



S.E.P.

S.N.E.S.T.

T.N.M.

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“REMOCIÓN DE ATRAZINA CON UNA ZEOLITA TIPO
CLINOPTILOLITA MODIFICA CON HDTMA”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

HELEN PAOLA TOLEDO JALDIN

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA

CO-DIRECTORA

DRA. EDITH ERIELIA GUTIÉRREZ SEGURA

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Metepec, Méx., 19 Noviembre 2015

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPT-395-1402/2015


DRA. YESICA I. SAAVEDRA BENÍTEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"REMOCIÓN DE ATRAZINA CON UNA ZEOLITA NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA MODIFICADA CON HDTMA"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C. HELEN PAOLA TOLDEO JALDÍN**, con número de control 1428M0008 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.


ATENTAMENTE



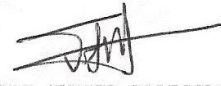
DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
DIRECTORA DE TESIS




DRA. EDITH ERELIA GUTIÉRREZ SEGURA
CO-DIRECTORA DE TESIS



DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
REVISORA



DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
REVISOR



DRA. ARACELI AMAYA CHÁVEZ
REVISORA



SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Toluca

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Metepec, Méx., 25/Noviembre/2015

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1538/2015

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. HELEN PAOLA TOLEDO JALDÍN.
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS,
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "REMOCIÓN DE ATRAZINA CON UNA ZEOLITA NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA MODIFICADA CON HDTMA", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E



DRA. YESICA IMELDA SAAVEDRA BENÍTEZ
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO PÚBLICA
E INVESTIGACIÓN
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

YISB/MICM



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7206,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx





DEDICATORIA

A **Dios** por haberme dado la oportunidad de vivir esta hermosa experiencia de estudiar en México, por cada uno de los momentos buenos que viví en este hermoso país y las maravillosas personas que puso en mi camino.

A mis padres a quienes amo profundamente, quienes me han enseñado a perseguir mis sueños y han estado conmigo apoyándome en el camino.

A mi hermosa familia porque cada uno de ellos es una bendición en mi vida, en especial a mi hermana Marieth quien me ayudó a alcanzar mis metas aun a costa de muchos sacrificios.

A Alien y Jeny quienes fueron un apoyo emocional al inicio de esta aventura. A Ali por ser mi amiga, brindarme su sonrisa en los buenos momentos y su apoyo incondicional en los difíciles, por sus enseñanzas y por convertirse en parte de mi familia.

A Alonso por ser mi amigo y confidente con quien compartí momentos y experiencias que siempre recordaré

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. María del Carmen Díaz Nava y a la Dra. Edith E. Gutiérrez por toda su dedicación, tiempo, enseñanzas, consejos y sobre todo su apoyo no solo a nivel académico sino también en cada una de los retos que se presentaron durante la realización de mis estudios de maestría en México. Ambas son para mí una inspiración y un modelo a seguir, para ambas la mayor de mis admiraciones.

A la Ing. Isabel Camacho por apoyarme en todo momento y siempre hacerlo con la mejor disponibilidad.

Al **Instituto Tecnológico de Toluca** por la oportunidad de formar parte de su institución como la primera extranjera en el área de posgrado y por las facilidades brindadas en la realización de este proyecto.

Al **proyecto de cátedras** No 3056 financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Al **CONACYT** por la beca de manutención No. 331176 y por la oportunidad que me brindó de participar en el programa Researcher School en la Universidad de Manchester en el Reino Unido.

Al **COMECYT** por la beca de titulación con folio 15BTIIM0006 como un estímulo que me permitió lograr mis objetivos académicos buscando favorecer a la sociedad mexiquense y mi desarrollo personal como profesionista.

A mis revisores: Dra. Claudia Rosario Muro Urista por sus acertadas observaciones en cada uno de mis seminarios, Dra. Araceli Amaya por orientarme con su amplia experiencia en el área de los plaguicidas y finalmente al Dr. F. Javier Illescas Martínez por su tiempo, disposición y colaboración, en todo momento.

RESUMEN

La contaminación del agua es un problema a nivel mundial y una de las tantas causas de este impacto negativo es el uso excesivo de los *plaguicidas*. Los plaguicidas se han hecho imprescindibles en muchas de las actividades como la agricultura pero su aplicación mal controlada y excesiva se ha traducido en un problema de contaminación severo que amenaza a los ecosistemas y a la salud de las personas que conlleva a la búsqueda de alternativas para tratar o mitigar este impacto en el agua. Herbicidas como la atrazina se comercializan en muchos países del mundo sin ningún tipo de restricción. En México, es utilizada en una amplia gama de cultivos, entre ellos, el maíz.

En la búsqueda de procesos económicos con el menor impacto ambiental posible, este proyecto plantea la remoción de atrazina mediante el método de adsorción utilizando dos materiales zeolíticos y una arcilla sometidos a un proceso de modificación empleando un surfactante catiónico.

Las condiciones experimentales de la modificación de los materiales alteran su capacidad de remoción de atrazina cuando la concentración de las soluciones del surfactante son mayores o menores a su concentración micelar crítica (CMC). En las zeolitas, una cantidad mayor de surfactante dio como resultado una menor remoción de la atrazina, mientras que en la arcilla utilizada en este trabajo se presenta el fenómeno inverso. Las capacidades de remoción de los materiales sin modificar se incrementan de 0.012, 0.015 y 0.092 hasta 0.384, 0.562 y 8.313 mg/g para las zeolitas de Chihuahua, Oaxaca y la arcilla bentonita, respectivamente.

La aplicación del modelo de adsorción/partición señaló que en todos los sistemas estudiados se presentó en mayor proporción el proceso de partición.

Las pruebas de desorción y regeneración de la arcilla modificada indicaron que el procedimiento es eficiente para que el material pueda ser utilizado nuevamente en la remoción de atrazina. Se observó que en cada ciclo las propiedades de adsorción disminuyeron y que en cada ciclo se perdió una cantidad considerable de material.

ABSTRACT

Water pollution is a global problem and one of the many causes of this negative impact is the excessive use of pesticides. Pesticides have become indispensable in many activities such as agriculture. Its poorly controlled application and excessive use has resulted in a severe pollution problem that threatens ecosystems and people's health. It causes severe pollution problems that lead to look for different alternatives to treat or to mitigate its impact on water.

Herbicides like Atrazine are marketed in many countries worldwide without any restriction. In Mexico it is used in a wide range of crops including corn.

Pursuing economic processes with minimal environmental impact, this project involves the removal of Atrazine by the adsorption method using two zeolite materials and a clay modified with a cationic surfactant.

The modification of the experimental conditions alter its capacity to remove Atrazine when the concentration of surfactant solutions are higher or lower than its critical micelle concentration (CMC). In zeolites, it was found that the greater amount of surfactant the lower the removal of Atrazine, while in clay occurs the reverse phenomenon. All removal capacity were improve after the modification from 0.012, 0.015 and 0.092 to 0.384, 0.562 and 8.313 (mg/g) for zeolites from Chihuahua, Oaxaca and the bentonite, respectively.

After applying the model of adsorption/partition, it was clear that the partitioning process appeared in all studied systems in greater proportion.

Tests of desorption and regeneration of modified clay indicated that the procedure was efficient and the material can be used again for the removal of Atrazine. It was obtained that after each cycle the adsorption properties decreased and in each cycle a substantial amount of material was lost.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1. Plaguicidas y herbicidas	3
1.1.1 Herbicidas triazínicos	5
1.1.2. Atrazina y sus características	6
1.1.3. Atrazina y su toxicidad	7
1.2. Adsorción.....	12
1.2.1. Cinética de adsorción	14
1.2.2. Isotermas de adsorción.....	15
1.3. Modelos matemáticos	16
1.3.1. Modelos cinéticos de adsorción.....	16
1.3.2. Modelos de isoterma de adsorción	18
1.4. Desorción.....	22
1.5. Regeneración de materiales adsorbentes	23
1.6. Materiales adsorbentes.....	23
1.7. Zeolitas	24
1.7.1. Características, propiedades y usos de las zeolitas	24
1.7.2. Clinoptilolita	26
1.8. Arcillas	28
1.8.1. Características, propiedades y usos de las arcillas	28
1.8.2. Bentonitas.....	30
1.9. Acondicionamiento de materiales adsorbentes	32
1.9.1. Zeolitas y arcillas modificadas	35
1.10. Materiales adsorbentes para la remoción de atrazina	37
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
2.1. Materiales	41

2.2.	Molienda y tamizado	41
2.3.	Homoionización de las zeolitas.....	41
2.4.	Modificación de los materiales con HDTMA	42
2.5.	Caracterización de los materiales	44
2.5.1.	Espectroscopia FTIR	44
2.5.2.	Microscopía Electrónica de Barrido	44
2.5.3.	Difracción de rayos X.....	44
2.6.	Cuantificación de atrazina.....	45
2.7.	Adsorción de atrazina	45
2.7.1.	Evaluación de las cinéticas de adsorción	45
2.7.2.	Evaluación de las isothermas de adsorción.....	46
2.8.	Cinética de adsorción de atrazina comercial	46
2.9.	Regeneración del material	47
2.9.1.	Saturación del material AM1 _{TQA}	47
2.9.2.	Evaluación de la cinética de desorción	47
2.9.3.	Cinética de desorción de atrazina.....	48
2.9.4.	Regeneración del material	48
2.9.5.	Ciclos de adsorción/regeneración.....	48
3.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
3.1.	Molienda y tamizado	49
3.2.	Modificación de los materiales con HDTMA	51
3.3.	Caracterización de los materiales	55
3.3.1.	Espectroscopia IR.....	55
3.3.2.	Microscopia Electrónica de Barrido	56
3.3.3.	Difracción de rayos X.....	60
3.4.	Cuantificación de atrazina.....	60
3.4.	Adsorción de atrazina	63
3.4.1.	Evaluación de las cinéticas de adsorción	63
3.4.2.	Evaluación de las isothermas de adsorción.....	88

