 80 % de su carga neta, el 20 % restante de la carga total corresponde a la sustitución isomórfica que es independiente del pH y actividad iónica del medio, a diferencia de los dos últimos casos que corresponden a los bordes cristalinos químicamente activos ^[48, 49].

1.4.1.3. Capacidad de absorción y adsorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes (Figura 4) ya que pueden absorber agua u otras moléculas en su espacio interlaminar (esmectitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).



Figura 4. Estructura de las arcillas Sepiolita y Paligorskita (Canales tipo túnel) [50].

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y con dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: la absorción se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad y la adsorción depende de una interacción química entre el adsorbente (la arcilla) y un líquido o gas denominado adsorbato (Figura 5)^[51].



Figura 5. Representación esquemática de los procesos de a) absorción y b) adsorción.

La capacidad de adsorción se expresa como la cantidad (mg) de adsorbato con respecto a la masa de adsorbente (g) y depende, para una misma arcilla, del tipo de sustancia que sea el adsorbatoy de las condiciones fisicoquímicas del sistema; por ejemplo, la absorción de agua en arcillas es mayor del 100 % con respecto al peso de arcilla.

1.4.1.4. Hidratación e hinchamiento

La hidratación y deshidratación son propiedades características de los minerales arcillosos, cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales, aunque la hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de intercambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza de este y a la carga de la arcilla^[52].

A medida que se intercalan capas de agua en una arcilla laminar, la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan entre láminas son de repulsión electrostática, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras ^[53].

1.5. Silicatos

Los silicatos son minerales formados por capas estructurales que tienen importantes contenidos de silicio, elemento tetravalente de carga 4⁺ que es el más abundante en el suelo después del oxígeno. La estructura atómica de un silicato consta de una unidad básica representada por un tetraedro, en cuyos vértices hay cuatro átomos de oxígeno (diámetro 2.64 Å) y en el centro un átomo de silicio (diámetro 0.78 Å) unido a los oxígenos por enlaces de carácter intermedio entre los de tipo iónico y de tipo covalente ^[54].

La estructura de los silicatos se basa en la repetición de la unidad tetraédrica SiO₄⁴⁻, y forma parte de la mayoría de las rocas, arenas y arcillas. Se clasifican por la forma en que se unen los tetraedros entre sí ^[55]:

- Nesosilicatos: Llamados también ortosilicatos, son una división de minerales de la clase silicatos compuestos por átomos de silicio y oxígeno unidos por enlace covalente.
- Sorosilicatos: En este tipo los tetraedros (SiO₄) están agrupados en pares, de forma que están básicamente constituidos por unidades de (Si₂O₇)⁶⁻.
- Ciclosilicatos: Son una división de minerales de la clase silicatos compuestos por átomos de silicio y oxígeno unidos por enlace covalente, con uniones iónicas con cationes muy diversos.
- Inosilicatos: Están formados por cadenas simples de tetraedros Si-0.
- Filosilicatos: Son una subclase de los silicatos que incluye minerales comunes en ambientes muy diversos y que presentan, como rasgo común, un hábito hojoso (phyllon = hoja) o escamoso derivado de la existencia de una exfoliación basal perfecta.

1.5.1. Filosilicatos

Estos son una subclase de silicatos que presentan como rasgo común, un hábito hojoso (apariencia de hojas) o bien fibroso, que poseen una estructura de capas de dimensionalidad infinita en dos direcciones del espacio conformadas por unidades repetitivas de tetraedros y octaedros, conocidas como poliedros de coordinación (Figura 6)^[56].



Figura 6. Poliedros de coordinación de los filosilicatos [57].

Generalmente los filosilicatos presentan una dureza y peso específico relativamente bajos, su fórmula química siempre tiene un anión (Si₂O₅²⁻)_n, que forma enlaces iónicos con cationes metálicos ubicados entre las láminas ^[58].

1.5.1.1. Estructura de los filosilicatos

Los filosilicatos presentan como rasgo estructural básico, la presencia de tetraedros que se unen compartiendo tres de sus cuatro vértices, dando como consecuencia capas formadas por hojas pseudo-hexagonales en las que la relación Si:O es de 2:5 o 4:10, por lo tanto, una capa está constituida por unidades (SiO₄)⁴⁻ en las que el Al podría sustituir al Si en una de cada dos posiciones, cada uno de estas capas se denomina capa tetraédrica ^[59].

La estructura de los filosilicatos (Figura 7) puede consistir en láminas formadas por una capa tetraédrica y una octaédrica con una relación T:O - 1:1, o bien laminas formadas por dos capas tetraédricas y una capa octaédrica T:O:T - 2:1; a los primeros se les da el nombre de filosilicatos bilaminares y a los segundos, filosilicatos trilaminares ^[58].



Figura 7. Estructura ideal de un filosilicato a) bilaminar y b) trilaminar [60].

1.6. Paligorskita

La paligorskita es un alumino-filosilicato de magnesio, hidroxilado e hidratado, con hábito de aspecto asbestiforme (mineral que crece en un agregado fibroso) ^[61], esta arcilla tiene la particularidad de ser un mineral no laminar sino más bien acicular, es decir, presenta una forma de microfibras con un diámetro entre 10 y 70 nm ^[62].

Esta arcilla cuenta con cationes débilmente ligados a su estructura, vulnerables a ser intercambiados por otros cationes presentes en disoluciones acuosas, de ahí que su elevada superficie específica y activa con enlaces no saturados le permiten interaccionar con diversas sustancias, en especial con compuestos polares.

Las propiedades físico-químicas de la paligorskita dependen en gran medida de su pequeño tamaño de partícula y de la porosidad de su estructura; siendo un mineral fibroso cuenta con un área superficial entre 100 y 200 m²/g, aunque se ha reportado áreas teóricas estimadas de hasta 900 m²/g ^[63].

1.6.1. Estructura de la paligorskita

La estructura de la paligorskita (Figura 8) puede describirse como el agrupamiento de unidades octaédricas y tetraédricas de silicatos (2:1) que forman canales con dimensiones de 6.2 y 3.6 Å; las capas tetraédricas en la paligorskita son continuas, aunque distribuidas en forma de bandas 2:1 que se unen entre sí, a través de uniones Si-O-Si mediante los oxígenos basales de los tetraedros ^[64].



Figura 8. Proyección sobre el plano (001) de la estructura cristalina de la paligorskita [65].
La estructura de esta arcilla puede considerarse como polidispersa, tiene un tamaño efectivo de poro de unos 30 nm, con mesoporos de 2 a 8 nm y microporos de 2 nm; la superficie especifica de los canales internos y poros constituyen el 50 % de su superficie total. La arcilla puede modificarse por calentamiento y/o por ataque ácido y al igual que las esmectitas, la estructura de la paligorskita es susceptible de ser activada o modificada mediante tratamientos térmicos, ácidos o catiónicos.

La paligorskita es clasificada como un filosilicato por su lámina bidmencional tetraédrica continua, y a diferencia de otros silicatos, no tiene una capa continua octaédrica, ya que contiene canales; cada lámina está conectada a la siguiente mediante la inversión de los tetraedros de SiO₄ a lo largo de uniones de Si-O-Si cada 5 posiciones [66].

1.6.2. Composición química de la paligorskita

La arcilla de paligorskita tiene una formula química idealizada: Si₈O₂₀(Al₂Mg₂₂)(OH)₂•(OH₂)₄•4H₂O y la tabla 3 presenta la composición química teórica de la paligorskita.

Elemento	Porcentaje
SiO ₂	55.95
AI_2O_3	9.60
MgO	9.90
Fe_2O_3	6.20
K ₂ O	1.30
Na₂O	0.40
CaO	2.15
MnO	0.30
TiO ₂	0.50
H ₂ O	11.10

Tabla 3. Composición química de la paligorskita [67].

Las hojas tetraédricas de la paligorskita presentan sustitución de algunos átomos de Si por AI, sin embargo, la sustitución más importante tiene lugar en la porción octaédrica, en la cual tres átomos de Mg remplazan a dos de AI sin que se produzca déficit de carga ^[68], sin embargo, las sustituciones parciales de AI por Si generan que la parte octaédrica tenga una carga positiva ^[69].

1.7. Organoarcillas

Las arcillas pueden ser modificadas con el fin de elevar alguna de sus características, por ejemplo, son sometidas a diferentes procesos tanto físicos o químicos como tratamientos ácidos y térmicos o bien modificación química superficial ^[70]; desde un punto de vista industrial, las dos características más importantes de las arcillas son el área superficial y la capacidad de adsorción.

Los tratamientos ácidos y térmicos destruyen parcialmente el mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa e incrementando considerablemente su área superficial ^[71], así mismo, aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica.

La modificación química de arcillas en su estado natural genera un intercambio catiónico, durante este proceso, los cationes de las arcillas pueden ser sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga, entonces, cuando una arcilla es modificada orgánicamente, presenta una afinidad con moléculas orgánicas, a este tipo de arcillas se le denomina organoarcilla ^[72].

Las organoarcillas se obtienen mediante manipulación controlada de su estructura a nivel nanométrico; son consideradas como un material hibrido (orgánico e inorgánico) donde los cationes inorgánicos presentes en ellas como Na⁺, Ca⁺², K⁺, Si⁺, etc., son remplazados por cationes orgánicos ^[73].

Las organoarcillas modificadas con cationes orgánicos han sido ampliamente estudiadas como agentes adsorbentes para la depuración de aguas contaminadas ^[74], o bien, han sido empleadas como soportes para el desarrollo de sistemas de liberación controlada de pesticidas ^[75].

1.7.1. Bromuro de Hexadimetrina

El polibreno (Figura 9) es la marca comercial del bromuro de hexadimetrina (HEXAD), este es un polímero catiónico sintetizado en presencia de unidades catiónicas, incorporadas a su cadena principal y/o como cadenas laterales^[76].



Figura 9. Estructura química del bromuro de hexadimetrina (HEXAD).

El bromuro de hexadimetrina tiene grupos funcionales de amina protonadas; el número relativo de estas es diferente para cada polímero catiónico y al igual que el policloruro de dialidimetil amonio las aminas son cuaternarias, además, el polímero tiene diferentes arquitecturas, incluyendo lineales, ramificados, hiperramificados y semejante a dendrímeros ^[77].

Estos polímeros presentan características físico-químicas únicas que les permiten funcionar como agentes modificantes; es por ello que han sido ampliamente estudiados y empleados en diversas áreas como biología, biotecnología, bioquímica y biomateriales^[11].

1.7.2. Dihidrocloruro de éster dimetílico de L-Cistina

El dihidrocloruro de éster dimetílico de L-cistina (Figura 10) es un derivado de la L-Cistina con carga eléctrica positiva, es decir que ha perdido electrones; en términos químicos es un compuesto que ha sido ionizado por lo cual algunos átomos han perdido electrones de su dotación original, es decir, la molécula es un catión orgánico ^[78].



Figura 10. Estructura química del dihidrocloruro de éster dimetilico de L-Cistina (CISTI).

Este tipo de catión suele ser empleado en procesos para modificar superficies orgánicas o inorgánicas, ya que sus gradientes de concentración de cationes cuando son expuestos a superficies mantienen diferentes potenciales electroquímicos^[79].

1.8. Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción es importante ya que permite entender mejor el mecanismo de reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa. Por ejemplo, en el tratamiento de aguas esto ayudaría a diseñar una planta de tratamiento adecuada ^[80].

La cinética de adsorción está controlada por las siguientes etapas:

Transporte externo: El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido y de manera inversa también.

Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula, por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente, hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula.

Proceso de adsorción: Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase, esta etapa en si suele ser relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; se asume el equilibrio local entre las dos fases.

1.9. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción nos ayudan a determinar propiedades de los adsorbentes tales como el volumen y tamaño del poro, la energía de adsorción y el área superficial específica. Las isotermas también pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas entre el adsorbato y adsorbente ^[81].

Existen diferentes tipos de isotermas de adsorción, las más comunes corresponden a sistemas en los que la adsorción conduce al depósito de una capa simple de moléculas del adsorbato en la superficie del sólido, ocasionalmente se forman capas multimoleculares, por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

Varios modelos han sido desarrollados para describir estas relaciones, algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de las curvas de adsorción y desorción; mientras que otros son puramente empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales con ecuaciones simples de dos o tres parámetros como máximo. Entre los modelos más utilizados se encuentran los de Henry, Freundlich y Langmuir.

1.9.1. Isoterma de Henry

La forma más simple para expresar el equilibrio entre las moléculas de adsorbato en la fase fluida y en la fase adsorbida, es una ecuación derivada de la ley de Henry ^[82]; se utiliza cuando los datos siguen un comportamiento lineal. Esta isoterma lineal no es común, sin embargo, puede ser utilizada a bajas concentraciones de absorbato para aproximar los datos de muchos sistemas ya que considera que cada molécula se encuentra aislada de las moléculas vecinas ^[83]. La isoterma en la región diluida de un sistema puede expresarse según la ecuación 1.

$$q_e = K C_{Ae} \tag{1}$$

Donde **K** es la constante de adsorción de Henry que se determina experimentalmente, C_{Ae} es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución y q_e es la cantidad adsorbida del adsorbato sobre el adsorbente.

1.9.2. Isoterma de Freundlich

La ecuación empírica de la isoterma de Freundlich (ecuación 2) ^[84], ha sido ampliamente aplicada en sistemas de adsorción heterogéneos, especialmente aquellos que involucran compuestos orgánicos y especies sobre carbón activado.

$$q_e = K_F C_{Ae}^{1/n} \tag{2}$$

Donde \mathbf{q}_{e} es la cantidad del absorbato en equilibrio adsorbido por unidad de masa de adsorbente, \mathbf{C}_{Ae} es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución, \mathbf{K}_{F} es un parámetro relacionado con la capacidad de adsorción y **n** es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción.

Cuando se expresa en forma logarítmica se convierte en una ecuación lineal con una pendiente de 1/n, y una ordenada al origen, $log(K_F)$. La ecuación 3 corresponde a forma lineal de la ecuación de Freundlich.

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n}\log(C_{Ae})$$
(3)

Este tipo de modelo se utiliza para la adsorción física. No debe de haber asociación o disociación de moléculas después de ser adsorbidas por la superficie del adsorbente ^[84].