3.5. Evaluación de la cinética de adsorción de atrazina comercial	101
3.6. Desorción y regeneración	104
3.6.1. Saturación del material AM1 _{TQA}	104
3.6.2. Desorción de atrazina de AM1 _{TQA}	105
3.6.3. Cinética de desorción de atrazina.....	106
3.6.4. Ciclos de adsorción/regeneración.....	108
3.7. Mecanismo de adsorción de atrazina	109
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	112
FUENTES CONSULTADAS	114
ANEXO 1.....	133
ANEXO 2.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Estructura química de las triazinas	5
Figura 1.2.	Estructura química de la atrazina	6
Figura 1.3.	Trabajos publicados sobre adsorción	13
Figura 1.4.	Procesos de difusión en materiales porosos	15
Figura 1.5.	Clasificación de las isotermas según la IUPAC	16
Figura 1.6.	Unidad básica de las zeolitas	25
Figura 1.7.	Arreglo estructural de la clinoptilolita	27
Figura 1.8.	Estructura de una lámina de arcilla	29
Figura 1.9.	Estructura de la montmorillonita	31
Figura 1.10.	Estructura del Bromo hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br)	33
Figura 1.11.	Forma general de la isoterma de adsorción	34
Figura 2.1.	Metodología experimental	40
Figura 2.2.	Material zeolítico en reflujo	42
Figura 2.3.	Modificación de los materiales con HDTMA-Br	43
Figura 3.1.	Zeolita Z _{CHI} antes a) y después b) de la molienda y tamizado	49
Figura 3.2.	Zeolita Z _{OXA} antes a) y después b) de la molienda y tamizado	50
Figura 3.3.	Arcilla A _{TQA} antes a) y después b) de la molienda y tamizado	50

Figura 3.4.	a) Solución de la primera modificación; b) Formación de bicapa en la zeolita; c) Formación de semidoblecapa en la zeolita; d) modificación con formación de micelas en la zeolita; e) formación de semidoblecapa en la arcilla y f) modificación con formación de micelas en la arcilla	52
Figura 3.5.	a) Solución de la segunda modificación; b) Formación de monocapa en la zeolita; c) Formación de semicapa en la zeolita; d) formación de semicapa en la arcilla	53
Figura 3.6.	Espectros FTIR de HDTMA-Br, zeolitas y arcilla naturales y modificadas	55
Figura 3.7.	Micrografía del material a) Na-Z _{CHI} y b) ZM _{2CHI}	57
Figura 3.8.	Micrografía del material a) Na-Zoxa y b) ZM _{2OXA}	57
Figura 3.9.	Micrografía de material a) A _{TQA} y b) AM _{1TQA}	58
Figura 3.10.	Espectros UV-VIS de absorción para diferentes concentraciones a) atrazina grado analítico b) atrazina comercial	61
Figura 3.11.	Curva de calibración para las soluciones de a) atrazina grado analítico y b) atrazina comercial	62
Figura 3.12.	Cinética adsorción de atrazina con zeolita de Chihuahua	65
Figura 3.13.	Modelos cinéticos de los sistemas de atrazina con a) ZM _{1CHI} b) ZM _{2CHI}	66
Figura 3.14.	Gráfica del modelo de difusión intrapartícula para a) ZM _{1CHI} y b) ZM _{2CHI} de la remoción de atrazina	68

Figura 3.15. Gráfica para análisis del modelo de Boyd para a) ZM1 _{CHI} b) ZM2 _{CHI}	69
Figura 3.16. Cinética de adsorción de atrazina con zeolita de Oaxaca	73
Figura 3.17. Modelos cinéticos de los sistemas de atrazina con a) ZM1 _{OXA} b) ZM2 _{OXA}	74
Figura 3.18. Gráfica del modelo de difusión intrapartícula a) ZM1 _{OXA} b) ZM2 _{OXA}	76
Figura 3.19. Gráfica para análisis del modelo de Boyd a) ZM1 _{OXA} b) ZM2 _{OXA}	77
Figura 3.20. Cinética de adsorción de atrazina con arcilla bentonita	81
Figura 3.21. Modelos cinéticos de los sistemas atrazina con a) AM1 _{TQA} b) AM2 _{TQA}	83
Figura 3.22. Gráfica del modelo de difusión intrapartícula a) AM1 _{TQA} b) AM2 _{TQA}	85
Figura 3.23. Gráfica para análisis del modelo de Boyd a) AM1 _{TQA} b) AM2 _{TQA}	87
Figura 3.24. Isotherma de adsorción de atrazina para el material ZM2 _{CHI}	89
Figura 3.25. Modelos isotérmicos del sistema atrazina con ZM2 _{CHI}	90
Figura 3.26. Gráfica del modelo adsorción partición ZM2 _{CHI}	92
Figura 3.27. Isotherma de adsorción de atrazina para el material ZM2 _{OXA}	94
Figura 3.28. Modelos isotérmicos del sistema atrazina con ZM2 _{OXA}	94

Figura 3.29. Gráfica del modelo adsorción partición ZM2 _{OXA}	96
Figura 3.30. Isotherma de adsorción de atrazina para el material AM1 _{TQA}	98
Figura 3.31. Modelos isotérmicos del sistema atrazina con AM1 _{TQA}	98
Figura 3.32. Gráfica del modelo adsorción partición AM1 _{TQA}	100
Figura 3.33. Gráfica de cinéticas de adsorción de atrazina grado analítico y comercial	103
Figura 3.34. Modelos cinéticos de los sistemas atrazina comercial con AM1 _{TQA}	103
Figura 3.35. Cinéticas de desorción de atrazina con agua y solución de etanol	108
Figura 3.35. Molécula de atrazina y el mecanismo de partición	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Concentraciones de atrazina encontradas en cuerpos de agua	11
Tabla 1.2	Estudios de remoción de contaminantes con zeolitas y arcillas modificadas	36
Tabla 1.3	Estudios de remoción de atrazina con diversos materiales y condiciones	39
Tabla 3.1	Cantidad de surfactante retenido en los materiales	54
Tabla 3.2	Composición elemental EDS de zeolitas y arcilla	59
Tabla 3.3	Datos de la cinética de adsorción para el material Na-Z _{CHI}	63
Tabla 3.4	Datos de la cinética de adsorción para el material ZM1 _{CHI}	64
Tabla 3.5	Datos de la cinética de adsorción para el material ZM2 _{CHI}	64
Tabla 3.6	Resumen de parámetros para modelos cinéticos de ZM1 _{CHI} y ZM2 _{CHI}	67
Tabla 3.7	Constantes del modelo de difusión intrapartícula y transferencia de masa para ZM1 _{CHI} y ZM2 _{CHI}	70
Tabla 3.8	Datos de la cinética de adsorción para el material Na-Z _{OXA}	71
Tabla 3.9	Datos de la cinética de adsorción para el material ZM1 _{OXA}	71
Tabla 3.10	Datos de la cinética de adsorción para el material ZM2 _{OXA}	72

Tabla 3.11 Resumen de parámetros para modelos cinéticos de ZM1 _{OXA} y ZM2 _{OXA}	75
Tabla 3.12 Constantes de modelo de difusión intrapartícula y transferencia de masa para ZM1 _{OXA} y ZM2 _{OXA}	78
Tabla 3.13 Datos de la cinética de adsorción para el material A _{TQA}	79
Tabla 3.14 Datos de la cinética de adsorción para el material AM1 _{TQA}	79
Tabla 3.15 Datos de la cinética de adsorción para el material AM2 _{TQA}	80
Tabla 3.16 Tiempos de equilibrio y capacidad de adsorción en el equilibrio para los materiales modificados	82
Tabla 3.17 Resumen de parámetros para modelos cinéticos de AM1 _{TQA} y AM2 _{TQA}	84
Tabla 3.18 Constantes del modelo de difusión intrapartícula y transferencia de masa para AM1 _{TQA} y AM2 _{TQA}	88
Tabla 3.19 Datos de la isoterma de adsorción para el material ZM2 _{CHI}	89
Tabla 3.20 Resumen de parámetros para modelos isotérmicos de ZM2 _{CHI}	90
Tabla 3.21 Ecuaciones de adsorción Q _A y partición Q _P para ZM2 _{CHI}	91
Tabla 3.22 Datos de la isoterma de adsorción para el material ZM2 _{OXA}	93
Tabla 3.23 Resumen de parámetros para modelos isotérmicos de ZM2 _{OXA}	95
Tabla 3.24 Ecuaciones de adsorción Q _A y partición Q _P para ZM2 _{OXA}	95
Tabla 3.25 Datos de la isoterma de adsorción para el material AM1 _{TQA}	97
Tabla 3.26 Resumen de parámetros para modelos isotérmicos de AM1 _{TQA}	99

Tabla 3.27 Ecuaciones de adsorción Q_A y partición Q_P para $AM1_{TQA}$	99
Tabla 3.28 Datos de la cinética de adsorción de atrazina comercial	102
Tabla 3.29 Resumen de parámetros para modelos cinéticos	104
Tabla 3.30 Cantidad de atrazina desorbida de $AM1_{TQA}$ a diferentes valores de pH	105
Tabla 3.31 Cantidad de atrazina desorbida de $AM1_{TQA}$ utilizando soluciones de etanol	106
Tabla 3.32 Datos de la cinética de desorción de atrazina con agua	107
Tabla 3.33 Datos de la cinética de desorción de atrazina con etanol 25% (v/v)	107
Tabla 3.34 Cantidades de atrazina adsorbida y desorbida por $AM1_{TQA}$ a lo largo de tres ciclos de adsorción/regeneración	108

INTRODUCCIÓN

El agua es un elemento esencial e indispensable para la supervivencia de la vida en el planeta. En los últimos años la disminución de la cantidad de agua, apta para consumo humano, se ha hecho más evidente que nunca, a consecuencia, no solo, de la explosión demográfica, que demanda un consumo mayor de agua dulce, sino también, porque la satisfacción de otras necesidades, como la alimentación, ha generado un alto índice de contaminación.