1.9.3. Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir (ecuación 4) ^[85] se utiliza para describir la interacción entre la superficie y una solución como un equilibrio reversible entre especies. La ecuación asume que existe un número fijo de sitios activos disponibles para la adsorción, formando una monocapa, o sea que cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula, que la adsorción es reversible y que alcanza una condición de equilibrio ^[86].

$$q_{e} = \frac{q_{m} K_{L} C_{Ae}}{1 + K_{L} C_{Ae}}$$
(4)

Donde \mathbf{q}_{e} es la cantidad de adsorbato en equilibrio adsorbido por unidad de adsorbente, \mathbf{C}_{Ae} es la concentración del adsorbato en solución, \mathbf{q}_{m} es la cantidad máxima de adsorbato que se encuentra adsorbido en la superficie para formar una monocapa (capacidad de adsorción) y \mathbf{K}_{L} es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción.

La ecuación 5 corresponde a la transformación lineal de la ecuación de Langmuir.

$$\frac{1}{q_{e}} = \frac{1}{q_{m}} + \frac{1}{K_{L}q_{m}} \frac{1}{C_{Ae}}$$
(5)

Capítulo 2.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Paligorskita: Recolectada en una cantera a cielo abierto en las afueras de la ciudad de Ticul en el estado de Yucatán.

• Formula química: (Mg,Al)₂Si₄O₁₀(OH)·4(H₂O)

Ácido Clorhídrico: Grado reactivo, 37 % de pureza de la marca Sigma Aldrich.

- Numero CAS: 7647-01-0
- Formula química: HCl
- **PM:** 36.46 g/mol

Polímero Catiónico: Bromuro de Hexadimetrina (HEXAD), 95 % de pureza de la marca Sigma Aldrich.

- Numero CAS: 28728-55-4
- Formula química: C₁₃H₃₀Br₂N₂
- **PM:** 374.205 g/mol

Catión Orgánico: Dihidrocloruro de éster dimetílico de L-Cistina (CISTI), 95 % de pureza de la marca Sigma Aldrich.

- Numero CAS: 32854-09-4
- Formula química: C₈H₁₆N₂O₄S₂· 2HCl
- **PM:** 341.28 g/mol

Herbicida: Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo - Paraquat25 marca VELSIMEX. Herbicida viológeno cuaternario de amonio.

- Numero CAS: 1910-42-5
- Formula química: CH3(C5H4N)2CH3Cl2
- PM: 257.158 g/mol

2.2. Metodología experimental

La metodología experimental fue dividida en tres etapas las cuales son:



Etapa I Extracción y Activación de la paligorskita

Etapa II



Modificación superficial de la paligorskita







HEXAD: Bromuro de hexadimetrina (Polímero catiónico) CISTI: Dihidrocloruro de éster dimetílico de L-cistina (Catión orgánico)

2.3. Métodos para la purificación de la arcilla de paligorskita

La arcilla paligorskita fue purificada según los siguientes tres procedimientos.

2.3.1. Lavado de la arcilla de paligorskita ^[87]

- 30 g de arcilla se coloco en un vaso de precipitado de 500 ml, se agrego 400 ml de agua destilada y se agito durante 3 h; la mezcla se filtro en una malla del No.12 para eliminar el material pétreo y orgánico.
- La mezcla se coloco en tubos de centrifuga de 50 ml y se centrifugo a 1500 rpm durante 10 min, se decanto el sobrenadante y se coloco la arcilla en un vaso de precipitado de 500 ml.
- La arcilla se seco en una estufa de convección a 105 °C durante 25 h; la arcilla seca, se macero en un mortero y posteriormente se molió en un molino de bolas según el método descrito en la sección (2.3.3).

2.3.2. Purificación de la arcilla de paligorskita [87]

- 1. 30 g de arcilla Lavada se colocaron en un vaso de precipitado de 2 L y se añadieron 200 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (H₂O₂ de alta pureza), se espero hasta que ceso el burbujeo y se añadió 300 ml de agua oxigenada con al 13 % (H₂O₂ de curación médica); si no se observo burbujeo, se coloco el vaso de precipitado en una placa de calentamiento a 100 °C; en caso de que ocurriera burbujeo, esperar hasta que se agoten las burbujas antes de proseguir, se evaporo el agua del vaso; se repitio el paso anterior hasta no observar cambio en la coloración del agua oxigenada añadida.
- Cuando esta condición se cumplió, se añadieron 3 ml de ácido acético glacial y se evaporo a sequedad el contenido del vaso, se seco la arcilla en una estufa de convección por 8 h a 100 °C.
- Se añadieron 240 ml de una solución de acetato de sodio al 1 M ajustada a un pH
 con ácido acético, posteriormente se adiciono 300 ml de agua desionizada y se agito por 3 h.
- 4. La mezcla se transfirió a tubos de centrífuga de 50 ml y se centrifugaron a 1500 rpm por 10 min o hasta que el sobrenadante sea claro. Se decanto y añadió agua

destilada a los tubos de centrífuga, se agitaron y centrifugaron nuevamente a 1500 rpm por 10 min. Se seco el sedimento en una estufa de convección a 105 °C por 24 h. La arcilla seca posteriormente se molió en un molino de bolas, sección (2.3.3).

2.3.3. Molienda de las arcillas lavada y purificada

- 1. Se coloco la arcilla seca, Lavada o Purificada, en un mortero de ágata y se trituro con el fin de reducir su tamaño.
- La arcilla previamente macerada (Lavada 28.6 g y Purificada 27.9 g) se introdujo en un molino de bolas marca Ball Mill J-BM1 y se puso en movimiento durante 10 min a 100 rpm para disminuir el tamaño de las partículas de arcilla.

2.4. Activación acida (HCI) de la arcilla Purificada [88]

- 1. Se mezclaron 5 g de arcilla Purificada con 50 ml de una solución de HCl al 2 M en un matraz erlenmeyer para formar una mezcla espesa.
- Posteriormente, se agito la mezcla a una temperatura de 25 °C durante 2 y 17 h la mayor parte del ácido se consume durante este tiempo.
- 3. La mezcla tratada se vertió en 100 ml de agua destilada para lavarse, posteriormente se centrifugo a 2000 rpm durante un tiempo de 25 min; esto, para eliminar las sales formadas y el exceso de ácido.
- 4. Una vez activada la arcilla se seco en una estufa a 120 °C durante 24 h.
- 5. Finalmente, se procedió a la molienda en un molino de bolas (sección 2.3.3) y se tamizo.

2.5. Modificación superficial de las arcillas Purificada y Activadas

A continuación, se describen los procesos que fueron utilizados para la modificación superficial de las arcillas purificada y activadas en medio ácido a 2 y 17 h.

2.5.1. Modificación superficial con Bromuro de Hexadimetrina (HEXAD) [89]

- Se agregaron 2 g de arcilla Purificada, o Activada con ácido a 2 y 17 h, en 200 ml de una solución acuosa de HEXAD equivalente al 100 % de la CIC de cada una de las arcillas utilizadas y se agrega 3 gotas de ácido acético para alcanzar un pH de 5; la mezcla se agita durante 24 h a 4 °C.
- 2. La mezcla se centrifuga durante 20 min a 2000 rpm; posteriormente se realizan cinco lavados con agua desionizada y se centrifuga nuevamente.
- Las arcillas resultantes de ponen a secar en una estufa de convección a una temperatura de 100 °C durante 18 h.
- 4. Las arcillas se trituraron en un mortero de ágata para reducir su tamaño
- 5. Las organoarcillas resultantes se almacenan hasta su uso.

2.5.2. Modificación superficial con Dihidrocloruro de ester Dimetílico de L-Cistina (CISTI)^[12]

- Una cantidad del dihidrocloruro de éster dimetílico de L-cistina (en forma de clorhidratos) correspondiente al 100 % de la CIC de cada una de las arcillas se disuelve en 100 ml de una solución de HNO₃ 1 mM con un pH 5 y se agitan durante 1 h, con el fin de protonar las aminas del catión.
- Posteriormente se añade 2 g de arcilla Purificada o Activada con ácido a 2 y 17 h, y se agita a temperatura ambiente durante 24 h.
- 3. La mezcla se centrifuga a 2000 rpm durante 20 min y se decanta el sobrenadante.
- Las arcillas resultantes se secan en una estufa de convección a una temperatura de 105 °C durante 18 h.
- 5. Las arcillas se trituraron en un mortero de ágata para reducir su tamaño.
- 6. Las organoarcillas resultantes se almacenan hasta su uso.

2.6. Caracterización de arcillas y organoarcillas de paligorskita

A continuación, se presentan y describen cada una de las técnicas que se utilizaron en la caracterización de cada una de las arcillas utilizadas en el presente estudio.

2.6.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías generadas por esta técnica se utilizaron para determinar si la activación o modificación superficial dañaron o alteraron la estructura física o morfológica de las arcillas.

- 1. Aproximadamente 10 mg de arcilla Lavada, Purificada o Activada fueron secadas a una temperatura de 105 °C durante 24 h.
- 2. 3 mg de cada arcilla seca se deposita sobre un portamuestra circular con cinta adhesiva doble cara de carbono (para hacer la muestra conductora).
- El portamuestras se introdujo en la cámara sputering y se depositó un recubrimiento de 1-100 nm de oro, para asegurar una buena conductividad eléctrica.
- 4. El portamuestras se coloca en la cámara de observación del microscopio JEOL modelo JSM-6360 LV.
- 5. El voltaje utilizado fue de 20,000 V y una distancia focal de 3 mm, el detector es de silicio dopado con litio.
- 6. Las micrografías se generaron a amplificaciones de 10,000 y 20,000x.

2.6.2. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDX)

La composición química de las arcillas se determinó con un espectrometro de EDX que detecta los fotones emitidos por la muestra, permitiendo la identificación y cuantificación de los diferentes elementos químicos presentes en la arcilla.

Los espectros se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido marca JOEL modelo JSM-6360 LV.

- 1. Aproximadamente 10 mg de cada una de las arcillas obtenidas fueron secadas a una temperatura de 105 °C durante 24 h.
- 2. 3 mg de cada arcilla seca se depositaron sobre el portamuestra circular con cinta adhesiva doble cara de carbono (para hacer a la muestra conductora).
- El portamuestras se introdujo en la cámara sputering y se depositó un recubrimiento de oro de 1-100 nm de espesor para asegurar una buena conductividad eléctrica.

4. El portamuestras se coloco en la cámara de observación del microscopio JOEL modelo JSM-6360 LV y la muestra es irradiada con un haz de electrones que generó los espectros correspondientes para determinar la composición química de la muestra.

2.6.3. Espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS)

XPS o también conocida como ESCA es una de las principales técnicas para determinar la composición elemental (cualitativa y cuantitativa) y el estado químico de los elementos presentes en la superficie de un material.

- 1. Aproximadamente 10 mg de cada una de las arcillas estudiadas fueron secadas en una estufa de vacio a una temperatura de 100 °C durante 24 h.
- 2. Una vez secas las arcillas se almacenaron en viales y en un desecador para mantenerlas secas.
- 3. Se toman aproximadamente 10 mg de cada arcilla y se colocan en el portamuestras del instrumento.
- El análisis se realizó en un espectrofotómetro ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer, para ello se aplicó una presión de aproximadamente 1x10⁻⁹ Torr.
- 5. Primero se realizó un análisis con 15 s de erosión, con el fin de eliminar contaminación superficial.
- Posteriormente se realizó un barrido cubriendo un intervalo de 100 eV para observar los elementos químicos presentes en la arcilla.
- 7. Por último, se realizó un análisis de alta resolución con un barrido de 20 eV para cada elemento presente en la superficie de las arcillas.

2.6.4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método de saturación con acetato de amonio ^[89]

La CIC de una arcilla es la capacidad que esta tiene para retener y liberar iones positivos, así como de adsorber cationes de la fase liquida con la que interactúe, en este caso se utilizó el método de saturación con acetato de amonio:

- Agregar 25 ml de acetato de amonio (1 M, pH 7) a 5 g de arcilla Lavada, Purificada y/o Activada con ácido a 2 y 17 h y agitar magneticamente durante 1 h a 100 rpm.
- 2. Adicionar 20 ml de etanol al 95 %. Mezclar y agitar durante 5 min.
- Centrifugar por 20 min y decantar el sobrenadante. Repetir el paso 2, dos veces más y centrifugar.
- 4. Adicionar 25 ml de una solución de KCI (1 M) y mezclar manualmente con la arcilla, agitar mecánicamente durante 30 min a 100 rpm y centrifugar durante 20 min, decantar y almacenar el sobrenadante. Adicionar nuevamente 25 ml de la solución de KCI a la arcilla precipitada y agitar manualmente, centrifugar la mezcla durante 20 min y juntar el sobrenadante con el del lavado anterior.
- 5. Diluir los sobrenadantes con 50 ml de agua destilada y destilar la solución hasta obtener un destilado de 60 ml. El destilado se vierte en 10 ml de una solución de ácido bórico (2 g/100 ml) y 5 gotas de una mezcla de indicadores: 1 g de verde bromocresol en 10 ml de rojo de metilo al 1 %. Titular esta solución con HCI 0.01 N hasta que el indicador cambie de azul a rosa.

La CIC de la arcilla de paligorskita se calculó con la ecuación 1.

CIC [meq(100 g)⁻¹] =
$$\frac{F \times V \times N}{m_{(g)}} \times 100$$
 (6)

Dónde:

F = mitad del destilado (ml)

V = volumen en ml de la solución HCl usada durante la titulación

N = normalidad de la solución HCl usada durante la titulación

m = masa en g de la arcilla usada

2.6.5. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los cambios generados en la superficie de las arcillas Activadas y Modificadas con los compuestos catiónicos, se determinaron con esta técnica mediante la identificación de los grupos funcionales presentes.

 Aproximadamente 10 mg de cada una de las arcillas estudiadas fueron secados a una temperatura de 105 °C durante 24 h.

- 2. Se elaboraron pastillas mezclando 100 mg de KBr y 0.1 mg de cada una de las arcillas, la mezcla fue triturada en un mortero de ágata.
- La mezcla macerada se introdujo en un pastillador y fue prensada durante 7 min a una presión de 3 ton.
- 4. Las pastillas resultantes fueron guardadas en un desecador para que no absorbieran humedad y no alteraran los resultados.
- Posteriormente cada una de las pastillas fueron introducidas en el espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 8700 y se realizaron 100 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

2.6.6. Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se basa en la dispersión coherente de un haz de rayos X y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Esta técnica se utilizó para identificar la fase cristalina de las arcillas con el fin de evaluar si los tratamientos aplicados la afectaron.