El conjunto de actividades destinadas a la obtención de productos para la alimentación del ser humano y del ganado utilizan cantidades indiscriminadas de plaguicidas y fertilizantes sintéticos que se introducen al ambiente como sustancias tóxicas y contaminantes.

De acuerdo a datos reportados, en México, el 76,6% del consumo de agua se presenta en el área agrícola (CONAGUA, 2015), gran parte de ella regresa al ambiente como aguas residual. Con frecuencia las aguas residuales agrícolas no reciben tratamiento alguno, por lo que el aporte de contaminantes a cuerpos receptores y la filtración de estas con alto contenido de plaguicidas a los acuíferos durante sus procesos de recarga, es alarmante.

Plaguicidas, como la atrazina, generan polémicas relacionadas con su aplicación, límites permisibles y consecuencias nocivas tanto para el ambiente como para los seres vivos. No obstante, su producción y aplicación es constante en México así como en varios países de Latinoamérica (Hansen *et al.*, 2013).

Es por ello que la comunidad científica se encuentra en constante búsqueda de procesos de tratamiento cuyo costo de operación sea bajo y tengan alta eficiencia, que permitan mitigar los problemas de contaminación relacionados con plaguicidas, como la atrazina. El método de adsorción se destaca por cumplir estas condiciones, además de ser ampliamente utilizado en plantas de tratamiento a nivel industrial. Este método

frecuentemente emplea materiales como el carbón activado que a pesar de sus bondades presenta varias desventajas económicas y ambientales. Esto último conlleva a la búsqueda y utilización de otros materiales como las zeolitas y las arcillas, los cuales además se presentan como una alternativa de bajo costo y amigable con el ambiente.

En este sentido, el presente estudio evalúa la capacidad de adsorción de zeolitas y arcillas modificadas con un surfactante. Los materiales se emplearán para evaluar sus potencialidades en la remoción de la atrazina. La investigación se llevará a cabo a través del análisis de las condiciones de modificación de los materiales, las cinéticas e isothermas de adsorción, así como los posibles mecanismos de remoción del contaminante orgánico.

1. FUNDAMENTOS

1.1. Plaguicidas y herbicidas

Durante el siglo XX muchas sustancias han surgido en el mercado de la industria química para combatir lo que se conoce con el nombre de plagas (Fernández *et al.*, 2012). En este sentido, La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, 2002) define **plaguicidas** como:

“(...) cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en/o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte”.

La mayor parte de los plaguicidas se comercializan de manera que el ingrediente activo se encuentre en mayor proporción en la formulación, pero un porcentaje determinado por las empresas comercializadoras, que puede variar desde 5 al 25%, está formado por “sustancias excipientes”. Estas sustancias son materiales u otros compuestos que unidos al ingrediente activo cumplen diversas funciones, desde proteger la materia activa hasta favorecer su aplicación.

Aunque en un principio los plaguicidas fueron utilizados para incrementar el volumen de producción agrícola y la calidad de los productos, estos se han convertido en un

riesgo para la salud humana y el ambiente. Su uso indiscriminado ha llegado a poner en riesgo a los ecosistemas y consecuentemente el bienestar de los seres vivos sobre la tierra. Es conocido que pequeñas áreas con concentraciones altas de plaguicidas pueden contaminar cuerpos de agua, causando impactos negativos al medio ambiente y la salud humana que inician con las lluvias, que al caer en los suelos lo transporta a los ríos, lagos y agua subterránea (Zhang *et al.*, 2009).

Existen diferentes formas de clasificar a los plaguicidas, sin embargo la más común y conocida de todas es considerando la plaga de control a la que se dirigen como: insecticidas, acaricidas, bactericidas, **herbicidas**, fungicidas, entre otros.

Con respecto a los herbicidas, desde el punto de vista histórico, el desarrollo de estos es muy reciente, dándose el mayor desarrollo en las décadas de los 50 y 60 en Estados Unidos e Inglaterra, cuando numerosas empresas químicas privadas inician el desarrollo a gran escala de estos compuestos químicos (Botello *et al.*, 2005).

Los herbicidas son sustancias químicas u organismos biológicos que matan o detienen el crecimiento de maleza alterando uno o más procesos: división celular, desarrollo de tejidos, formación de clorofila, fotosíntesis, respiración, metabolismo del nitrógeno y actividad enzimática, que son vitales para la supervivencia de las plantas (Flores-Maya, 2000).

En el pasado la maleza se asociaba a las granjas. Hoy en día, la definición se ha expandido abarcando a aquellas que oscurecen la vista a través de los caminos, que producen reacciones alérgicas, arboles forestales de bajo valor, plantas acuáticas que crecen en los sistemas de riego o lagos de recreación, entre otros. Esto ha provocado que el uso de dichos productos se extienda fuera de las granjas y hacia lugares como líneas de trenes, canales de riego, borde de las carreteras y otros más próximos a las áreas pobladas. Siendo esta la razón más importante por las cuales dichas sustancias representan un riesgo mayor a su exposición (Zhang *et al.*, 2009).

Su clasificación puede darse por medio de su método de aplicación, comportamiento en la planta, tipo de acción y familia química a la que pertenecen (inorgánico u orgánico). Los herbicidas inorgánicos, generalmente son sales de metales y actúan como herbicidas no selectivos mientras que los orgánicos, en su mayoría, son compuestos sintéticos y selectivos. Entre ellos están los compuestos fenoxiacéticos, bupiridílicos, triazínicos, carbámicos, derivados de la urea, entre otros (Macías Hernández, 2012).

1.1.1 Herbicidas triazínicos

Las triazinas son una familia de tres compuestos orgánicos, isómeros entre sí, cuya fórmula empírica es $C_3H_3N_3$. La estructura de la triazina es la de un anillo heterocíclico, análogo al anillo de benceno pero con tres átomos de carbono reemplazados por átomos de nitrógeno. Los tres isómeros de la triazina se distinguen entre sí por la posición de sus átomos de nitrógeno, y reciben el nombre de 1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina y 1,3,5-triazina. Entre las más importantes, están la atrazina, ametrina y la simazina (Figura 1.1), las cuales se caracterizan por presentar en su estructura química átomos de cloro (clorotriazinas), un grupo CH_3O- (metoxitriazinas) y/o un grupo CH_3S- (tiometiltiazinas) (Garbellini *et al.*, 2007).

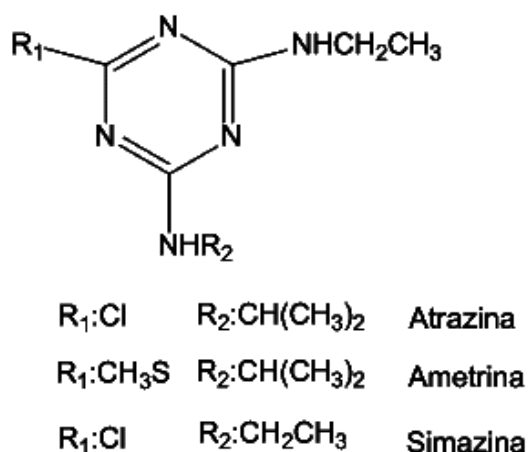


Figura 1.1. Estructura química de triazinas (Garbellini *et al.*, 2007)

Además son poco solubles en agua y debido a su baja volatilidad y fotodescomposición permanecen en las superficies de plantas y suelos, requiriendo de lluvia o irrigación para su movilidad (Flores-Maya, 2000). Los herbicidas triazínicos constituyen uno de los grupos de compuestos químicos más importantes en el campo de los herbicidas. Estos compuestos se aplican de manera pre o post emergente en cultivos de plátano, naranja, maíz, chícharo, papa, entre otros. En el caso de México es ampliamente utilizado en las grandes extensiones de cultivo de maíz a lo largo de todo el país (Hansen *et al.*, 2013).

1.1.2. Atrazina y sus características

La atrazina (2-cloro- 4-etil amina- 6-isopropilamina- 1, 3, 5-triazina) es un herbicida de carácter básico. Está formada por varios grupos de aminas y metilos, además de un anillo aromático clorado (Figura 1.2) (Chen *et al.*, 2009). Entre sus características destacan el peso molecular (FW=215.68 g/mol), solubilidad (SW=35 mg/L en agua a 25 °C), constante de disociación (pKa) 1.62 a 20 °C y 1.70 a 21 °C, coeficiente de partición Octanol/Agua (log Kow=2.7) (Rojas *et al.*, 2013), coeficiente de distribución entre el carbono orgánico y el agua Koc=100mL/g, Smith y Walker (1989) reportaron que para un suelo de textura arcillosa con 4.2% de materia orgánica e igual humedad su vida media es de 206 días a 5 °C hasta 44 días a 30 °C. La atrazina presenta una Dosis Letal Media oral aguda (DL50) en ratas de 3090 mg (grado técnico)/kg (Vencill, 2002).

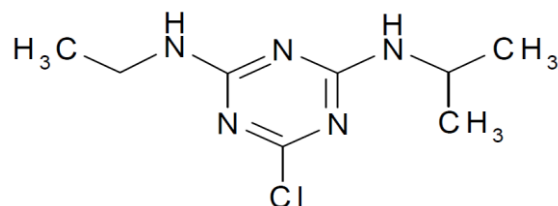


Figura 1.2. Estructura química de la atrazina (Bessac y Hoyau, 2013).

La atrazina es uno de los herbicidas más ampliamente aplicados en el mundo (Prosen y Zupančič-Kralj, 2005). Controla la aparición de malezas en cultivos, principalmente

de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos, el crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques, en campos de golf, en céspedes y a lo largo de carreteras o vías férreas (Hansen *et al.*, 2013).

De acuerdo con la Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes (AMIPFAC) en 1995 el empleo de herbicidas que contienen atrazina como ingrediente activo, fue de aproximadamente 2000 toneladas (ton) o 12.8% del total de herbicidas usados en México. La importación de estos productos, provenientes de Estados Unidos de América, China, India, Israel e Italia, ha aumentado de 189.35 ton en 2003 a 287.8 ton en el año 2012 (SIAVI, 2012).

1.1.3. Atrazina y su toxicidad

La contaminación de aguas superficiales y subterráneas por atrazina ha ocasionado una preocupación general acerca de su impacto ambiental. Este herbicida se reconoce como un disruptor endocrino en mamíferos y para la vida acuática en general (Liu J., 2005; Prado *et al.*, 2014). Evidencias obtenidas sugieren que los herbicidas de este tipo no responden al clásico principio toxicológico de la relación “dosis-respuesta”, más bien son parte de la hipótesis de “baja dosis” debido a su habilidad para alterar la homeostasis hormonal aun a niveles bajos (Diamanti-Kandarakis *et al.*, 2009).

Si bien el efecto toxicológico de la atrazina producido en el ser humano es menor en comparación a otros plaguicidas clorados, la persistencia de estos en el ambiente, por encima de sus límites permisibles representa un riesgo considerable (INE-SEMARNAT, 2004).

En los EEUU el límite de atrazina en aguas de consumo es de 3 µg/L, mientras que la legislación de la Comunidad Europea fijó el límite en 0.1 µg/L (Sass y Colangelo, 2006) y la Organización Mundial de la Salud establece un límite de 2 µg/L (OMS, 2009).

En México la NOM-127-SSA-1994 establece los límites para la calidad del agua de consumo, sin embargo no incluye a la atrazina. Se conoce la existencia de un proyecto

de norma denominado como: “Agua para uso y consumo humano: Límites máximos permisibles de la calidad del agua, control y vigilancia de los sistemas de abastecimiento” (ANEAS, 2007), que estima un mayor número de parámetros entre los que se incluye a la atrazina bajo el límite considerado por la OMS.

Hayes *et al.* (2011) determinaron que este herbicida altera el tejido en los órganos reproductivos masculinos cuando los animales se encuentran expuestos a él durante su desarrollo. La atrazina desmasculiniza las gónadas produciendo lesiones testiculares asociadas con la reducción de espermatozoides en peces óseos, anfibios y reptiles. La reducción de los niveles de andrógeno y la inducción de la síntesis de estrógeno es el mecanismo que explica por qué este efecto es posible.

Kreutz *et al.* (2012) evaluaron los efectos que se producen por debajo de la dosis letal media (10% de DL_{50-96h}) de atrazina en el pez gato (*Rhamdia quelen*). Una exposición del espécimen durante 24 horas mostró una reducción significativa del número de fagocitos, aglutinamiento de bacterias y actividad bactericida del suero. Después de 10 días de exposición a la atrazina, la respuesta inmune innata de los peces pequeños disminuye, por lo que se incrementa su susceptibilidad a los patógenos oportunistas.

Otro trabajo, relacionado con los peces, centró su investigación en la exposición del pez cebra a la atrazina y su poder de inducir un estrés oxidativo y cambios en el sistema desintoxicante. Peces pequeños se expusieron por debajo de los niveles de la dosis letal por 28 días. El nivel de los lípidos oxidados incrementó en el grupo experimental comparado con el grupo de control. Se observó un significativo aumento en la actividad de la catalasa en todos los grupos comparados con el de control. A partir de estos resultados se concluyó que la exposición a la atrazina tiene una profunda influencia en el estrés oxidativo y la desintoxicación enzimática en los peces cebra. Los cambios en la actividad de la enzima antioxidante puede ser una respuesta de adaptación para proteger al pez de la toxicidad de la molécula (Blahová *et al.*, 2013).

Los efectos de la atrazina fueron probados en un pez neotropical *Prochilodus lineatus* a razón de 2 o 10 µg/L por 24 y 48 horas con el uso de biomarcadores bioquímicos y genéticos. Los parámetros se midieron en el hígado y se determinó una tendencia al descenso de las enzimas de biotransformación y antioxidantes. Daños en el ADN se observaron en los diferentes tipos de células de los peces expuestos al herbicida. Los resultados finales mostraron que la atrazina actúa como un inhibidor enzimático, afectando el metabolismo hepático y produciendo daño genotóxico a diferentes tipos de células del *P. lineatus* (Dos Santos y Martínez, 2012a).

Un estudio realizado en la almeja de agua dulce *Corbicula fluminea* por un tiempo de 96 horas y una exposición de 2 a 10 ppb determinó daños en el ADN. Las agallas son susceptibles a la acción del herbicida y este interfiere en la biotransformación causando daños en el ADN y los hemocitos (Dos Santos y Martínez, 2012b).

Atrazina que se administró oralmente a 45 codornices adultas femeninas (*Coturnix coturnix coturnix*) en dosis de 25 o 100 mg/kg en tres dosis por intervalos de tiempo de 5 días durante 45 días señalaron que este herbicida provoca efectos endocrinos negativos en las codornices sexualmente maduras. Este resultado señala la posible afectación negativa de la población silvestre de codornices expuestas a este herbicida (De la Casa-Resino *et al.*, 2012).

La atrazina, considerado un potente disruptor endócrino, causa efectos adversos en ambos sexos tanto de especies de mamíferos como las que no lo son. Una evaluación realizada sobre los efectos de la atrazina en los niveles de estrógeno y testosterona en ratas adultas determinó que a altas concentraciones, mayores a 50 mg/kg, resulta en una disminución del peso corporal, incremento en el peso de la glándula suprarrenal y un incremento transitorio del peso de los testículos seguido de testículos atrofiados. Se observó una reducción en la testosterona pero un incremento en los niveles de estradiol sugiriendo que la inhibición de la proteína testicular decrece como una alternativa o mecanismo por el cual la atrazina afecta la androgénesis testicular llevando a cambios en la espermatogénesis (Hayes *et al.*, 2011).

El caracol *Biomphalaria glabrata* se probó como bioindicador de los efectos de la atrazina sobre ecosistemas acuáticos de agua dulce, revelando ser un agente altamente genotóxico (Mona *et al.*, 2013). Esta especie de caracol también fue objeto de estudio por parte de Gustafson *et al.*, (2015) quienes determinaron que la atrazina afecta a los caracoles desde niveles subcelulares hasta comunitarios, esta puede afectar su actividad enzimática, inmunológica y causar daños celulares y de tejido, llegando a alterar el comportamiento natural de los individuos en ausencia de otro agente estresante.

Todos estos estudios, han demostrado el alto grado de toxicidad de la atrazina para los ecosistemas. Hasta la actualidad se continúan evaluando los efectos de la atrazina en la salud de las personas.

En respuesta a la creciente inquietud sobre la toxicidad de la atrazina, el riesgo que representa para la salud de las personas y el impacto que genera en los ecosistemas, se han desarrollado medidas encaminadas a proteger la calidad del agua. En este sentido, en 1993, en los Estados Unidos, se restringió el uso de atrazina, dando paso a una revisión sobre los herbicidas triazínicos en 1994. Por otra parte, la Unión Europea (UE) redactó la “Decisión de la Comisión del 10 de marzo de 2004” por el que se insta a todos los estados miembros a que en un corto plazo fueran retiradas las licencias de fabricación de productos fitosanitarios que contenían atrazina (Hansen *et al.*, 2013).

1.1.4. Atrazina en el medio ambiente

Muchos factores son los que contribuyen al escurrimiento de atrazina y a la contaminación de aguas de consumo. El primero es que la atrazina difícilmente se liga a las partículas o los coloides del suelo siendo su K_{oc} promedio de 100 mL/g, muchos lugares donde su aplicación es constante contienen arcillas de bajo potencial de infiltración promoviendo su escurrimiento durante las lluvias. En segundo lugar, los períodos de aplicación coinciden con los meses de más precipitaciones lo cual

incrementa los escurrimientos y por ende la contaminación de las fuentes de agua superficiales y subterráneas. Por estas razones la atrazina ha sido encontrada en cientos de sistemas de agua de consumo humano, poniendo en riesgo millones de personas (Cheremisinoff y Rosenfeld, 2011). Adicionalmente este herbicida ha sido detectado en aguas superficiales y subterráneas tanto en los Estados Unidos como en México (Hernández-Antonio y Hansen, 2011). Las cantidades de atrazina detectadas fueron directamente correlacionadas con los altos niveles de aplicación y prácticas agrícolas convencionales (Mudhoo y Garg, 2011). En los Estados Unidos, por ejemplo, porcentajes de atrazina en cuerpos de agua adyacentes a campos agrícolas fueron encontrados en cantidades equivalentes a 1 y 3% de las cantidades de atrazina aplicadas (Graymore *et al.*, 2001). Cantidades de esta sustancia por encima del límite máximo permisible, han sido encontradas en diversas partes del mundo. En la Tabla 1.1 se reportan algunas de las investigaciones realizadas a cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneos, cercanos a campos agrícolas.