- Secar aproximadamente 200 mg de arcilla Lavada o Purificada en una estufa de vacío a 100 °C durante 24 h.
- Las arcillas depositan en viales herméticos y se almacenan en un desecador para evitar que capten humedad.
- 3. Las muestras de arcillas son maceradas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo.
- 4. Las arcillas maceradas se colocan en un portamuestras de aluminio del difractómetro.
- 5. Se aplicó un barrido de 2 θ de 3 a 60° a un paso de 0.02° en un lapso de 12 s en un difractometro Siemmens-5000 equipado con un ánodo CuK α .

2.6.7. Área superficial, volumen de poro y tamaño de poro por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

La técnica BET determina el área superficial de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte (generalmente N₂) a baja temperatura, la idea central de esta técnica es determinar la cantidad del gas adsorbido necesario para formar una monocapa del gas de prueba en la superficie de la muestra; en base al espacio que ocupa este gas,

puede estimarse el área superficial, volumen y tamaño de poro de un sólido; en el presente estudio, se determinaron estos parámetros en las arcillas estudiadas con un Analizador de Área Superficial Quantachrome NOVA 2200e.

- 1. Para este instrumento se utiliza una celda de 9 mm a la cual se le retira la varilla de relleno y se pesa.
- Posteriormente 1 g de arcilla se coloca en la celda tratando de llenarla a ³/₄ de su capacidad y se pesa.
- 3. La celda con la muestra se introduce en la mantilla de calentamiento y se sujeta con la pinza de seguridad.
- 4. La mantilla se introduce en la estación de preparación y se sujeta a esta con una tuerca, girándola en el sentido de las manecillas del reloj.
- 5. Una vez que la celda está en la estación de preparación, la muestra es desgasificada por 6 h a una temperatura de 60 °C y -30 mm Hg de vacío.
- Una vez que han transcurrido las 6 h de desgasificación se apaga la temperatura y se deja enfriar la mantilla de calentamiento.
- Una vez que la mantilla se ha enfriado, se descarga de la estación de preparación y una vez que el equipo lo indique, se retira la celda.
- 8. Después de la desgasificación, la celda es nuevamente pesada para determinar el peso perdido.
- 9. Para determinar el área superficial, volumen de poro y tamaño de poro, se introduce a la celda la varilla de relleno y se coloca en la estación de medición.
- 10. Se abre la válvula de N_2 y se miden 20 puntos de adsorción y 20 puntos de desorción con un intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.999 de P/P₀, a una temperatura de -197 °C.
- 11. Se usó un tiempo de análisis aproximado de 18 h para cada muestra.

2.7. Determianción de paraquat por espectrofotometría UV-visible

A continuación, se describe cada uno de los procesos necesarios para determinar el paraquat en solución por espectrofotometría UV-Vis.

2.7.1. Longitud de onda UV-visible de máxima absorbancia del paraquat

Un espectrofotómetro UV-Visible marca A&E LAB, modelo AE-UV1608 se utilizó para aplicar un barrido completo de longitudes de onda, e identificar cuál de estas genera la máxima absorbancia del herbicida paraquat.

- Se preparó una solución madre diluyendo 1 ml de paraquat, que contiene 200 mg de ingrediente activo en 1 L de agua destilada (cada ml contendrá: 0.2 mg de ingrediente activo).
- 2. Agitar magnética durante 1 h a temperatura ambiente para obtener una buena homogenización, 10 ml de la solución se vierten en 5 tubos de centrifuga de 50 ml.
- Se toma una alícuota de 3 ml de agua destilada (usada como blanco) se pone en una celdilla de cuarzo y se realiza un barrido a una longitud de onda de 400 a 200 nm, de esta forma se obtiene la línea base.
- Se toma una alícuota de 3 ml de cada tubo y se coloca en una celdilla de cuarzo (por triplicado).
- 5. Se realiza un barrido de longitud de onda de 400 a 200 nm para determinar la longitud máxima de absorbancia del paraquat.
- 6. Se grafican los datos obtenidos en una gráfica absorbancia *v*s longitud de onda para determinar el punto de máxima absorbancia.

2.7.2. Curva de calibración

La longitud de onda de máxima absorbancia del paraquat fue usada en un espectrofotómetro UV-Visible marca A&E LAB modelo AE-UV1608 para determinar la relación lineal de absorbancia *v*s concentración de paraquat que servirá como curva de calibración para calcular la concentración de este herbicida presente en una solución acuosa determinada.

- Se preparó una solución madre diluyendo 1 ml de paraquat, que contiene 200 mg de ingrediente activo en 1 L de agua destilada (cada ml contendrá: 0.2 mg de ingrediente activo).
- Partiendo de la solución madre, se prepara una serie de 5 diluciones en tubos de centrifuga de 50 ml con las siguientes concentraciones 0.01, 0.015, 0.02, 0.025 y 0.03 mg/ml de la siguiente manera:

0.5 ml de la solución madre en 9.5 ml de $H_2O = 0.01$ mg/ml

0.75 ml de la solución madre en 9.25 ml de $H_2O = 0.015$ mg/ml

1 ml de la solución madre en 9 ml de $H_2O = 0.02$ mg/ml

1.25 ml de la solución madre en 8.75 ml de $H_2O = 0.025$ mg/ml

1.5 ml de la solución madre en 8.5 ml de $H_2O = 0.03$ mg/ml

- 3. Mantener cada una de estas diluciones en agitación magnética durante 1 h a temperatura ambiente para obtener una buena homogenización.
- Tomar una alícuota de 3 ml de agua destilada (usado como blanco) y depositar en una celdilla de cuarzo, seguidamente tomar un espectro a una longitud de onda de 258 nm para calibrar el espectrofotómetro.
- Tomar 3 ml de cada una de las 5 diluciones y depositarlos en una celdilla de cuarzo (por triplicado) y se mide la absorbancia de cada dilución a una longitud de onda de 258 nm.
- 6. Graficar los datos obtenidos en una curva de absorbancia vs concentración, y aplicar una regresión lineal. La ecuación de esta línea servirá para determinar la concentración presente de paraquat, en soluciones de este pesticida que han estado en contacto con las arcillas del presente estudio.

2.7.3. Cinéticas de adsorción de adsorción

- 1. Secar 10 mg de cada arcilla en una estufa de convección durante 24 h a una temperatura de 105 °C.
- Se preparó una solución madre diluyendo 1 ml de paraquat, que contiene 200 mg de ingrediente activo en 1 L de agua destilada (cada ml contendrá: 0.2 mg de ingrediente activo).
- 3. Se prepara una serie de 64 tubos de centrífuga de 50 ml (9 por cada uno de los 7 tiempos de prueba y un blanco) que contienen 3 ml de la solución madre y 27 ml de agua destilada, para obtener una concentración de 0.02 mg/ml, y preparar un tubo con 30 ml de agua destilada que se usará como blanco.
- 4. A cada tubo se agrega 10 mg de arcilla seca y se ponen en agitación magnética durante un tiempo de 20, 60, 120, 180, 240. 1440 y 4320 min (9 tubos para cada tiempo), pasado el tiempo de agitación, cada tubo es centrifugado a 2000 rpm durante 10 min.

- 5. Una vez que se hallan centrifugado los tubos, se toma una alícuota de 3 ml del sobrenadante de cada tubo y se coloca en una celdilla de cuarzo (por triplicado), y se mide la absorbancia en el espectrofotómetro UV-visible a una longitud de onda de 258 nm.
- Para determinar la concentración de paraquat en el sobrenadante después de estar en contacto con cada una de las arcillas, se utiliza el método descrito en la sección anterior.

2.7.3.1. Cinéticas de adsorción a pH 3, 5 y 7

- 1. Secar 10 mg de arcilla en una estufa de convección durante 24 h a una temperatura de 105 °C.
- Se preparó una solución madre diluyendo 1 ml de paraquat, que contiene 200 mg de ingrediente activo en 1 L de agua destilada (cada ml contendrá: 0.2 mg de ingrediente activo).
- 3. Se prepara una serie de 22 tubos de centrífuga de 50 ml (3 tubos por cada uno de los 7 tiempos de prueba y un blanco), que contienen 3 ml de la solución madre en 27 ml de agua destilada, para obtener una concentración de 0.02 mg/ml de ingrediente activo (a 25 °C), y preparar un tubo con 30 ml de agua destilada que se usará como blanco.
- A cada tubo se le ajusta el pH (3, 5 o 7, según sea el caso) con soluciones de HCI y NaOH; una vez ajustado el pH, este será corroborado con tiras de pH y un potenciómetro.
- A cada tubo se le agrega 10 mg de arcilla seca y se ponen en agitación magnética durante un tiempo de 20, 60, 120, 180, 240, 1440 y 4320 min (3 tubos para cada tiempo). Pasado el tiempo de agitación, cada tubo es centrifugado a 2000 rpm durante 10 min.
- 6. Una vez que se hallan centrifugado los tubos, se toma una alícuota de 3 ml de sobrenadante de cada tubo y se coloca en una celdilla de cuarzo (por triplicado); para medir la absorbancia en el espectrofotómetro UV-visible se usa una longitud de onda de 258 nm.

 La concentración de paraquat en los sobrenadantes con pH controlado (3, 5 o 7), después de estar en contacto con la arcilla, se determina con la ayuda del método previamente descrito (sección 2.7.2).

2.7.3.2. Cinéticas de adsorción a temperaturas de 25 y 45 °C

- 1. Secar 10 mg de arcilla en una estufa de convección durante 24 h a una temperatura de 105 °C.
- Se preparó una solución madre diluyendo 1 ml de paraquat, que contiene 200 mg de ingrediente activo en 1 L de agua destilada (cada ml contendrá: 0.2 mg de ingrediente activo).
- 3. Preparar una serie de 15 tubos de centrífuga de 50 ml (2 por cada uno de los 7 tiempos de prueba y un blanco) que contienen 3 ml de la solución madre en 27 ml de agua destilada para obtener una concentración de 0.02 mg/ml de ingrediente activo (a pH 5), y preparar un tubo con 30 ml de agua destilada que se usará como blanco.
- 4. A cada tubo se le agrega los 10 mg de arcilla seca y se ponen en agitación magnética durante un tiempo de 20, 60, 120, 180, 240, 1440 y 4320 min (2 tubos por cada tiempo) manteniendo una temperatura constante a 25 o 45 °C, según sea el caso. Pasado el tiempo de agitación, cada tubo es centrifugado a 2000 rpm durante 10 min.
- Una vez centrifugado, se toma una alícuota de 3 ml de sobrenadante de cada tubo y se determina la concentración remanente de paraquat de acuerdo al método descrito anteriormente. (sección 2.7.2).

Capítulo 3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la paligorskita Lavada, Purificada y Activadas

Los resultados de la caracterización de la paligorskita después de cada uno de los procesos de lavado, purificación y activación acida se presentan con base a la nomenclatura de la tabla 4.

Tabla 4. Arcillas obtenidas durante los procesos de lavado, purificación y activación acida.

Arcilla	Proceso	Nomenclatura
Lavada	Arcilla sometida a un simple lavado con agua destilada para eliminar materia pétrea	Lavada
Purificada	Arcilla sometida a un tratamiento triple para eliminar contaminantes remanentes después del lavado	Purificada
Activada 2h con HCI	Arcilla purificada y sometida a una activación con ácido clorhídrico por un tiempo de 2h	Pur-Ac2h
Activada 17h con HCI	Arcilla purificada y sometida a una activación con ácido clorhídrico por un tiempo de 17h	Pur-Ac17h

3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) de la paligorskita Lavada, Purificada y de la paligorskita Activada con HCI

La técnica de SEM fue usada para estudiar la morfología de la paligorskita y el efecto que sobre esta causaron los procesos de lavado, purificación y activación acida con HCl por 2 h (Pur-Ac2h) y 17 h (Pur-Ac17h); para lo cual, se tomaron micrografías con aumentos de 10,000x con una escala de 1 µm, (Figuras 11-14).



Figura 11. Micrografía de paligorskita Lavada a amplificación de 10,000x.



Figura 12. Micrografía de paligorskita Purificada a amplificación de 10,000x.



Figura 13. Micrografía de paligorskita Activada con HCl por 2 h (Pur-Ac2h) a amplificación de 10,000x.



Figura 14. Micrografía de paligorskita Activada con HCl por 17 h (Pur-Ac17h) a amplificación de 10,000x.

La comparación entre las micrografías revela que después del proceso de lavado y purificación (figura 11 y 12), la paligorskita no presenta daño aparente por lo que estos procesos no alteraron la morfología de la arcilla. En cuanto a la paligorskita activada con HCl por 2 h (Figura 13, Pur-Ac2h), tampoco se observa daño alguno en su morfología, y al igual que la Lavada y Purificada, presenta una apariencia fibrosa característica de este tipo de arcilla. Por tanto, estos procesos aparentemente solo eliminan las impurezas y materia orgánica presente en la arcilla prístina.

Las micrografías de la arcilla activada con HCI por 17 h (Figura 14, Pur-Ac17h) presentan un daño aparente en su morfología; aunque sigue siendo fibrosa, luce quebrada con una aparente disminución de la longitud de sus fibras, es decir, es posible que la exposición prolongada al ácido no solo atacó la superficie y la capa octaédrica de la arcilla, sino que también afectó parcialmente la integridad de las fibras.

3.1.2. Análisis elemental (EDX) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI

La técnica de EDX fue usada para determinar y cuantificar los elementos presentes (%) en cada una de las arcillas de paligorskita después de ser sometidas a los diferentes tratamientos de lavado, purificación y activación acida a 2 y 17 h.

La figura 15 presenta los espectros EDX de las arcillas Lavada, Purificada y Activadas con HCl por 2 h (Pur-Ac2h) y 17 h (Pur-Ac17h), y la figura 16 presenta la composición elemental de estas arcillas. El espectro a) de la arcilla Lavada, muestra los elementos característicos de la paligorskita, O – 52.94 %, Si – 18.54 %, Mg – 4.53 %, Al – 3.65 % y otros en menor proporción, como K – 0.31 %, Ca – 0.85 % y Fe – 1.37 %, estos resultados son similares a los reportados por Dangillecourt ^[90]. Los espectros de las arcillas a) Lavada y b) Purificada muestran la presencia de C que proviene de materia orgánica, un contaminante natural de la arcilla que la purificación no elimina por completo. Además, la arcilla Purificada mostró una disminución del elemento Ca, el cual fue sustituido por Na durante el proceso de purificación que incluye una etapa de intercambio catiónico.