Tabla 1.1 Concentraciones de atrazina encontradas en cuerpos de agua

Cuerpo de agua	Lugar	Concentración (µg/L)	Referencia
Superficial	Castilla-Leon España	25.3	(Sánchez-Camazano <i>et al.</i> , 2005)
Subterráneo	Provincia de Vojvodina, Serbia	0.198	(Pucarević <i>et al.</i> , 2002)
Subterráneo	Franja de Gaza, Oriente Próximo	3.5	(Shomar <i>et al.</i> , 2006)
Subterráneo	Kentucky, EUA	0.14-0.46	(Golla <i>et al.</i> , 2011)
Subterráneo	Estambul y Dardanelos, Turquía	0.031-0.041	(Nödler <i>et al.</i> , 2013)
Subterráneo	Zona agrícola de referencia, México	6.23-21.26	(Hernández-Antonio y Hansen, 2011)
Superficial	Laguna Costera, Italia	2.4-8.2	(Carafa <i>et al.</i> , 2007)

1.2. Adsorción

La deposición de un componente particular en la superficie o interfase entre dos fases es conocida como adsorción. Básicamente el proceso de adsorción es un fenómeno superficial en el cual un fluido (gas o líquido) se pone en contacto con la superficie de un sólido adsorbente y se une por medio de enlaces químicos o físicos. En este proceso existen dos componentes: el adsorbato (el contaminante) que es adsorbido cuando se adhiere a la superficie del llamado adsorbente (Gupta y Ali, 2013). Henry (1999) define a la adsorción como un proceso que aplica un medio para remover contaminantes, el cual debe ser capaz de retener al contaminante por sí mismo.

La adsorción es un método reconocido como eficiente, prometedor y es ampliamente utilizado en procesos de tratamiento de aguas residuales. Esta diversidad de uso se basa principalmente, en su simplicidad, viabilidad económica y tecnológica así como su aceptabilidad social (Foo y Hameed, 2009). La adsorción ha evolucionado como uno de los procesos físicos más eficientes para la remoción de contaminantes como plaguicidas debido a que utiliza equipamiento fácilmente disponible, su aplicación es sencilla y es económicamente rentable (De Wilde *et al.*, 2009). Actualmente se reporta su uso en investigaciones dirigidas a la remoción de metales pesados y colorantes. No obstante, se ha observado la tendencia a utilizarlo para disminuir los niveles de contaminantes de tipo orgánico (además de los colorantes) como fenoles, plaguicidas y fármacos. Información extraída de la base de datos Scopus consultada en el 2014 (Figura 1.3) señala que en su mayoría los estudios se han enfocado en la remoción de colorantes y metales pesados (Kyzas y Kostoglou, 2014).

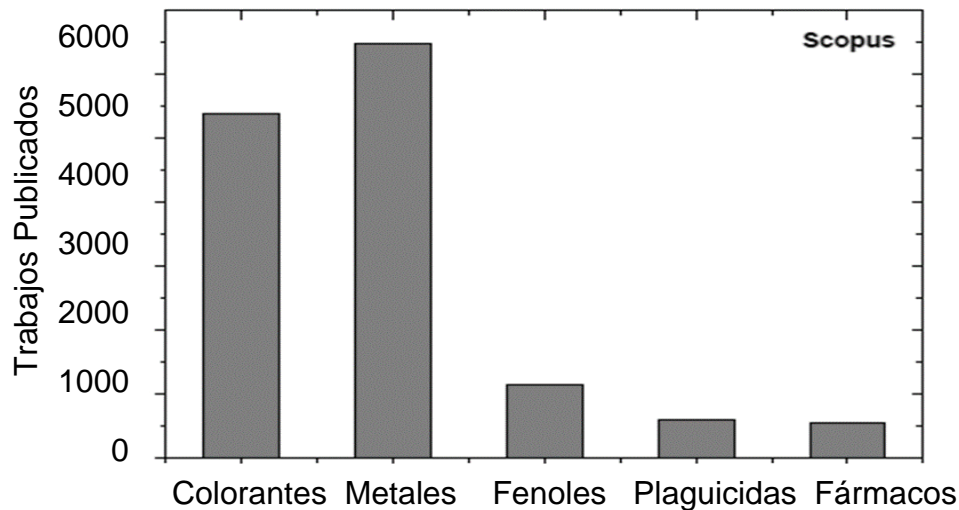


Figura 1.3. Trabajos publicados sobre adsorción (Base de datos Scopus)

La adsorción es convenientemente considerada como “fisorción” o “quimisorción” dependiendo de la naturaleza e intensidad de las fuerzas superficiales. Fuerzas de London_Van der Waals se asocian a la fisorción mientras que las atracciones electrostáticas se presentan en el intercambio iónico, así como la afinidad química lleva a la quimisorción. La quimisorción puede considerarse como la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, misma que son fuertes, altamente específicas y regularmente irreversibles. Las fuerzas de la adsorción física son más débiles y el calor generado es menor, lo que consigue que el material sea más apto de regeneración.

Otro proceso de remoción, que de cierta manera puede relacionarse con el proceso de adsorción, es la partición. La partición, que no se considera ni fisorción ni quimisorción, es más bien una disolución de sustancias semejantes en disolventes semejantes. Las isothermas de adsorción de compuestos orgánicos no polares en diferentes tipos de suelos y sedimentos tienen una tendencia lineal en un amplio rango de concentraciones, esto indica que los parámetros de un proceso de partición pueden ser evaluados (Chiou, 2002). Estudios han demostrado que la unión de compuestos no polares a los sedimentos está relacionado con su contenido de carbono orgánico. Datos termodinámicos experimentales y predichos han demostrado que este tipo de

sistemas describe una partición líquido-líquido en lugar de un proceso de adsorción superficial (Bottero *et al.*, 1994). En este caso, las fuerzas impulsoras de remoción se debe a la expulsión de las sustancias orgánicas desde la fase acuosa hacia a la fase orgánica del material adsorbente debido a los efectos hidrofóbicos.

1.2.1. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción puede ser controlada por varios procesos independientes que pueden actuar en serie o en paralelo (Figura 1.4), tales como:

- 1) Difusión en el volumen o masa, o lo que es lo mismo, transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se lleva a cabo por difusión y/o convección.
- 2) Transferencia de masa externa, difusión en la película o transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa, parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, y el coeficiente de transferencia de masa global externa dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida.
- 3) Difusión intrapartícula o difusión del soluto en el grano, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse en estado libre, en el líquido intraparticular o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente.
- 4) Adsorción propiamente dicha. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-soporte, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física y la adsorción química. Cabe resaltar que siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la adsorción física parece ser el mecanismo preponderante (Weber J., 1972).

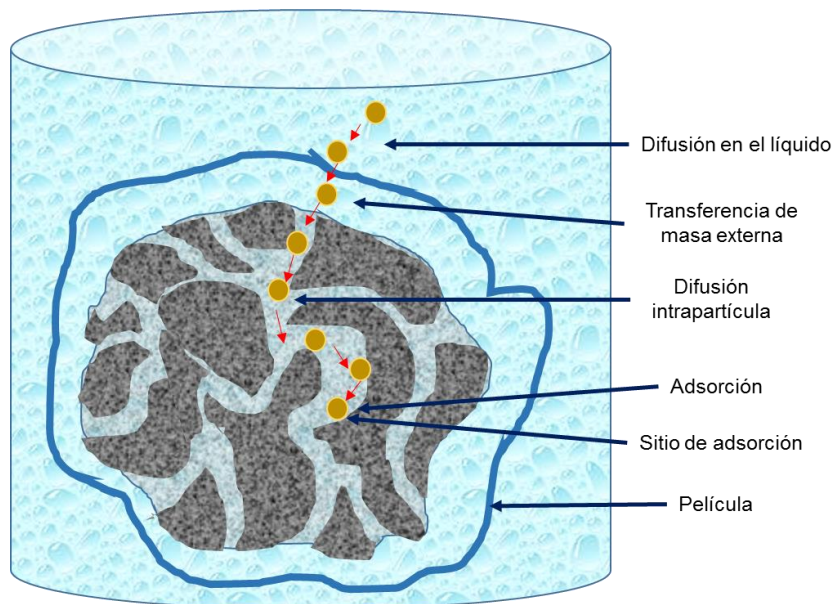


Figura 1.4. Procesos de difusión en materiales porosos (Fuente propia)

De la velocidad a la cual se desarrollan estas etapas y de la capacidad de adsorción del adsorbente, en interacción con otros parámetros que intervienen en el proceso, depende la eficiencia del proceso y las potencialidades del método. Tanto el estudio de la cinética como del equilibrio de adsorción se obtiene información acerca de la rapidez y capacidad requerida para remover una cantidad determinada de contaminante (Ghaedi *et al.*, 2014).

1.2.2. Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción de una especie química por un material, depende no sólo de la composición del adsorbente sino también de las características del adsorbato y de su concentración en la solución. La forma de una isoterma de adsorción (Figura 1.5), proporciona información preliminar, concerniente al mecanismo de adsorción, naturaleza del adsorbente y de la superficie (Kruk y Jaroiec, 2001).

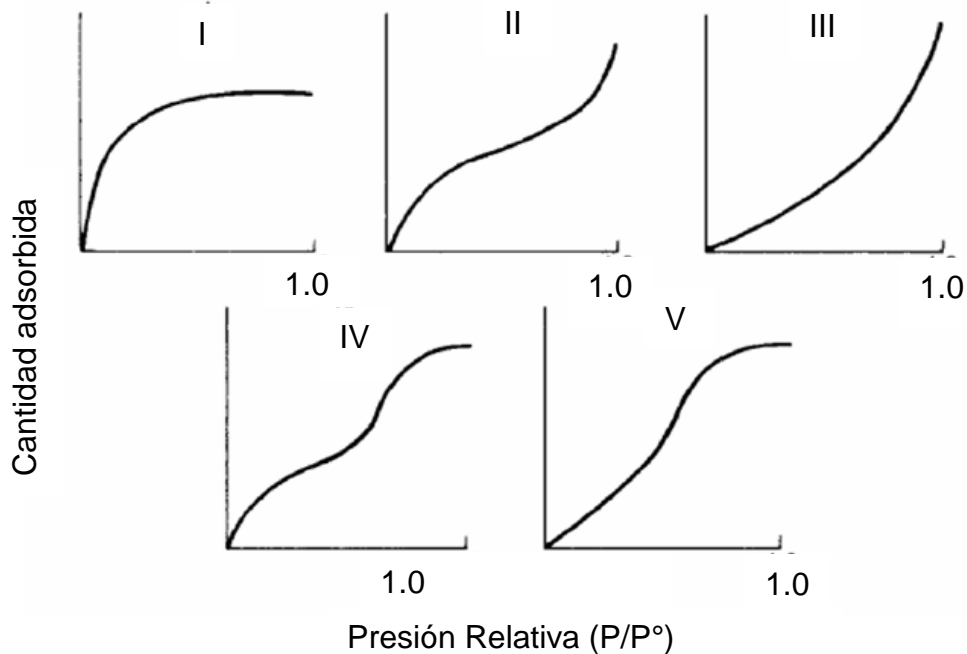


Figura 1.5. Clasificación de las isothermas según la IUPAC

1.3. Modelos matemáticos

1.3.1. Modelos cinéticos de adsorción

Para interpretar los mecanismos involucrados en los procesos de adsorción existen varios modelos matemáticos. Los modelos más utilizados son: el Modelo de pseudo primer orden o de Lagergren y el Modelo de pseudo segundo orden o de Ho. Otros modelos empleados para determinar el mecanismo así como el paso controlante son: el Modelo Lineal de Morris-Weber, Modelo de Transferencia de Masa y el de Difusión Intrapartícula (Blanco-Flores *et al.*, 2014).

A. Modelo de pseudo primer orden o de Lagergren

Este modelo fue propuesto por Lagergren y es comúnmente usado para sorbentes con superficie homogénea y adsorción física; donde la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de soluto. Si el comportamiento de la adsorción es de

pseudo primer orden, entonces los resultados experimentales podrían ser ajustados a la ecuación correspondiente a dicho modelo (Ho, 2006).

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \quad (1)$$

Donde q_e y q_t son las cantidades de adsorbato adsorbido (mg/g) en el equilibrio y en el tiempo t (h), respectivamente y K_L (h^{-1}) es la constante de adsorción de Lagergren.

B. Modelo de pseudo segundo orden o de Ho

Este modelo asume que la velocidad del paso limitante debe ser la quimisorción, la cual involucra fuerzas de valencia a través del compartimiento o intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. Este modelo se representa a través de (Ecuación 2):

$$q_t = \frac{q_e^2 t K_2}{1 + q_e t K_2} \quad (2)$$

Donde q_e y q_t son las cantidades adsorbidas (mg/g) en el equilibrio y en el tiempo t (h), respectivamente y K_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden para el proceso de adsorción ($g/mg \cdot h$) (Ho, 2006).

C. Modelo de Difusión Intrapartícula

La adsorción es un proceso de varios pasos que encierra el transporte del soluto desde la fase acuosa hacia la superficie del sólido y la difusión del mismo en el interior de los poros, el cual frecuentemente es el paso limitante en muchos procesos de adsorción. Weber y Morriss, (1963) proponen un modelo en que la gráfica q_t vs. $t^{0.5}$ proporciona el valor de k_d a partir de la pendiente de la línea recta.

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (3)$$

Donde q_t es la cantidad de adsorbato en el adsorbente (mg/g) al tiempo t y k_d (mg/g $h^{0.5}$) es la constante de difusión intrapartícula. La gráfica puede presentar una multilinearidad que indica la ocurrencia de dos o más pasos durante el proceso de adsorción. La primera zona de la gráfica (I) es la correspondiente al proceso de transferencia de masa (difusión en la película). La segunda zona (II) es la difusión intrapartícula y la tercera (III) es la que corresponde al equilibrio final donde la difusión intrapartícula se hace más lenta debido a la baja concentración de soluto remanente en la solución y tiene lugar la adsorción del contaminante en cuestión.

D. Modelo de Boyd

Consiste en calcular B_t (constante de Boyd) y trazar la graficar contra el tiempo. Para ello se calcula la aproximación fraccional (F), teniendo en cuenta los valores de las capacidades de adsorción calculadas para cada intervalo de tiempo y en el punto de equilibrio. Si la relación presenta un valor de intercepto diferente de cero, se considera que la difusión a través de la película o la reacción química controlan el proceso o la velocidad de adsorción, de lo contrario debe controlar la difusión intraparticular (Boyd *et al.*, 1947).

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (4)$$

E. Modelo de Transferencia de Masa Externa

Con este modelo es posible calcular la constante de velocidad de transferencia de masa k_s , trazando la gráfica de C_t/C_i vs. t y determinando la pendiente de la línea recta.

1.3.2. Modelos de isoterma de adsorción

Para simular el proceso de adsorción y obtener los valores de los parámetros antes mencionados, se han desarrollado ecuaciones o modelos matemáticos que se ajustan a las distintas isotermas de adsorción experimentales, como son las ecuaciones propuestas por Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Estas son las más

empleadas para procesos de adsorción de diferentes contaminantes presentes en medio líquido (Kumar *et al.*, 2013).

A. Isoterma de Langmuir

La ecuación de isoterma más ampliamente usada para modelar el equilibrio de adsorción es la ecuación de Langmuir, la cual asume que todos los sitios de adsorción son energéticamente homogéneos. La adsorción se produce en determinados lugares y no existe una interacción entre las moléculas adyacentes retenidas en la superficie del material (Foo y Hameed, 2009). La expresión matemática a través de la cual se describe este modelo es (Ecuación 5):

$$q_e = \frac{q_{max} K_{LG} C_e}{1 + K_{LG} C_e} \quad (5)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente (mg/g), q_{max} su capacidad máxima de adsorción (mg/g), C_e la cantidad de soluto en medio líquido al momento del equilibrio (mg/L) y K_{LG} la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L/mg).

Para el modelo de Langmuir se obtiene el factor de separación (R_L) ($R_L = 1/(1 + K_{LG}C_i)$). Este parámetro es una constante adimensional y es considerada un indicador más confiable para obtener más información del proceso de adsorción. El valor de R_L indica el tipo de isoterma y proceso: irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) o desfavorable ($R_L > 1$) (Liu *et al.*, 2014).

B. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una de las primeras relaciones que describen la adsorción reversible no ideal, no está restringida a la formación de una monocapa, como lo concibe el Modelo de Langmuir. Este modelo es empírico y puede ser aplicado

a la adsorción en multicapas, con una distribución de calor y afinidad por la superficie heterogénea no uniforme. Se describe por medio de la ecuación (Ecuación 6):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Donde q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato por unidad de peso del adsorbente, K_F es la constante de equilibrio de Freundlich, que indica la capacidad de adsorción, C_e es la concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg/L), $1/n$ es una medida de la heterogeneidad de la superficie del material adsorbente. Mientras más heterogénea el valor se acerca más a cero. Además está relacionado con la intensidad del proceso, por lo cual, si $1/n < 1$ la adsorción es favorable y si $1/n > 1$ la adsorción es desfavorable (Foo y Hameed, 2009).

C. Isoterma de Langmuir-Freundlich

El modelo de Langmuir-Freundlich, es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, lo que indica que se lleva a cabo una adsorción por mecanismos combinados sobre materiales heterogéneos. Este modelo se expresa a través de la siguiente ecuación (Ecuación 7):

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + a C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (7)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de soluto en solución al equilibrio (mg/L), K_{LF} y a son las constantes empíricas del modelo de Langmuir y $1/n$ es el coeficiente de Freundlich (Foo y Hameed, 2009).

D. Modelo de adsorción/partición

Según Sheng *et al.*, (1996) existen dos formas de interacción entre componentes orgánicos no polares y organomateriales (arcillas o zeolitas modificadas): adsorción y partición. El proceso de partición se encuentra ligado al coeficiente de partición (K_{OC}) propio de algunas sustancias. Es una medida de cómo una sustancia química puede distribuirse entre dos disolventes inmiscibles (agua y un disolvente no polar). El K_{OC} es un parámetro físico-químico que permite determinar de modo cuantitativo, el grado de hidrofobicidad de una molécula, permitiendo inferir cómo se comportará en el entorno en el que se encuentra (Figueruelo Alejano y Marino Dávila, 2004; Doménech Antúnez, 2004)

El proceso de partición encierra interacciones entre la parte orgánica de los materiales y compuestos orgánicos no polares, describiendo isothermas de carácter lineal. Sin embargo, isothermas no lineales se han reportado para adsorción de compuestos como el fenol y otros relativamente polares como el p-nitrofenol, indicando que la remoción tiene lugar no solo por partición sino que también puede verse involucrada procesos de adsorción (Krajišnik *et al.*, 2011; Díaz-Nava *et al.*, 2008).

Según el modelo de adsorción/partición (Zhu y Chen, 2000), la cantidad total adsorbida (Q_T) del compuesto orgánico por el organomaterial puede definirse como:

$$Q_T = Q_P + Q_A \quad (8)$$

Donde Q_A es la cantidad adsorbida debido a la adsorción y Q_P es la cantidad adsorbida debido a la partición.