Figura 15. Patrones EDX de paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Pur-Ac2h y d) Pur-Ac17h.



Figura 16. Distribución de la composición elemental de la arcilla paligorskita Lavada, Purificada, Pur-Ac2h y Pur-Ac17h.

Los espectros de las arcillas Activadas c) Pur-Ac2h y d) Pur-Ac17h muestran la eliminación total de C, causado por el ataque ácido, de igual forma se observa la eliminación del Na intercambiado y del Ca remanente durante la purificación, además se observa la presencia de CI residual del proceso de activación. Los elementos Mg, Al, K y Fe (Figura 16) también aumentaron en Pur-Ac2 y disminuyeron en Pur-Ac17h, esto puede deberse al ataque gradual a la capa octaédrica de la arcilla durante la activación acida que elimina estos elementos. El cociente de contenidos Si/O muestra un aumento: Lavada - 0.35, Purificada - 0.43, Activada por 2 h - 0.51, Activada por 17 h - 0.59; la purificación de la arcilla elimina materia orgánica, óxidos y carbonatos que poseen O, el denominador de este cociente; en el caso de las arcillas activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h puede existir sílice amorfa generada por el ataque a la capa tetraédrica durante el largo contacto de la arcilla con el HCI ^[91].

3.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI

La figura 17a corresponde a los espectros XPS de la paligorskita Lavada; en el cual se observa la presencia de los elementos característicos de la paligorskita, Mg1s (1304 eV), Fe2p (713 eV), O1s (529 eV), Ca2p (352 eV), C1s (285 eV), Si2p (102 eV) y

Al2p (74 eV). El espectro de la paligorskita Purificada (figura 17b) presenta el elemento Na1s (1079 eV), ya que durante el proceso de purificación se promovió el intercambio catiónico del Ca. La presencia de Na mejora la capacidad de intercambio catiónico de la paligorskita, como se observa en las pruebas de CIC (sección 3.1.5).



Figura 17. Espectros XPS de la arcilla de paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada con HCl por 2 h (Pur-Ac2h) y d) Activada con HCl por 17 h (Pur-Ac17h).

Los espectros de las arcillas Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h (figuras 17c, 17d) muestran presencia de C y Ca a diferencia de los resultados de EDX (figura 16), esto se debe a que XPS es mucho más sensible. La figura 18 presenta el porcentaje atómico (%) de los elementos de cada una de las arcillas, se observa que en el caso de la paligorskita Lavada y Purificada no existe un cambio en los elementos característicos de la arcilla. El

Na solo existe en la arcilla Purificada, que es eliminado por el tratamiento ácido de las arcillas activadas (Pur-Ac2h y Pur-Ac17h), lo cual coincide con la prueba de EDX (figura 16); el Ca no desaparece, pero se reduce mucho. Si comparamos la razón Si/O: Lavada - 0.42, Purificada - 0.50, Activada por 2 h - 0.44, Activada por 17 h - 0.50, se observa que no existe una gran diferencia entre las arcillas.





3.1.4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI

La capacidad de intercambio catiónico permitió cuantificar la cantidad de cationes de intercambio presentes en las arcillas; la Tabla 5 presenta los resultados obtenidos de la CIC por el método de saturación con acetato de amonio de la paligorskita Lavada, Purificada y Activadas con HCl por 2h (Pur-Ac2h) y 17 h (Pur-Ac17h).

Tabla 5. CIC de Paligorskita Lavada, Purificada, Activada con HCl por 2h, Pur-Ac2h y por 17 h,Pur-Ac17h.

Arcilla	CIC (meq/100g)	Desviación estándar
Lavada	25.34	0.05
Purificada	27.61	0.02
Pur-Ac2h	25.93	0.04
Pur-Ac17h	25.49	0.05

Durante el proceso para medir la CIC, los cationes intercambiables en la superficie de las arcillas fueron desplazados por los cationes NH⁺ y posteriormente, la concentración de estos fue determinada por medio de titulación. Como se observa (Tabla 5), la CIC de la arcilla Lavada es de 25.34 meq/100g; la composición química de la paligorskita natural posee cationes de Ca⁺ (EDX, figura 16) que son intercambiados por Na⁺ durante el proceso de purificación dado a la arcilla, es por ello que la arcilla Purificada presenta una CIC de 27.61 meq/100g, este incremento se debe a que los cationes Na⁺ son más fácilmente intercambiables por el NH⁺, además, es muy probable que el NH⁺ también elimine parte del Ca⁺ residual (EDX, figura 16) que no pudo ser intercambiado con Na⁺ durante la purificación nuestros valores de CIC están dentro del rango de lo establecido y reportado por otros autores como Borden ^[92] y Chen ^[93], los cuales reportaron valores de 24.8 y 27.3. Los valores de CIC de las arcillas Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h son 25.93 y 25.49 meg/100g respectivamente; estas CIC son muy similares a las de la arcilla Lavada. Es muy probable que durante la activación acida, la eliminación de capas superiores expone las estructuras internas de la arcilla que pueden ser similares a la superficie de la arcilla lavada.

3.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la paligorskita Lavada, Purificada y paligorskita Activada con HCI

El espectro de la paligorskita se divide en tres regiones: la primera, es la correspondiente a los números de onda altos (3700 a 3200 cm⁻¹) las bandas de esta región son asignadas a la vibración estructural de los OH y al agua higroscópica en la estructura, la segunda región es la que corresponde a números de onda medios (1700 a 1600 cm⁻¹) estas bandas son atribuidas a las vibraciones de los modos de flexión del agua higroscópica y del agua absorbida de la arcilla; la tercera región es la correspondiente a los números de onda bajos (1300 a 400 cm⁻¹), las bandas de esta región son asignadas a los movimientos y vibraciones de los enlaces Si-O ^[94].

La tabla 6 presenta la asignación bibliográfica ^[95] de las bandas correspondientes a los números de onda de los espectros FTIR de la arcilla paligorskita, los cuales servirán para identificar los grupos funcionales en nuestros espectros.

Regiones	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
	3616.25	Al ₂ -OH
números de ende altes	3581.47	Mg ₂ -OH
numeros de onda allos $(2700 \circ 2000 \circ m^{-1})$	3543.22	Fe, Mg-OH
(3700 a 3200 cm ⁻)	3393.8	Si(OH)si
	3279.4	Si(OH)AI
números de onda medios (1700 a 1600 cm ⁻¹)	1645	H ₂ O absorbido
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1194.9	Si-O-Si
	986.8	Si-O-Mg
números de onda bajos	911	Al ₂ OH
(1300 a 400 cm ⁻¹)	865	AI, Mg-OH
	513.3	Si-O-Al
	481.4	Si-O-Si

Tabla 6. Asignación de grupos funcionales a las bandas FTIR de la arcilla paligorskita [95].

La Figura 19 corresponde al espectro infrarrojo de la paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada con HCl por 2 h, (Pur-Ac2h) y d) Activada con HCl por 17 h, (Par-Ac17h); los espectros a, b, c y d presentan las bandas características de la primera región: la banda 3615 cm⁻¹ corresponde a los estiramientos de los enlaces Al₂-OH, en 3583 cm⁻¹ corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces Mg₂-OH, las bandas en 3543 y 3395 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los OH del agua, incluida el agua zeolítica y el agua adsorbida superficialmente. La banda presente en 3279 cm⁻¹ corresponde a la vibración simétrica de estiramiento del agua enlazada al oxígeno en la unión Si(OH)AI. En la segunda región se observa la banda 1645 cm⁻¹ que corresponde a la deformación de los OH del agua adsorbida en la paligorskita y de la primera región se presentan las bandas situadas en 1194 cm⁻¹, 1028 cm⁻¹ y 986 cm⁻¹ que corresponden a los estiramiento de los enlaces de Si-O, la banda asignada en 912 cm⁻¹ corresponde a la deformación en los enlaces de AI-OH-AI, los estiramientos de los enlaces AI, Mg-OH se presentan en la banda 865 cm⁻¹, en 513 cm⁻¹ se observa la deformación de los enlaces Si-O-Al y la banda 481 cm⁻¹ corresponde a la deformación en los enlaces de Si-O-Si.

Los espectros de las arcillas a) Lavada y b) Purificada no presentan diferencia alguna entre ellas lo que indica que tanto el proceso de lavado como el de purificación no alteraron la estructura de la arcilla, esto se pudo apreciar también por SEM (figuras 11 y 12) y por EDX (figura 16a y b). En cuanto al espectro de la arcilla c) Pur-Ac2h solo se observa un incremento en la intensidad de la banda que se presenta en 1645 cm⁻¹ esto se atribuye a que el tratamiento acido a tiempos cortos solo genera una mayor movilidad de los OH del agua adsorbida presente en la arcilla.



Figura 19. Espectros FTIR de la paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada 2 h (Pur-Ac2h) y d) Activada 17 h (Pur-Ac17h).

El espectro de la arcilla d) Pur-Ac17 presenta una disminución de las bandas presentes en las tres regiones, siendo las más notorias las de la primera región correspondiente a los números de onda altos de 3700 a 3200 cm⁻¹ (Figura 20); esto se atribuye a que el tratamiento prolongado del ácido no solo afectó la capa octaédrica de la arcilla, sino también logró dañar la capa tetraédrica, afectando la morfología de la arcilla como se aprecia en SEM (figura 14) y dañando su estructura cristalina (XRD, figura 22d).



Figura 20. Ampliación de los espectros FTIR de la paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada 2 h (Pur-Ac2h) y d) Activada 17 h (Pur-Ac17h).

El daño en la arcilla Pur-Ac17h puede ser estimado vía FTIR si se analizan las intensidades de las bandas características de la estructura octaédrica de la paligorskita (Tabla 7). Para ello, la tabla 8 presenta la relación entre las intensidades de estas bandas correspondientes a la región de altos números de onda del FTIR de la arcilla Pur-Ac17h.

Enlace	Mg ₂ -OH	Fe, Ma⊶OH	Al ₂ -OH	Si(OH)Si	Si(OH)AI	AI-OH	Mg,Al- OH	Si-O-Al	Si-O-Si
No. de onda	3583	3543	3615	3395	3279	912	865	513	481
Lavada	0.399	0.466	0.438	0.345	0.288	0.384	0.228	0.674	0.685
Purificada	0.406	0.466	0.441	0.338	0.281	0.394	0.230	0.705	0.724
Pur-Ac2h	0.424	0.493	0.462	0.375	0.311	0.413	0.236	0.719	0.743
Pur-Ac17h	0.355	0.415	0.403	0.312	0.256	0.353	0.195	0.660	0.658

Tabla 7. Intensidades de las bandas FTIR de la región de altos números de onda de la paligorskitatratada con HCl por 17h (Pur-Ac17h).

Tabla 8. Razón de intensidades de las bandas FTIR de la región de altos números de onda de la
arcilla paligorskita tratada con HCl por 17h (Pur-Ac17h).

	3583/3543	3615/3583	3615/3543	3395/3285	481/513	912/865
	Mg ₂ -OH/	Al ₂ -OH/	Al ₂ -OH/	Si-OH-Si/	Si-O-Si/	AI-OH/
	Fe, Mg ₂ -OH	Mg ₂ -OH	Fe, Mg ₂ -OH	Si-OH-AI	Si-O-Al	Mg, Al-OH
Lavada	1.17	1.10	0.94	1.20	1.02	1.68
Purificada	1.15	1.09	0.94	1.20	1.02	1.71
Pur-Ac2h	1.16	1.09	0.94	1.20	1.03	1.75
Pur-Ac17h	1.17	1.14	0.97	1.22	1.00	1.78

Las bandas en las posiciones de 3583 y 3545 cm⁻¹ atribuidas a la razón de intensidades entre Mg₂-OH y Fe, Mg₂-OH no presentan algún cambio (tabla 7), sin embargo, la razón dada entre las bandas de 3615 y 3583 cm⁻¹ (Al₂-OH y Mg₂-OH) aumentó, indicando que las vibraciones de Mg₂-OH disminuyen esto debido probablemente a la eliminación de Mg. La razón de intensidades entre las bandas 3615 y 3545 cm⁻¹ (Al₂-OH y Fe, Mg₂-OH) nuevamente disminuye, es decir, las vibraciones Fe, Mg₂-OH disminuyen, lo que corrobora que el ataque acido elimina parte del Mg de la capa octaédrica.

La razón de intensidades en las bandas 912 y 865 cm⁻¹ aumenta, ya que sonatribuidas a las vibraciones Al₂-OH y Mg, Al-OH, se puede decir entonces que las vibraciones Mg, Al-OH disminuyeron debido a la eliminación de Mg y no a la eliminación del Al, ya que si se analiza las razón de intensidades de las bandas Si-OH-Si y Si-OH-Al (3395 y 3285 cm⁻¹) no se observa cambio alguno, de igual manera, analizando las vibraciones de las bandas en 481 y 513 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones Si-O-Si y Si-O-Al tampoco se observa cambio en la relación de intensidades.

3.1.6. Difracción de Rayos X (DRX) de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI

Esta prueba fue usada para determinar los cambios en la estructura cristalina de la arcilla después de cada uno de los tratamientos aplicados. La Figura 21 presenta los difractogramas de la paligorskita a) Lavada y b) Purificada y Activada con HCl por 2 h, c) Pur-Ac2h y por 17 h, d) Pur-Ac17h; el pico más intenso observado en $2\theta = 8.4^{\circ}$ corresponde al espacio basal entre los planos (110) de la estructura cristalina de la paligorskita con una distancia interplanar, d₁₁₀ = 1.054 ^[95], los picos en $2\theta = 13.8$. 16.4, 19.8, 21.5, 27.5 y 35.4°, corresponden a la difracción primaria en los planos cristalográficos de Si-O-Si: 200, 130, 040, 240, 231 y 061, cuyas distancias interplanares corresponden a d₂₀₀ = 0.643, d₁₃₀ = 0.538, d₀₄₀ = 0.446, d₂₄₀ = 0.367, d₂₃₁ = 0.324 y d₀₆₁ = 0.253 nm ^[95, 96]. De igual forma, se observaron picos a $2\theta = 21.9$, 23, 29.3, 30.8, 47.6 y 48.2°, que son asignados a impurezas de calcita y ankerita ^[97], que después de la purificación son eliminadas.