La regresión de los datos experimentales pueden describirse como:

$$Q_T = a \ln C_e + b \quad (9)$$

Donde C_e es la concentración del sobrenadante en el equilibrio (mg/L) y a , b los parámetros de ajuste. La magnitud de la acción de partición se mide generalmente con el coeficiente de partición (K_P) y puede expresarse como:

$$k_P = \frac{Q_P}{C_e} \quad (10)$$

Donde $K_P=K_{OC} \cdot f_{oc}$, K_{OC} es el coeficiente de partición y f_{oc} la fracción de carbón orgánico del material, que es igual al porcentaje de carbón orgánico dividido entre 100 (Fall, 2003). Por ello, la adsorción causada por partición puede calcularse como:

$$Q_P = K_{OC} \cdot f_{OC} \cdot C_e \quad (11)$$

De las ecuaciones 9 y 11 la cantidad adsorbida se deduce como:

$$Q_A = a \ln C_e + b - K_{OC} f_{OC} C_e \quad (12)$$

Con estos datos es posible determinar las cantidades adsorbidas causadas tanto por adsorción como por partición.

1.4. Desorción

Los procesos de desorción son contrarios a los procesos de adsorción, en donde el material o compuesto adsorbido es liberado al medio para su recuperación o concentración.

Existen muchos estudios que se han enfocado en el proceso de adsorción (como los detallados en la tabla 2) pero pocos consideran a el proceso de desorción (Neitsch *et al.*, 2006; Rojas *et al.*, 2015) como parte de su investigación. Tener conocimiento sobre el proceso de desorción de los contaminantes es casi tan importante como el proceso de adsorción, sobre todo para fines aplicativos. Este tipo de estudios también son útiles al momento de plantear la posible regeneración del material.

1.5. Regeneración de materiales adsorbentes

Una vez realizado el proceso de desorción es probable que el material aun conserve una cierta capacidad de remoción que puede potencializarse al someterlo a un proceso denominado regeneración. La capacidad de regeneración de un material es muy importante debido a que esto puede concretar o no su aplicación y que, como se mencionó anteriormente, los materiales adsorbentes de mayor demanda son aquellos de mayor eficiencia pero también de bajo costo. La posibilidad de regenerar un material puede abaratar el costo de aplicación de los sistemas de tratamiento, siempre y cuando este proceso sea económico y eficiente.

1.6. Materiales adsorbentes

En la década de los setenta, el costo de los métodos para remover contaminantes no constituía un problema. Sin embargo, después de la crisis de la primera década del siglo XXI, la selección del material viene dado no solo por la eficiencia en la remoción del contaminante sino también por el aspecto económico. La posibilidad de reutilización, la accesibilidad del material y su uso como material natural o modificado está relacionado con el costo final del producto (Kyzas y Kostoglou, 2014; Gupta y Suhas, 2009).

Los tratamientos de agua convencionales no son suficientes a la hora de eliminar compuestos emergentes como plaguicidas (Shishir *et al.*, 2011). Así, el uso de la adsorción como tecnología para la remoción de estos contaminantes, se ha extendido debido a su simplicidad en la operación y bajo costo (Liao *et al.*, 2013). Uno de los materiales adsorbentes más comunes es el carbón activado, el cual presenta, en la mayoría de los casos, una alta eficiencia de remoción para contaminantes orgánicos como colorantes y plaguicidas (Tao y Fletcher, 2013). Sin embargo, su aplicación práctica se ve restringida debido a sus numerosas desventajas que incluyen su débil fuerza mecánica, dificultad para la desorción, baja capacidad de reúso y altos costos operativos en la obtención de estos, dados por el consumo energético, el gasto de

reactivos químicos y la generación de sustancias tóxicas como subproductos del proceso (Zhou *et al.*, 2014). Es por ello que se continúa la búsqueda de materiales considerados de bajo costo que minimicen estas desventajas y que a la vez sean eficientes. Ejemplo de estos son los minerales naturales como son las arcillas y zeolitas, los cuales son minerales abundantes a nivel mundial y se consideran materiales adsorbentes con potencialidades en la remoción de contaminantes orgánicos. Todos estos elementos se enfocan en la aplicación de éstos en tecnologías menos agresivas con el medio ambiente.

1.7. Zeolitas

La Asociación Mineralógica Internacional define las zeolitas como sustancias cristalinas cuya estructura está formada por una red de tetraedros enlazados formados por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión. Esta red debe presentar cavidades abiertas en forma de canales y de jaulas. Dichas cavidades están usualmente ocupadas por moléculas de agua y por cationes extra-reticulares que comúnmente son intercambiables. Estos determinan muchas de las funciones de las zeolitas (Bosch *et al.*, 2011).

1.7.1. Características, propiedades y usos de las zeolitas

Las zeolitas están constituidas por una estructura tridimensional de tetraedros de silicio $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y aluminio $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Los iones aluminio (Al^{3+}) son bastante pequeños para ocupar la posición en el centro del tetraedro de cuatro átomos de oxígeno y la sustitución isomorfa de Al^{3+} por Si^{4+} genera una carga negativa (Figura 1.6). Estas cargas son balanceadas por los cationes intercambiables Na^+ , K^+ y Ca^{2+} por lo que su presencia está relacionada directamente con la cantidad de aluminio (Al) presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Bosch *et al.*, 2011). Esta propiedad se conoce como la capacidad de intercambio catiónico (CIC) definida por Berk (2009) como la cantidad total de sitios de intercambio por unidad de masa del material adsorbente que usualmente se expresa en mili-equivalentes por

gramo (meq/g). Este parámetro en materiales zeolíticos es la suma de su capacidad de intercambio catiónico externa (CICE) y la capacidad de intercambio catiónica interna (CICI) del material.

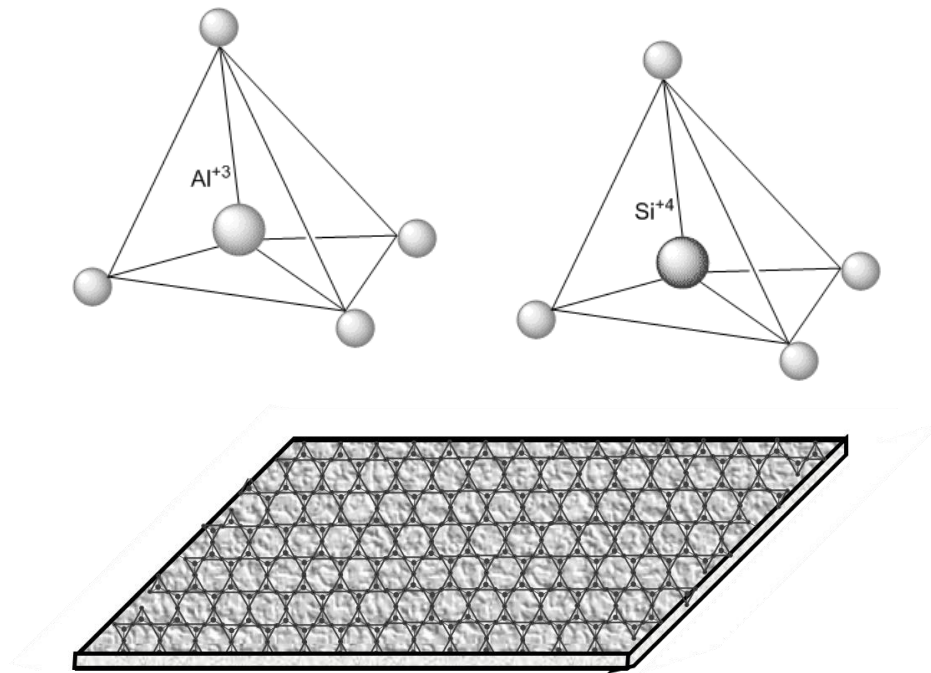


Figura 1.6. Unidad básica de las zeolitas (Fuente propia).

La diversidad de zeolitas naturales identificadas en el mundo es amplia, algunas como la clinoptilolita en gran abundancia y otras como la mordenita, chabazita, ferrerita, filipsita, analcima, estilbita y laumondita menos pero igual de importantes en el uso como materiales adsorbentes. Se localizan distribuidos en diversos países y sus características así como sus propiedades las convierten en materiales de múltiples aplicaciones, atrayendo la atención de investigadores en torno a ellas (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

En México existen hasta el momento nueve depósitos de zeolitas lo suficientemente grandes para considerarse de interés comercial. Estos depósitos están cerca de la superficie, lo cual hace que el proceso de extracción y obtención sea más económico. Algunos de estos yacimientos se localizan en Michoacán, en el centro del país, al norte

los de Agua Prieta así como los conocidos yacimientos en la zona de Oaxaca (Bosch *et al.*, 2011).

Las zeolitas, como adsorbentes naturales, han sido estudiadas y probadas con diversos tipos de contaminantes, arrojando resultados satisfactorios (Koubaissy *et al.*, 2011). En algunos campos, las zeolitas se han aplicado con buenos resultados, como la construcción, agricultura y el tratamiento de aguas y gases, eliminación de olores, complementos para alimento de animales, entre otros (Bosch *et al.*, 2011).

1.7.2. Clinoptilolita

La clinoptilolita es una zeolita del grupo de la heulandita. De las más de 40 zeolitas naturales reconocidas, la clinoptilolita, por su abundancia, propiedades de intercambio, estabilidad y naturaleza no tóxica, ha generado mayor interés comercial (Rodríguez-Iznataga *et al.*, 2007).