Figura 21. Difractogramas de rayos X de la paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada por 2h, Pur-Ac2h y d) Activada por 17 h, Pur-Ac17h.

El difractograma de la arcilla c) Pur-Ac2h no presenta un cambio en su estructura cristalina, esto se debe a que la concentración de ácido y el tiempo de exposición que se dio a la activación solo afectó levemente la superficie de la arcilla (SEM figura 13 y FTIR figura 20), en cuanto al difractograma de la arcilla d) Pur-Ac17, esta presenta una disminución de intensidad en el pico a $2\theta = 8.4^{\circ}$ que corresponde a la difracción primaria en los planos 110 de SI-O-Si, característico de la arcilla paligorskita, como se observa en la amplificación de la figura 22, esto se debe a que durante la activación acida a 17 h no solo se afectó la estructura de la capa octaédrica de la arcilla, también se generó un daño en la capa tetraédrica, lo que pudo contribuir a la disminución en tamaño de las fibras de la arcilla (SEM figura 14), y a la disminución de las bandas de espectros FTIR (figura 20).



Figura 22. Amplificación de la región comprendida entre 2θ = 6.5 a 9.8° (plano 110), a) Lavada, b) Purificada, c) Activada por 2 h (Pur-ac2h) y d) Activada por 17 h (Pur-ac17h).

3.1.7. Análisis textural por el método BET de la paligorskita Lavada y Purificada, y de la paligorskita Activada con HCI

Las pruebas BET (método de Brunauer-Emmett-Teller) determinaron el área superficial (S_{BET}), volumen de poro (V_P) y tamaño de poro (T_P) de la paligorskita Lavada, Purificada, y Activada con HCl por 2 h (Pur-Ac2h) y 17 h (Pur-Ac17h). La tabla 9 presenta los resultados obtenidos de estos parámetros.

Arcilla	S _{BET} (m²/g)	DE	V _P (cm³/g)	DE	T _P (Å)	DE
Lavada	197.12	0.4	0.2823	0.004	27.38	0.5
Purificada	118.59	0.3	0.2087	0.001	32.51	0.1
Pur-Ac2h	149.66	0.3	0.2683	0.005	35.52	0.9
Pur-Ac17h	193.48	0.9	0.2749	0.006	26.23	0.6

Tabla 9. Área superficial (S_{BET}), volumen de poro (V_P) y tamaño de poro (T_P) de paligorskita Lavada, Purificada y Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h.

Comparando los resultados de BET, se observa que la arcilla a) Lavada presenta un área superficial de 197.12 m²/g, que en comparación con la arcilla b) Purificada (118.59 m²/g) existe una reducción del 39.84 % del área superficial total; esto se atribuye
a que durante el proceso de purificación, el tratamiento con acetato de sodio, intercambia los Ca⁺ por Na⁺ y la presencia de estos iones genera una mayor compactación de las fibras, ya que las hace más afines entre ellas lo que se traduce en una reducción en el área superficial de los aglomerados de paligorskita ^[98].



Figura 23. Isotermas de adsorción BET de N₂ a 77 °K (Po/P de 0.05 a 0.999) de paligorskita a) Lavada, b) Purificada, c) Activada por 2h (Pur-ac2h) y d) Activada por 17h (Pur-ac17h).

La activación acida incrementó el área superficial de las arcillas c) Pur-Ac2h y d) Pur-Ac17h a 149.66 y 193.48 m²/g respectivamente, este incremento se debe a que ocurre una apertura de la estructura cristalina de la arcilla a causa de la disolución de las capas octaédricas, en el caso de la arcilla a) Pur-Ac2h y de las octaédricas y tetraédricas en la arcilla d) Pur-Ac17h, conduciendo a la formación de sílice amorfa ^[99].

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ (Figura 23) obtenidas por el método BET corresponden al tipo IV de la clasificación B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming y Teller). Este tipo de isoterma es característico de los sólidos mesoporosos en los que el volumen total de los poros determina el límite de adsorción, la parte inicial de las isotermas (a bajas presiones relativas) corresponde a la formación de una monocapa de N_2 adsorbido en la superficie de la arcilla, y el resto de la curva corresponde a la adsorción del N_2 en multicapas. Cada una de las isotermas presenta una histéresis de tipo H_3 , es decir, el proceso de llenado de los mesoporos de la arcilla está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

3.2. Caracterización de la paligorskita modificada superficialmente con el polímero catiónico HEXAD y el catión orgánico CISTI



Figura 24. Mecanismo propuesto del intercambio catiónico entre a) HEXAD por cationes de la paligorskita y b) Paraquat por HEXAD



Figura 25. Mecanismo propuesto del intercambio catiónico entre a) CISTI por cationes de la paligorskita y b) Paraquat por CISTI

En las figuras 24 y 25 se presentan los mecanismos propuestos del intercambio catiónico ocurrido en las reacciones de los compuestos catiónicos HEXAD y CISTI con los cationes de intercambio de la paligorskita y el intercambio catiónico del paraquat en las organoarcillas.

La presencia del polímero catiónico HEXAD y el catión orgánico CISTI en las arcillas de paligorskita sometidas a una modificación superficial con estos compuestos (Tabla 10) fue determinada con las técnicas de caracterización de EDX y FTIR.

Arcilla	Proceso	Nomenclatura
Purificada y	Arcilla purificada y modificada con el polímero	Pur-HEXAD
modificada con	cationico Bromuro de Hexadimetrina.	
HEXAD		
Activada 2h y	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico	Pur-Ac2h-HEXAD
modificada con	por un tiempo de 2 h y modificada con el polímero	
HEXAD	catiónico Bromuro de Hexadimetrina.	
Activada 17h y	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico	Pur-Ac17h-HEXAD
modificada con	por un tiempo de 17 h y modificada con el	
HEXAD	polímero catiónico Bromuro de Hexadimetrina.	
Purificada y	Arcilla purificada y modificada con el catión	Pur-CISTI
modificada con	orgánico Dihidrocloruro de Éster Dimetílico de L-	
CISTI	Cistina.	
Activada 2h y	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico	Pur-Ac2h-CISTI
modificada con	por un tiempo de 2 h y modificada con el catión	
CISTI	orgánico Dihidrocloruro de Éster Dimetílico de L-	
	Cistina.	
Activada 17h y	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico	Pur.Ac17h-CISTI
modificada con	por un tiempo de 17 h y modificada con el catión	
CISTI	orgánico Dihidrocloruro de Éster Dimetílico de L-	
	Cistina.	

 Tabla 10. Arcillas de paligorskita obtenidas durante los procesos de modificación superficial con HEXAD y CISTI.

4.1.1. Análisis elemental EDX de las paligorskitas Purificada, Activadas y modificadas con el polímero catiónico HEXAD

La técnica de análisis elemental EDX se utilizó para determinar los elementos presentes en las arcillas de paligorskita después de ser sometidas al proceso de modificación superficial con el polímero catiónico HEXAD. Se busca determinar la presencia de este compuesto en la superficie de las arcillas.

La Figura 26 corresponde a los espectros EDX y la Figura 27 a la composición elemental de las arcillas modificadas con el polímero catiónico: a) Pur-HEXAD, b) Pur-Ac2h-HEXAD y c) Pur-Ac17h-HEXAD. Los espectros presentan los elementos característicos de la paligorskita como O, Si, Mg, y Al, además de los elementos K, Ca y Fe, de igual forma, se detectó la presencia de N que se encuentra en el polímero catiónico, y también se observó un incremento en el contenido de C, atribuible a la cadena principal del polímero; en comparación con las arcillas Purificada, y Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h (Figura 16, sección 3.1.2), las arcillas modificadas muestran un 38.2 % de incremento de C. Estos dos elementos en la superficie de las arcillas modificadas, confirman la presencia del compuesto HEXAD.





Figura 26. Patrones EDX de paligorskita a) Pur-HEXAD, b) Pur-Ac2h-HEXAD y c) Pur-Ac17h-HEXAD.



Figura 27. Composición elemental de las arcillas Modificadas a) Pur-HEAXAD, b) Pur-Ac2h-HEXAD y c) Pur-Ac17h-HEXAD.

4.1.2. Análisis FTIR de la paligorskita Modificada superficialmente con el polímero catiónico HEXAD

La figura 28 corresponde al espectro FTIR bibliográfico del polímero catiónico HEXAD ^[100], este fue utilizado para identificar las bandas características de este polímero en los espectros de las arcillas modificadas. Los espectros FTIR de la Figura 29 corresponden a las arcillas a) Purificada, b) Activada por 2 h (Pur-Ac2h), c) Activada por 17 h (Pur-Ac17h), y sus respectivas versiones Modificadas con HEAXD (d, e, f). La banda

3615 cm⁻¹ correspondiente a los enlaces Al₂-OH permaneció sin cambio alguno, lo cual indica que el polímero catiónico (HEXAD) no afectó la estructura cristalina de la arcilla.



Figura 28. Espectro FTIR bibliográfico del polímero catiónico HEXAD [100].

La presencia de las bandas correspondientes al HEXAD en los espectros de las arcillas d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD y f) Pur-Ac17h-HEXAD se presentan en las ampliaciones de la figura 30: donde se pueden observar las bandas de 2960, 2925 y 2854 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces C-H, la banda asignada al modo de vibración de los enlaces N-H se observa en 1646 cm⁻¹, en el espectro d) Pur-HEXAD se nota un ligero incremento en la banda de 1490, la cual puede ser asignada a la vibración de flexión de los enlaces C-N, así mismo se presenta la banda en 1423 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de deformación C-H de los grupos -CH₂- presentes en la cadena principal del polímero catiónico HEXAD.



Figura 29. Espectros FTIR de paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas con HEAXD d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD y f) Pur-Ac17h-HEXAD.



Figura 30. Amplificaciones de los espectros FTIR de paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas con HEAXD d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD y f) Pur-Ac17h-HEXAD.

4.1.3. Análisis elemental EDX de la paligorskita Purificada y de las Activadas modificadas con el catión orgánico CISTI

Para determinar la presencia del catión orgánico CISTI en cada una de las arcillas que fueron sometidas al proceso de modificación con este catión, se realizó una prueba de EDX. La figura 31 corresponde a los espectros de las arcillas a) Purificada y modificada con CISTI (Pur-CISTI), b) Activada con HCI por 2 h y modificada con CISTI (Pur-Ac2h-CISTI) y c) Activada con HCI por 17 h y modificada con CISTI (Pur-Ac17h-CISTI) y la figura 32 presenta el correspondiente contenido elemental (%) de cada una de las arcillas modificadas con el catión orgánico.



Figura 31. Patrones EDX de las paligorskitas Modificadas: a) Pur-CISTI, b) Pur-Ac2h-CISTI y c) Pur-Ac17h-CISTI.



Figura 32. Composición elemental de las arcillas Modificadas a) Pur-CISTI, b) Pur-Ac2h-CISTI y c) Pur-Ac17h-CISTI.

Las arcillas que fueron sometidas a la modificación con el catión orgánico presentan los elementos característicos de la arcilla paligorskita: O, Si, Mg, y Al, así como K, Ca y Fe. De igual forma, también se pueden observar los elementos N y S los cuales no se encuentran en las arcillas antes de ser sometidas a la modificación con el catión orgánico CISTI (figura 16, sección 3.1.2) ya que estos elementos corresponden a su estructura química. Igualmente se observó un gran contenido de C que forma parte de la estructura química de CISTI, y en comparación con las arcillas Purificada, y Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h (figura 16, sección 3.1.2), las arcillas Modificadas muestran un 67.5 % de incremento de C, esto nos indica que probablemente la cantidad de CISTI intercambiado en la paligorskita es mayor que la de HEXAD que solo presentó un incremento en su contenido de C respecto a las arcillas sin modificar de solo 38.2 % (sección 3.2.1).

4.1.4. Espectros FTIR de la paligorskita Modificada superficialmente con el catión orgánico CISTI

La figura 33 corresponde al espectro FTIR bibliográfico del catión orgánico CISTI ^[100] utilizado para identificar las bandas características de este catión en los espectros de las arcillas modificadas.



Figura 33. Espectro FTIR bibliográfico del catión orgánico CISTI [100].

La Figura 34 presenta los espectros FTIR de la paligorskita a) Purificada, b) Activada por 2 h, Pur-Ac2h, c) Activada por 17 h, Pur-Ac17h, d) Purificada y Modificada con CISTI, Pur-CISTI, e) Activada por 2 h y Modificada con CISTI, Pur-Ac2h-CISTI y f) Activada por 17 h y Modificada con CISTI, Pur-Ac17h-CISTI. Los espectros presentan la misma intensidad en la banda 3615 cm⁻¹, que corresponde al enlace Al₂-OH, lo que sugiere que el catión orgánico no afectó significativamente la estructura química de la paligorskita. La figura 35 corresponde a ampliaciones clave de estos espectros FTIR, se observa en d) Pur-CISTI, e) Pur-Ac2h-CISTI y f) Pur-Ac17h-CISTI la presencia de las bandas posicionadas en 2954, 2923 y 2860 cm⁻¹ las cuales son atribuidas a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los enlaces C-H.



Figura 34. Espectros FTIR de la paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-CISTI, e) Pur-Ac2h-CISTI y f) Pur-c17h-CISTI.



Figura 35. Amplificaciones de los espectros FTIR de la paligorskita a) Purificada, Activadas b) Pur-Ac2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-CISTI, e) Pur-Ac2h-CISTI y f) Pur-Ac17h-CIST

La banda características de CISTI se presentan en las bandas de 1627 cm⁻¹, que corresponde a la vibración de deformación del enlace N-H; la banda en la región 1465 cm⁻¹ es asignada a los modos de deformación de los enlaces C-H de la cadena principal del catión, la banda en 1420 cm⁻¹ corresponde a los modos de vibración de tensión de los enlaces C-N, las bandas de vibración a tensión de S-S normalmente aparecen entre 400 y 500 cm⁻¹ pero suelen ser débiles por lo que son difíciles de observar.

4.2. Adsorción del paraquat por las arcillas de paligorskita Purificada, Activadas y Modificadas

Las arcillas estudiadas que fueron sometidas a las pruebas de adsorción para determinar su capacidad de adsorción del herbicida paraquat se presentan en la tabla 11.

Arcilla	Proceso	Nomenclatura
Purificada	Arcilla sometida a un tratamiento triple para eliminar contaminantes remanentes después del lavado	Purificada
Activada 2h	Arcilla purificada y sometida a una activación con ácido clorhídrico por un tiempo de 2 h	Pur-Ac2h
Activada 17h	Arcilla purificada y sometida a una activación con ácido clorhídrico por un tiempo de 17 h	Pur-Ac17h
Purificada y modificada con HEXAD	Arcilla purificada y modificada con el polímero catiónico Bromuro de Hexadimetrina	Pur-HEXAD
Activada 2h y modificada con HEXAD	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico por un tiempo de 2 h y modificada con el polímero catiónico Bromuro de Hexadimetrina	Pur-Ac2h-HEXAD
Activada 17h y modificada con HEXAD	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico por un tiempo de 17 h y modificada con el polímero catiónico Bromuro de Hexadimetrina	Pur-Ac17h-HEXAD
Purificada y modificada con CISTI	Arcilla purificada y modificada con el catión orgánico Dihidrocloruro de Éster Dimetílico de L-Cistina	Pur-CISTI
Activada 2h y modificada con CISTI	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico por un tiempo de 2 h y modificada con el catión orgánico Dihidrocloruro de Éster Dimetílico de L-Cistina	Pur-Ac2h-CISTI
Activada 17h y modificada con CISTI	Arcilla purificada, activada con ácido clorhídrico por un tiempo de 17 h y modificada con el catión orgánico Dihidrocloruro de Éster Dimetílico de L- Cistina	Pur.Ac17h-CISTI

Tabla 11. Arcillas de paligorskita sometidas a las pruebas de adsorción de paraquat en agua.

4.2.1. Cinéticas de adsorción de paraquat de las arcillas de paligorskita

. La figura 36 presenta las cinéticas correspondientes a las arcillas que fueron modificadas con el polímero catiónico HEXAD y la figura 37 presenta las cinéticas de las arcillas modificadas con el catión orgánico CISTI.



Figura 36. Cinéticas de adsorción de paraquat con las arcillas Purificada, Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h y Modificadas Pur-HEXAD, Pur-Ac2h-HEXAD, Pur-Ac17h-HEXAD.



Figura 37. Cinéticas de adsorción de paraquat con las arcillas Purificada, Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h y Modificadas Pur-CISTI, Pur-Ac2h-CISTI y Pur-Ac17h-CISTI.

La arcilla Purificada presentó la menor adsorción de paraquat debido a su carácter inorgánico la afinidad entre ella y los cationes del paraquat es muy baja, casi nula, en cuanto las arcillas Activadas Pur-Ac2h y Pur-Ac17h, presentan un ligero aumento de adsorción, sin embargo, es muy pequeño ya que al igual que la arcilla Purificada tienen un carácter inorgánico. En cuanto a las arcillas modificadas con HEXAD (Figura 36): Pur-HEXAD, Pur-Ac2h-HEXAD, Pur-Ac17h-HEXAD, presentan una baja adsorción atribuible a la baja presencia del polímero catiónico en la superficie de la arcilla; el tamaño de la molécula HEXAD es grande, por tanto, se dificulta su interacción con la arcilla, por otra parte, las arcillas Activadas presentaron muy bajo contenido de cationes intercambiables (EDX figura 16 sección 3.1.2), por tanto, su capacidad de intercambiar HEXAD es baja.

Las arcillas modificadas con CISTI (Figura 37): Pur-CISTI, Pur-Ac2h.CISTI, y Pur-Ac17h-CISTI presentan un incremento en la adsorción del herbicida paraquat, debido a que el catión orgánico genera un ambiente orgánico en la superficie de la arcilla, generando así una mayor afinidad entre ella y los cationes del herbicida que al aproximarse a la superficie de la arcilla pueden intercambiarse con CISTI. La mayor adsorción la presentó la arcilla Pur-CISTI logrando adsorber hasta un 75 % del paraquat presente en la solución acuosa de prueba. En todos los casos se observa que en los primeros 300 min de exposición, se adsorbe la mayor cantidad de paraquat, después de este tiempo se llega a un punto de equilibrio. Nuevamente, las arcillas Activadas y Modificadas con CISTI presentaron baja capacidad de adsorción del paraquat, reflejo probablemente de su bajo contenido de cationes intercambiables (EDX, figura 16, sección 3.1.2) y por tanto intercambiaron poco CISTI.

4.2.1.1. Cinéticas de adsorción de paraquat de las arcillas de paligorskita a pH 3, 5 y 7

Los resultados obtenidos en la prueba de adsorción demostraron que los mejores resultados se obtuvieron con Pur-CISTI (Figura 37) y en base a literatura se realizaron pruebas de adsorción a diferentes pH: 3, 5 y 7, ya que se ha reportado que el pH tiene una fuerte influencia en la adsorción del herbicida paraquat ^[101]. La figura 38 presenta las cinéticas a diferentes pH.



Figura 38. Cinéticas de adsorción de paraquat en la arcilla Pur-CISTI a pH de 3, 5 y 7.

El pH juega un papel importante en la capacidad de adsorción ya que este puede afectar significativamente la carga superficial del paraquat, en este caso el pH que presentó la mejor adsorción fue el pH 5, necesario para que los cationes del paraquat sean estables. En el caso del pH 3 se observó una disminución de la adsorción, esto se puede deber a que el medio acido no favorece la asociación de los adsorbatos catiónicos y el pH 7 presentó una ligera disminución de la adsorción esto se puede deber a que pH altos empieza a ocurrir una degradación del paraquat.

4.2.1.2. Cinéticas de adsorción de paraquat de las arcillas de paligorskita a 25 y 45 °C

Nuevamente, usando la arcilla que presenta la mejor capacidad de adsorción (Pur-CISTI) y el mejor (pH de 5), se realizó una prueba a dos diferentes temperaturas, para determinar el papel de esta en la capacidad de adsorción de la arcilla, para ello, en base a la literatura se seleccionaron dos temperaturas de 25 y 45 °C. La figura 39 muestra las cinéticas de adsorción a diferentes de temperatura.



Figura 39. Cinéticas de adsorción de paraquat con la arcilla Pur-CISTI a temperaturas de 25 y 45 °C.

Al aumentar la temperatura a 45 °C, la capacidad de adsorción de la arcilla disminuye, esto puede deberse a que las interacciones entre la arcilla y los cationes del paraquat se debilitan, además, la solubilidad del herbicida aumenta generando una mejor interacción entre el paraquat y el agua lo que hace más difícil que el adsorbente atrape al adsorbato. De igual forma, el aumento de temperatura genera una mayor adsorción de moléculas de agua y teniendo en cuenta que la arcilla es hidrofílica presenta una mayor interacción con las moléculas del agua que con las del paraquat ^[102]

4.2.2. Espectros FTIR de las arcillas de paligorskita que fueron expuestas al paraquat durante las pruebas de adsorción

Cada una de las arcillas que fueron expuestas al herbicida paraquat se analizaron por FTIR con el fin de detectar y corroborar la presencia de este agroquímico en la superficie de la arcilla; la figura 40 presenta el espectro FTIR bibliográfico del paraquat ^[100], el cual nos sirvió para detectar cada una de las bandas características de este herbicida en las arcillas y la figura 41 corresponde a los espectros FTIR de cada de las arcillas expuestas al herbicida.



Figura 40. Espectro FTIR bibliográfico del herbicida paraquat ^[100].

La figura 41 presenta los espectros de las arcillas (Tabla 11) que fueron expuestas a las pruebas de adsorción del herbicida paraquat y la figura 42 muestra las amplificaciones de estos espectros. Las pequeñas bandas en 3135 y 3067 cm-1 son asignadas al modo de tensión de los enlaces C-H del anillo aromático del paraguat; los espectros de las arcillas modificadas con HEXAD presentan bandas del paraquat muy pequeñas o casi nulas y las arcillas modificadas con CISTI son más notorias. En el intervalo de 2990 a 2800 cm-1 se observa una serie de bandas intensas que son asignadas a los modos de vibraciones simétricas y asimétricas del grupo metilo presente en la molécula del herbicida, la banda que se presenta en 1645 cm⁻¹ corresponde a los modos de estiramiento de los dobles enlaces C=C presentes en los anillos piridínicos, la banda presente en 1572 cm⁻¹ se atribuye al modo de estiramiento de los dobles enlaces C=N, la banda 1447 cm⁻¹ es dada a la deformación de los enlaces C-C y C-H y la banda en 1384 cm⁻¹ puede ser asignada al modo de deformación simétrica de los grupo metilo del paraquat. En base a la asignación de cada una de las bandas del paraquat presentes en los espectros se puede concluir que se detectó la presencia de este herbicida en la arcilla.



Figura 41. Espectros FTIR de las paligorskitas expuestas al paraquat durante las pruebas de adsorción. a) Purificada, Activadas b) PurAc2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD, f) Pur-Ac17h-HEXAD, g) Pur-CISTI, h) Pur-Ac2h-CISTI y i) Pur-Ac17-CISTI.



Figura 42. Amplificaciones de los espectros FTIR de las arcillas expuestas al paraquat durante las pruebas de adsorcion, a) Purificada, Activadas b) PurAc2h y c) Pur-Ac17h, Modificadas d) Pur-HEXAD, e) Pur-Ac2h-HEXAD, f) Pur-Ac17h-HEXAD, g) Pur-CISTI, h) Pur-Ac2h-CISTI y i) Pur-Ac17h-CISTI.

CONCLUSIONES

Mediante el análisis SEM se logró observar la morfología de la paligorskita la cual muestra su forma fibrilar, EDX y XPS corroboraron la presencia de los elementos característicos de la paligorskita, así como el Na durante el proceso de la purificación, la CIC de las arcillas se encuentra en el rango dado por otros autores, en este caso la que presento una mayor CIC fue la arcilla purificada, mediante FTIR se observaron las bandas características de la arcilla en las tres diferentes regiones, DRX presento la estructura cristalina de la arcilla así como la presencia de calcita y ankerita y mediante BET se logró determinar el área superficial, tamaño y volumen de poro.

Las arcillas activadas no presentaron buenas características. La estrategia principal era aumentar el área superficial de la acilla lo cual se logró sin embargo el tratamiento acido elimino casi todos los cationes intercambiables (Na⁺ y Ca⁺) por lo que las cantidades de HEXAD y CISTI que se pudo intercambiar fue muy pequeña.

El análisis elemental EDX de las arcillas Modificadas detectó en ellas la presencia de los elementos correspondientes al polímero catiónico HEXAD y el catión orgánico CISTI: Las arcillas modificadas con HEXAD mostraron la presencia de N y un aumento en el contenido de C; en cuanto a las arcillas modificadas con CISTI se detectó N, S y un aumento considerable en el contenido de C, por lo que CISTI se intercambió en mayor proporción que HEAXD. Por otra parte, FTIR detectó la presencia de las bandas correspondientes a HEXAD y CISTI en las arcillas Modificadas, corroborando los resultados de EDX.

La cinética de adsorción del paraquat en cada una de las arcillas fue medida, presentando los mejores resultados la arcilla Pur-CISTI que adsorbió el 75 % del paraquat al que fue expuesta, alcanzando un punto de saturación en las primeras horas de análisis; en el período analizado, no se observó liberación del paraquat adsorbido. De igual forma, se determinó que la mejor adsorción se obtuvo a pH 5 y 25 °C.

La estrategia de obtener organoarcillas para aumentar la capacidad de adsorber al herbicida paraquat resulto ser una buena técnica, al grado que se logró obtener un material adsorbente que fue capaz de eliminar hasta un 75% de este en una solución acuosa.

TRABAJO A FUTURO

El trabajo realizado hasta el momento en este proyecto requiere una serie de actividades que complementarían esta investigación:

- 1. Realizar un estudio detallado del proceso de activación acida en la paligorskita y estudiar cómo se afecta su morfología y estructura.
- 2. Reevaluar la metodología de reacción para la modificación superficial de la arcilla con el polímero catiónico HEXAD.
- 3. Realizar pruebas de BET a las arcillas modificadas para determinar si la modificación superficial afectó su área superficial, volumen y tamaño de poro.
- Realizar pruebas de TGA a las arcillas modificadas para determinar la presencia de los compuestos catiónicos en la arcilla y complementar los resultados de EDX y FTIR.
- Realizar pruebas de adsorción para diferentes cantidades de arcilla modificada con CISTI y calcular los parámetros correspondientes para construir los modelos de isotermas y determinar si la adsorción de este sistema se ajusta a estos modelos.
- 6. Realizar pruebas de adsorción con otros pesticidas para determinar si las arcillas modificadas pueden adsorber otro tipo de pesticida.

REFERENCIAS

- M. García. "La construcción de los agrotóxicos como un riesgo en la escena pública internacional: un análisis desde la psicología social discursiva". FERMENTUM *Revista Venezolana de Sociología y Antropología*, **16** (45): 209-255, 2016.
- S.L. López., D. Aiassa., S. Benítez., R. Lajmanovich., F. Mañas., G. Polettae, G. "Pesticides used in South American GMO-Based Agriculture: a review of their effects on humans and animal models". *Advances in Molecular Toxicology* 6 (2012) 41.75.
- E. Villanueva. "Desarrollo capitalista y sujeción campesina en la zona citrícola en Yucatán. México": UNAM. Instituto de Investigaciones Económicas: 9 (1983).
- M.J. Alvarado., V. Cobos., I. González. "Insecticidas y herbicidas de mayor uso en los horticultores de Yucatán. Implicaciones a la salud y al ambiente". *Revista Biomédica* 5 (4) (1994) 180.
- D.I. Cituk., J.T. Suárez., A.T. Rivero., L. Gómez., M.S. Fragoso., R.A. Marín. "Producción del papayo (Carica papaya L) variedad maradol en Yucatán" (resultados preliminares). Instituto Tecnológico Agropecuario No 2. SEP-SEIT-DGETA. 18, 1996.
- M. Fernández., M. Ibáñez. "Spatial and temporal trends of Paraquat, Diquat, and Difenzoquat contamination in water from marsh areas of the Valencian community" *Environ Contam. Toxicol* 35 (3) (1998) 377-384.
- M. Doval. "Bentonitas. En: Recursos Minerales de España". (Coordinadores) J. García Guinea y J. Martínez Frías. *Textos Universitarios*, C.S.I.C., **15** (1990) 45-69.
- 8. R.E. Grim., N.M. Guven. "Bentonites: Geology, Mineralogy and Uses". Elsevier, New 1978.
- L. Betega de Paiva., A.R. Morales., F.R. Valenzuela. "Organoclays: Properties, preparation and applications". *Applied Clay Science* 42 (2008) 8-24.
- 10.F.C. García. "Ensayo de diversas formulaciones del herbicida hexazinona con organoarcillas para disminuir las pérdidas por percolación" (Tesis de Doctorado) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. 2001.

- 11.B. Gámiz. "Hexadimetrine-montmorillonite nanocomposite: characterization and application as a pesticide adsorbent" *Applied Surface Science* **332** (2015) 606-613.
- 12. M. Guzmán., R. Celis., M.C. Hermosin, J. Cornejo. "Formulación de liberación lenta de herbicidas basadas en montmorillonitas modificadas con cationes orgánicos naturales" *Recursos Naturales y Agrobiología* **51** (2015) 97-104.
- 13. R. Pal., K. Vanjara. "Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clay and organoclay". *Separation and Purification Technology*. **24 (**2001) 167-172.
- 14. A. Radian., Y. Mishael. "Characterizing and designing polycation. clay nanocomposites as a basis for imazapyr controlled release formulations". University of Jerusalén, Rehovot, *Environ. Sci. Technol.* **42** (5) (2008) 1511-1516.
- 15. V.M. Cobos., R. Barrientos., C. Chi. "Los plaguicidas y su impacto sobre la fauna silvestre de la península de Yucatán". Departamento de ecología tropical, Campus de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, UADY, *Bioagrociencias* **4** (2) (2011) 4-9.
- 16. E. Pérez., J.A. Alvarado., M.T. Castillo., L.R. González., B.M. Quintanilla. "Efectos reproductivos en agricultores expuestos a plaguicidas en Muna, Yucatán". 79-94, 2012.
- 17.C. Paz. "Aproximación al Plan Chaac. Historia y Economía" Yucatán Historia y *Economía* 1 (1997) 20-25.
- SAGARPA. "Indicadores Estatales Agroeconómicos (Yucatán). Subsecretaria de Fomento a los Agronegocios". 2011.
- M.J. Alvarado., R.L. González., V.M. Cobos. "Plaguicidas agrícolas, efectos indeseables". *Ciencia y Desarrollo. CONACYT* 23 (1997) 51-57.
- 20. SAGAR. "Consumo de plaguicidas en Yucatán. Informe técnico". 2006.
- 21. A.G. Polanco., S. Batllori., J.E. Ortega., G. Mena., J. Marrufo., O. Roney. "ATLAS de riesgos por contaminantes orgánicos persistentes -COP_s- (Pesticidas) y su relación a cánceres en Yucatán, México". Diseño editorial: Judzil Oalma Ortega. 2011.
- 22. T. Ternes. "The occurrence of micopollutants in the aquatic environment: A new challenge for water management" *Water Science and Technology* **55** (12) (2007) 327-332.
- 23. J.A. Ramírez., M. Lacasaña. "Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición". Arch Prev Riesgos Labor. 4 (2) (2001) 67-75.

- 24.G. Tyler. "Ecología y Medio Ambiente". Grupo Editorial Iberoamérica. México, p. 700-719, 1998.
- 25. World Health Organization. WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2000-2002. WHO/PCS 01.4. Geneve. 2002.
- 26. Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS), División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas, Washington: OMS/OPS, 1993.
- 27. Registro Central de Plaguicidas. Lista Oficial de Plaguicidas autorizados 2008-2010. La Habana: RCP-CNT-MINAGRI-MINSAP; p. 393, 2010.
- 28.S.A. Briggs., C.C. Rachel. "Basic guide to pesticides. Their characteristics and hazards". Washington: Taylor & Francis publishers. 1992.
- 29. V. Prieto. "Los plaguicidas. Su comportamiento en el ambiente. Material docente sobre contaminantes químicos ambientales". En: Diplomado de Toxicología ambiental, Microbiología y Química Sanitaria. La Habana: INHEM; 2011
- 30. Registro Central de Plaguicidas. Lista Oficial de Plaguicidas autorizados 2008-2010. La Habana: RCP-CNT-MINAGRI-MINSAP; 393, 2010.
- Organización Mundial de la Salud. División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas. Washington: OMS/OPS; 1993.
- 32. INE (Instituto Nacional de Ecología), S/f. Características físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente. 2012. http://www.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas
- 33.V.S. Rao. "Transgenic Herbicide Resistance in Plants. Boca Raton, Florida: RCC Press. p. 211, 2015
- 34. US EPA. "Risks of Paraquat Use to Federally Threatened California Red-legged Frog (*Rana aurora draytonii*). Pesticide Effects Determination". Environmental Fate and Effects Division, Office of Pesticide Programs, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 2009.

http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P10063I0.txt.

- 35. Base de datos del PAN North América: www.pesticideinfo.org.
- 36.A. Rivero., J.F. Navarro., M.L. Macías., C. Mora., M.L. Rodríguez., J. "Intoxicación por paraquat: presentación de dos casos y revisión de la literatura"; *An. Med. Interna* **18** (4) (2001) 208-210.

- 37.E.Y. Lee., K.Y. Hwang., J.O. Yang., S.Y. Hong. "Predictors of survival after acute paraquat poisoning". *Toxicol Ind Health* **18** (2002) 201-206.
- 38. J. Lin., D.T. Lin-Tan., H. Chen., W. Huang. "Repeated pulse of methylprednisolone and cyclophosphamide with continuous dexamethasone therapy for patients with severe paraquat poisoning". *Crit Care Med* 34 (2006) 368-373.
- 39. A.M. López., C. Rivero., C. Galban., A. Marino., N. Pineiro., E. Ferrer.
 "Intoxicaciones por paraquat y hemoperfusión con carbón activado". *An Med Interna* 19 (2002) 310-312.
- 40. R. Bonavía., V. Sáenz., P. Guitart., C. López., J. Rodón., V. Trilla., J. Antonín.
 "Intoxicación por paraquat: revisión; Clínica Veterinaria de pequeños animales" *Act. Med. Cost.* 11 (3) (1991) 137-158.
- 41.L.L. Smith. "Mechanism of paraquat toxicity in lung and its relevance to treatment". *Hum Toxicol* **6** (1987) 31-36.
- 42.G. Viales. "Intoxicación por paraquat; Medicina Legal de Costa Rica"; *Rev. Medicina Clínica* 31 (2), 2014
- 43.1. Bernal., H. Cabezas., C. Espitia., J. Mojica., J. Quintero. "Análisis próximo de arcillas para cerámica". *Rev. Acad. Colomb. Cienc* **27** (2003) 569-578.
- 44. E. García., M. Suárez. "Las arcillas: Propiedades y usos". [en línea]. ed. 1. Madrid.2002. Disponible en Web:

http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/MarcoNuevo.htm

- 45. M.C. Pico., G.M. López., M.L. Vaiga. "Cristaloquímica de Materiales". Editorial Síntesis. 2007.
- 46. W. Jones. "Catalysis Today". Elsevier Science Publishers B. V. Ansterdam, 1988.
- 47.H.H. Murray. "Applied Clay Mineralogy, Developments in Clay Science". Elsevier B.V., Amsterdam. 2, 2007.
- 48. P.W. Birkeland. "Soils and geomorphology". 3er. Ed. Oxford: Oxford University press. 1999.
- 49.N.C. Brad., R.R. Weil. "The nature and properties of soil". 14th. Ed. Upper Saddle River, USA: Pearson. 2008.
- 50.A. Singer. "Palygorskite and Sepiolite group minerals: in Minerals in Soil Environments", J. B. Dixon and S. B. Weed, eds., Soil Science of America, Madison, 829-872, 1989.

- 51. R. Beltrán. "Diseño Geotécnico y Estructural de una cimentación". México: UNAM. 2009.
- 52. E. De la Torre., M. Cando., A. Guevara. "Desarrollo y caracterización de caolines modificados para aplicaciones industriales". *Revista Politécnica, Quito: EPN* 29 (2010) 8-13.
- 53. D.M. Moore. "X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals".2da. Ed. Oxford University Press, New York, USA. 1997.
- 54. J. Núñez. "Fundamentos de Edafología", Cap. 2, Universidad Estatal a Distancia, San José de Costa Rica, 1981.
- 55.N. Strunz. "Silicates Classification, Mineralogy database". 7th. Ed., 2014 www.webmineral.com
- 56.R. Whitlow. "Fundamentos de mecánica de suelos". Compañía Editorial Continental. 1994.
- 57. P. Liu., J. Guo. "Polyacrylamide grafted attapulgite (PAM-ATP) via surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) for removal of Hg(II) ion and dyes, Colloids and Surfaces": *Physicochemical and Engineering Aspects.* 8 (4) (2006) 282-283.
- 58.C. Serna., G.E. Van Scoyoc., J.L. Ahlrichs. 1977. "Hydroxyl groups and water in palygorskite", *American Mineralogist* **62** (1977) 784-792.
- 59.T.J. Pinnavaia. "Intercalated Clay Catalysts". American Association for the Advancement of Science. Vol. 220: 365-371, 1983.
- 60. W. Huggins., V.D. Marion., R. Haskell. "Properties of palygorskite, an asbestiform mineral": US Bureau of Mines, Report of Investigation 6071, 17, 1962.
- 61.J. Xu., W. Wang., A. Wang. "Effect of squeeze, homogenization and freezing treatments on particle diameter and rheological properties of palygorskite". *Advanced powder Technology* **24** (2014) 968-977.
- 62. J. Baltuille., J. Rivas., J. Vega., J. Zapardiel., C. Marchan. "Inventario Nacional de Arcillas Especiales (Paligorkita/Attapulgita, Sepiolita, Bentonita)", Recursos Minerales. N°3. Instituto Geológico y Minero de España. 2005.
- 63.A.K. Helmy., E.A. Ferreiro., S.G. Bussetti. "The surface energy of palygorskite", *Powder Technol* **171** (2007) 126-131.

- 64. J. Li., L. Yan., H. Li., W. Li., F. Zha., Z. Lei. "Underwater superoleophobic palygorskite coated meshes for efficient oil/water separation" *Journal of Materials Chemistry A.* **3** (2015) 14696-14702.
- 65.W. Yan, Liu D., D. Tan, P. Yuan, M. Chen, "FTIR Spectroscopy Study of the Structure Changes of Palygorskite Under Heating", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **97** (2012) 1052-1057.
- E. Garcia., M. Suárez. "On the chemical composition of sepiolite and palygorskite". Clays and Clay Minerals, 58 (2010) 1-20.
- 67.E. Besoain. "Mineralogía de arcillas de suelos". Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 4: 83-491, 1985.
- 68. K. Cornelius., S. Cornelius. "Manual de mineralogía"; 4: 495 616, 1996
- 69.S.P. Singh., L.Q. May., W.G. Harris. "Metal Interactions with Phosphatic Clay, Sorption and Desorption Behavior". *J. Environ. Qual* **30** (2001) 1961-1968.
- 70. J. Jiang., C. Duanmu., Y. Yang., X. Gu., J. Chen. "Synthesis and characterization of high siliceous ZSM-5 zeolite from acid-treated palygorskite". *Powder Technology* 251 (2014) 9-14.
- 71.W. Seidl., J. Breu. "Single crystal structure refinement of tetramethylammoniumhectorite". *Zeitschrift für Kristallographie* **220** (2005) 169-176.
- 72. P.C. LeBaron., Z. Wang., T.J. Pinnavaia. "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview". *Applied Clay Science* **15** (1999) 11-29.
- 73.M.C. Hermosín., J. Cornejo. "Removing 2,4-D from water by organoclays". *Chemosphere* **24** (1992)1493-1504.
- 74.B. Gámiz., R. Celis., M.C. Hermosín., J. Cornejo. "Organoclays as soil amendments to increase the efficacy and reduce the environmental impact of the herbicide fluometuron in agricultural soils". *J. Agric. Food Chem* **58** (2010) 7893-7901.
- 75. H. Davis., J. Morgan., M. Yarmush. "Polybrene increases retrovirus gene transfer efficiency by enhancing receptor-independent virus adsorption on the target cell membranes". Biophysical Chemistry 97 (2002) 159-172.
- 76. J. Zhou., J. Liu., C.J. Cheng., T.R. Patel., C.E. Weller., J.M. Piepmeier., Z. Jiang.,
 W.M. Saltzman. "Biodegradable poly (amine-co-ester) terpolymers for targeted gene delivery". *Nat. Mater* **11** (2012) 82-90.

- 77. J. Cornejo. "Contaminación Medioambiental: plaguicidas, metales pesados y técnicas de remediación con arcillas y organoarcillas" Sevilla. 4: 117-121. 2007.
- 78. R. Celis., M.C. Hermosín. "Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations". *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 180-186.
- 79.C. Crittenden., R. Trussell., D. Hand., K. Howe., G. Tchobanoglous, "Water Treatment: Principles and design", Wiley, 2: 1246-1248, 1266-1279, 2005.
- 80. D. Figueroa., A. Moreno., A. Hormaza, "Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz" Revista Ingenierías Universidad de Medellín, **14**, (26), (2015), 9-18
- 81.C. Crittenden., R. Trussell., D. Hand., K. Howe., G. Tchobanoglous, "Water Treatment: Principles and design", Wiley, 2: 1246-1248, 1266-1279, 2005.
- 82.R.E. Treybal. "Operaciones de Transferencia de Masa", McGrawHill, Universidad de Rhode Island, 1988.
- 83.C.J. Geankopolis, "Procesos de Transporte y operaciones unitarias", CECSA, Tercera Edición, Univesity of Minnesota, 2005.
- 84. E. Eren., B. Afsin "Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surface", *Dyes and pigments* **73** (2007) 162-167.
- 85.C.C. Assis., S. Albeniz., S.A. Korili. "Removal of dyes from wastewater by adsorption on pillared clays", *Chemical Engineering Journal* **168** (2011) 1032-1040.
- 86.A. Gurses, C. Dogar, M. Yalcin, M. Acikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca, "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay", *Journal of Hazardous Material* **131** (2006) 217-228.
- 87.M. Sánchez, M. Suárez, R. García, L. Alianelli, R. Felici, P. Martinetto, E. Dooryhée, C. Reyes-Valerio, B. Doyle, F. Borgatti, A. Giglia, N. Mahne, M. Pedio, S. Nannarone, "Mg K-Edges Xanes of Sepiolite and Palygorskite", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 238 (2005) 55-60.
- 88.E. Galan, "Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays", *Clay Minerals* **31** (1996) 443-453.
- 89.W.F. Jaynes., S. Boyd. "Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethlyammonium-Exchanged Clays" Soil Science Society of America Journal 55 (1): 43-48, 2006.

- 90. E. Danguillecourt., N. D. Mohallem., M. Huertemendia., E. Pérez., Y. Mosqueda,
 "La paligorskita de Pontezuela como nanoreactor para obtener materiales carbonáceos tipo grafeno/arcilla" DENIC, Ciencias Quimicas, 1 (47) (2016) 45-51.
- 91.N. Frini, E. Srasra, "Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions", *Desalination* 250 (2010) 26-34.
- 92. D. Borden., R. F. Giese. "Baseline studies of the clay minerals society source clays: cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method" *Clays and Clay Minerals*, **49**. (5) (2001) 444-445.
- 93.H. Chen., J. Zhao., A. Zhong, "Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue" *Chemical Engineering Journal*, **174**, (1) (2011) 143-150
- 94. M. Radojevic., V. Bashkin. "Practical environmental analysis". Ed. 2. Royal Society of Chemistry, 2006.
- 95.H. Cheng; J. Yang; R. L. Frost; Z. Wu, Infrared transmission and emission spectroscopic study of selected Chinese palygorskites, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **83** (2011) 518-524.
- 96.S. Jianshe, Y. Xujie, H. Qiaofeng, W. Xin, L. Lude, "Polyurethane Grafted Attapulgite as Novel Fillers for Nylon 6 Nanocomposites", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater* **26** (2011) 615-619.
- 97.K. Magalhāes, M. Ferreira, M. Chaves, M. Rodrigues, M. Cordeiro, J. Antevelli, E. Da Silva, "Effects of Acid Treatment on the Clay Palygorskite: XRD, Surface Area, Morphological and Chemical Composition", *Materials Research* **17** (2014) 3-8.
- 98.J. Wang, D., Chen, "Mechanical Properties of Natural Ruber Nanocomposites Filled with Thermally Treated Attapulgite", *Journal of Nanomaterials*, **5**, (2013), 1-11.
- 99. K. L. Milliken; B. Sakharov; D. McCarty; V. A. Drits. "New insight into structural and compositional variability in some ancient excess-Cadolomite" *Canadian Mineralogist* **43** (2005) 1255-1290.
- 100. S. Kinugasa., K. Tanabe., T. Tamura. "Spectre Database for Organic Compounds SDBS". National Institute of Advance Indsustrie Science and Technology, date of Access (SBDS No.: 10513) SDBS Web: http://sdbs.db.aist.go.jp

- 101. F. Maldonado. "Estudio comparativo de adsorción de paraquat en diferentes agentes adsorbentes como carbón activado y aluminosilicatos de origen natural", Tesis de Doctorado, Universidad San Francisco de Quito de Ciencias de Ingeniería, 2015.
- 102. A.L. Nieto. "Adsorción del colorante amarillo básico 13 en una arcilla tipo montmorillonita" Tesis de Maestría, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2010.
- 103. C.D., Metcalfe., P. Beddows., G. Gold., T.L. Metcalfe., H. Li., H. Lavieren.
 "Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico". *Environmental Pollution* **159** (2011) 991-997
- 104. V. Cobos., R. Barrientos., J. Navarro., J. Rendon. "Plaguicidas organoclorados: contaminantes persistentes en cenotes de Yucatán" *Bioagrociencias* 7 (1) (2014) 24-27
- 105. N. Pérez. "Participación del genotipo y la actividad enzimática de la PON1 en la susceptibilidad al daño genético espermático y alteración en la calidad de semen en trabajadores agrícolas expuestos a plaguicidas organofosforados. Tesis Doctoral. Sección Externa de Toxicología, CINVESTAV-IPN, México 2008.
- 106. E. Montezuma., H. Zamarripa., E. Leyva. "Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat". *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **19** (2003) 117-125.

ANEXOS

Nombre	Numero CAS	Тіро	Fan	nilia	Ingrediente activ	vo		MoA	Frecuenci	a de uso
Carbofuran	1563-66-2	Insecticida	Carbamato		Carbofuran		Inhibidores de Acetilcolinesterasa		Media 52%	
Metomil	16752-77-5	Insecticida	Carbamato		Metomil		Inhibidores de	Acetilcolinesterasa Alt		72%
Oxamil	23135-22-0	Insecticida	Carbamato		Oxamil		Ataca los procesos metabólicos		Baja 19%	
Diazinon	333-41-5	Insecticida	Organof	osforado	Diazinon		Ataca el si	stema nervioso	Media	52%
Metamidofos	10265-92-6	Insecticida	Organof	osforado	Metamidofos		Moduladores d	e canales de sodio	Media	50%
Malation	121-75-5	Insecticida	Organof	osforado	Malation		Ataca los proc	cesos metabólicos	Bajo 2	27%
Endosulfan	115-29-7	Insecticida	Organo	oclorado	Endosulfan		Ataca el si	stema nervioso	Alta 8	33%
Imidacloprid	138261-41-3	Insecticida	Neonicotinoide		Imidacloprid		Activadores de canales de plomo		Media 76%	
Abamectina	65195-55-3	Insecticida	Averm	ectinas	Abamectina		Ataca el si	stema nervioso	nervioso Baja 20%	
Paraquat	4685-14-7	Herbicida	Violó	geno	Paraquat		Ataca los proc	cesos metabólicos Alta 92%		92%
Glifosato	1071-83-6	Herbicida	Aminofo	osfonato	Glifosato		Moduladores d	de canales de sodio Baja 18		18%
Nombre	Per	rsistencia		DL50	Log Kow	S	olubilidad	Toxicidad		Costo
Carbofuran	2 a 4 sem Ligeramente persistente		7.8 mg/kg	1.80		0.32 g/L	lb Altamente toxico		\$110.00	
Metomil	4 a 27 sem Poco persistente		34 mg/kg	-0.1		5.8 g/L	II Moderadamente toxico		\$68.00	
Oxamil	4 sem Ligeramente persistente		3.1 mg/kg	-0.5		280 g/L	la Extremadamente toxico		\$316.00	
Diazinon	4 a 27 sem Poco persistente		3.6 mg/kg	3.69		0.06 g/L	III Ligeramente toxico		\$127.00	
Metamidofos	4 a 27 sem Poco persistente		30 mg/kg	-0.8		200 g/L	Ib Altamente toxico		\$145.00	
Malation	4 sem Ligeramente persistente		193 mg/kg	2.75		0.145 g/L	III Ligeramente toxico		\$153.00	
Endosulfan	4 a 27 sem Poco persistente		38 mg/kg	4.7	(0.0003 g/L	Il Moderadamente toxico		\$204.00	
Imidacloprid	27 a 52 sem Moderadamente persistente		450 mg/kg	0.6		0.61 g/L	III Ligeramente toxico		\$265.00	
Abamectina	4 a 27 sem Poco persistente		10 mg/kg	4		0.005 g/L	II Moderadamente toxico		\$211.00	
Paraquat	3 a 20 años Altamente persistente		5 mg/kg	2.4		700 g/L	Ib Altamente toxico		\$85.00	
Glifosato	4 sem Ligeramente persistente		12.2 mg/kg	-3.2		12 g/L	III Ligeramente toxico		\$107.00	

Anexo I. Clasificación de los pesticidas más utilizados en el estado de Yucatán ^[103-105].

Numero CAS: Identificación numérica única para productos químicos,	Persistencia: Capacidad de una sustancia de permanecer en un sustrato después de actuar		
polímeros, biológicos, etc.			
Tipo: Clasificación que se da dependiendo de sus características principales	T _{1/2} : Se utiliza para evaluar la persistencia de un pesticida en el medio ambiente		
Familia: Clasificación de acuerdo a su estructura química	Log Kow: Concentración de cada compuesto entre el octanol-agua indicando la hidrofobicidad		
Ingrediente activo: Es el componente de la fórmula responsable del efecto	Solubilidad: Cantidad de soluto por volumen en la fase acuosa		
deseado			
MoA: Modo de acción en el que actúan los pesticidas contra las plagas y	Toxicidad: Capacidad de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones		
enfermedades			
Frecuencia de uso: Se refiere a la frecuencia con la que son utilizados los	Costo: Cantidad o precio monetario en el que se venden o distribuyen los productos		
producto			

Anexo II. Comparación de los pesticidas más usados en el estado de Yucatán

- 1- Carbofuran
- **Pesticidas**
- 2- Metomil 5-Metamidofos
- 7- Endosulfam
- 10-Paraquat

4- Diazinon

- 8- Imidacloprid
- 11-Glifosato
- 3- Oxamil
 - Malation 6-
 - 9-Abamectina



Figura 43. Frecuencia de uso (%) de los pesticidas más empleados en el estado de Yucatán



Figura 45. DL₅₀ (mg/kg) de los pesticidas más empleados en el estado de Yucatán



Figura 44. Persistencia (semanas) de los pesticidas más empleados en el estado de Yucatán



de Yucatán

Anexo III.

|--|

Grupo	Mineral	Fórmula
	Antigorita	(Mg,Fe ²⁺) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Cristolito	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Caolinita-serpentina	Lizardita	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Amesita	Mg₂Al(SiAl)O₅(OH)₄
	Dickita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Pirofilita-talco	Talco	Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂
	Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Moscovita	KAI ₂ (Si ₃ AI)O ₁₀ (OH,F) ₂
	Flogopita	KMg₃Si₃AlO₁₀(F,OH)₂
Micas	Biotita	K(Mg,Fe ²⁺)(Al,Fe ³⁺)Si ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂
	Lepidolita	K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂
	Margarita	CaAl ₂ (Al ₂ Si ₂)O ₁₀ (OH) ₂
	Zinnwaldita	KLiFe ²⁺ AI(AISi ₃)O ₁₀ (F,OH) ₂
	Chamosita	(Fe²+,Mg,Fe³+)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH,O)₀
Cloritas	Clinocloro	(Mg,Fe²+)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH) ₈
	Ortochamosita	(Fe²+,Mg,Fe³+)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH,O)₀
	Pennantita	Mn²+₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)ଃ
	Aliettita	Mineral arcilloso
	Montmorillonita	(Na,Ca) _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
Esmectitas	Nontronita	Na _{0.3} Fe ³⁺ 2(Si,Al)4O10(OH)2.nH2O
	Saponita	(Ca/2,Na) _{0.3} (Mg,Fe ²⁺) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O
	Sauconita	Na _{0.3} Zn ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O
	Estevencita	(Ca/2) _{0.3} Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Vermiculita	Mineral con formula general	(Mg,Fe ²⁺ ,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O
Sepiolita	Sepiolita	Mg₄Si ₆ O ₁₅ (OH)₂.6H₂O
	Paligorskita	(Mg,Al)₂Si₄O ₁₀ (OH).4H₂O
	Astrofilita	(K,Na)₃(Fe²+,Mn)ァTi₂Si₅O₂₄(O,OH)ァ
	Cesio-kupletskita	(Cs,K,Na) ₃ (Mn,Fe ²⁺) ₇ (Ti,Nb) ₂ Si ₈ O ₂₄ (O,OH,F) ₇
	Hidroastrofilita	(H₃O,K,Ca)₃(Fe²+,Mn)₅₋₀Ti₂SiଃO₂₄(O,OH)₃₁
Astrofilita	Kupletskita	(K,Na)₃(Mn,Fe²+)ァ(Ti,Nb)₂Si₀O₂₄(O,OH)ァ
	Magnesioastrofilita	(Na,K)₄Mg₂(Fe²+,Fe³+,Mn)₅Ti₂Si ₈ O₂₄(O,OH,F)
		7
	Niobiofilita	(K,Na)₃(Fe²+,Mn)₀(Nb,Ti)₂Siଃ(O,OH,F)ァ
	Zircofilita	(K,Na,Ca) ₃ (Mn,Fe ²⁺) ₇ (Zr,Nb) ₂ Si ₈ O ₂₇ (O,OH) ₇
	Fluoropofilita	KCa ₄ Si ₈ O ₂₀ (F,OH).8H ₂ O
Apofilitas	Hidroxiapofilita	KCa₄Si ₈ O₂₀(OH,F).8H₂O
	Natroapofilita	NaCa4Si8O20F.8H2O
	Crisocola	(Cu ²⁺ ,Al) ₂ H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ .nH ₂ O
	Prehnita	(Cu²+,Al)₂H₂Si₂O₅(OH)₄.nH₂O

Anexo IV. Longitud de onda de máxima absorbancia UV-visible del paraquat

La longitud de onda de máxima de absorbancia UV-visible del paraquat se determinó con una solución de baja concentración del herbicida en agua destilada (0.2 mg/ml) para no saturar el instrumento.

La figura 47 presenta el barrido de longitudes de onda de 400 a 200 nm; la longitud de onda óptima para la detección del paraquat es 258 nm, este valor coincide con lo reportado en la literatura ^[106]; a esta longitud de onda el herbicida tiene una señal muy fuerte que corresponde a la transición de electrones del anillo piridínico ^[106]. Y será utilizada para medir la concentración residual de paraquat en las soluciones usadas para determinar la capacidad de adsorción de este herbicida por las diferentes arcillas.



Figura 47. Longitud de onda de máxima de absorbancia UV- visible del paraquat.
Anexo V. Curva de calibración del paraquat

La curva de calibración del paraquat (figura 48) se construyó a base de una serie de diluciones con concentraciones de 0.01, 0.015, 0.02, 0.025 y 0.03 mg/ml que no causan ruido o saturación del instrumento cuando se usa la longitud de onda máxima de absorbancia del paraquat (258 nm); se midió la intensidad de la absorbancia de cada una de estas diluciones en el espectrofotómetro UV-visible, se graficó esta intensidad *vs* la concentración de la dilución y se aplicó una regresión lineal a los datos experimentales. La ecuación de esta línea recta se usó para calcular la concentración de paraquat presente en una solución de este herbicida que ha estado en contacto con alguna de las arcillas.



Figura 48. Curva de calibración del paraquat a 258 nm.