La composición química de la serie de las heulanditas-clinoptilolita se caracteriza por cambios notables en su relación Si/Al así como en su composición de cationes intercambiables. Tradicionalmente, la clinoptilolita con alto contenido de silicio se denomina simplemente clinoptilolita mientras que aquella con bajo contenido de sílice es llamada Ca-clinoptilolita (clinoptilolita cálcica). Esta clasificación está relacionada estrechamente con propiedades como ópticas, termales y otras (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

La clinoptilolita está conformada por un sistema de canales en dos dimensiones, los canales A y B están conformados por 8 y 10 estructuras individuales y paralelamente se tiene un canal C de 8 unidades que se encuentra de forma paralela a los del par A-B, como se muestra en la Figura 1.7. Los cationes Ca^{2+} y Na^{+} ocupan dos lugares en los canales A y B (M1 y M2). En la estructura de la clinoptilolita existen adicionalmente dos lugares, M3 ocupado por K^{+} y M4 ocupado por Mg^{2+} . En algunos casos, la cantidad

de este último ion en la clinoptilolita es de un catión por unidad estructural (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

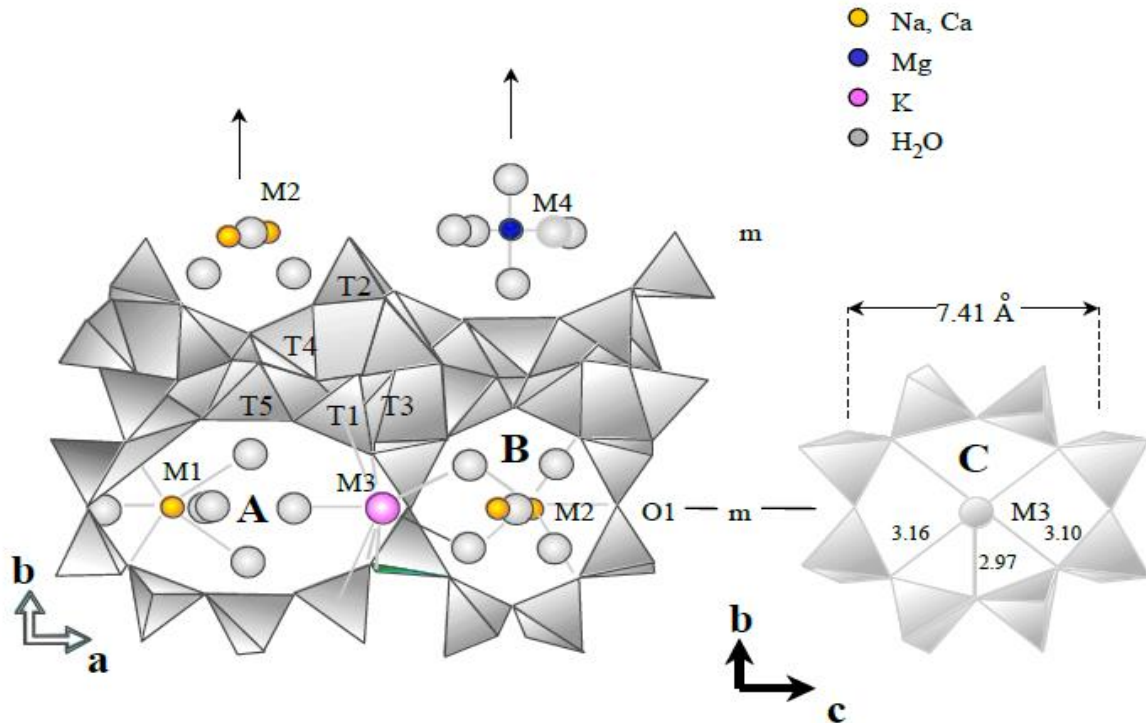


Figura 1.7. Arreglo estructural de la clinoptilolita (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

La fórmula típica de una zeolita tipo clinoptilolita es la siguiente (Bosch *et al.*, 2011):



No hay que olvidar que la mayoría de las zeolitas naturales contienen pequeñas cantidades de otros minerales como cuarzo, feldespato, calcita, yeso u otras impurezas, que en determinadas ocasiones pudieran contribuir a mejorar el proceso de adsorción o todo lo contrario. Es por ello que siempre ha de realizarse un tratamiento previo de lavado del mineral natural (Bosch *et al.*, 2011).

Todas estas propiedades han llevado a las zeolitas a convertirse en materiales muy investigados y utilizados para procesos diversos de adsorción, tanto en su estado

natural como aquellas modificadas en su superficie e incluso a utilizarse como soportes para otros materiales.

1.8. Arcillas

Las arcillas son agregados de minerales y de sustancias coloidales que se han formado mediante la desintegración química de las rocas alumínicas (Plan Nacional de la Minería, 2014). Están compuestas principalmente por sílice, alúmina y agua; conteniendo también otras sustancias como fragmentos de rocas, de óxidos hidratados de hierro, álcalis y materiales coloidales. En esencia, los minerales de la arcilla son silicatos de aluminio de morfología laminar y un valor elevado de área superficial así como capacidad de intercambio iónica (Thorpe, 2014).

Las arcillas naturales han recibido bastante atención en el ámbito investigativo como materiales adsorbentes potenciales debido a su costo, fácil disponibilidad, estabilidad ambiental, propiedades adsorbentes características y su capacidad de intercambio de iones (Sarkara *et al.*, 2010).

1.8.1. Características, propiedades y usos de las arcillas

La estructura de los materiales arcillosos es cristalina, con pocas excepciones, consiste de láminas firmemente dispuestas en capas estructurales (Figura 1.8). Las capas individuales se componen de dos, tres o cuatro láminas. Las láminas están formadas por tetraedros (T) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ u octaedros (O) $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$. En el interior de los tetraedros y los octaedros se encuentran cationes metálicos pequeños y sus vértices están ocupados por átomos de oxígeno de los cuales algunos están conectados con iones ^-OH (Lee y Tiwari, 2012).

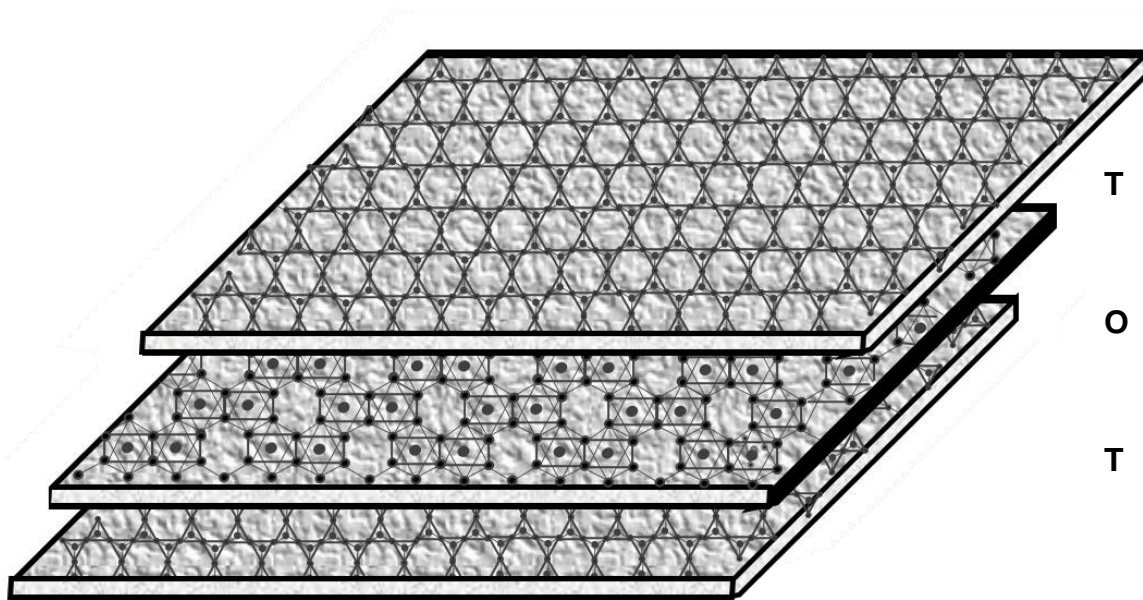


Figura 1.8. Estructura de una lámina de arcilla (*Fuente propia*)

La sustitución iónica en la estructura de las arcillas está controlada por la química del ambiente y la cinética de reacción que ocurre durante su formación y desarrollo. La carga negativa de las capas es naturalmente compensada por cationes adsorbidos en los espacios interlaminares, siendo los más comunes el K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y H^+ (Su *et al.*, 2011). A diferencia de las zeolitas la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de las arcillas es mayor debido a que sus características permiten acceder a los cationes de intercambio no solo en el exterior del material sino también a los espacios interlaminares por lo que solo se considera su CIC de forma general.

Los diferentes tipos de arcillas se clasifican en grupos según el arreglo de las capas del material. Las arcillas del grupo del caolín presentan un arreglo 1:1; el talco, esmectitas, vermiculita y mica son de tipo 2:1; mientras las cloritas pertenecen al tipo 2:1:1 y por último las sepiolitas de tipo 2:1 pero de capas invertidas (Díaz Rodríguez y Torrecillas, 2002).

En México, por lo regular, se encuentran minerales arcillosos del tipo montmorillonita, sus formaciones más abundantes se localizan al norte del país, en el Estado de

Durango, siendo las de Cuancamé, Velardeña, Pedriceña, Rodeo y Nazas las más conocidas y las que actualmente se encuentran en explotación. También existen depósitos importantes en Puebla, en los límites de Tlaxcala, en Chupaderos, Zacatecas, en Oaxaca, Neutla, Guanajuato, Veracruz y en numerosas formaciones menores localizadas en las antiguas zonas lacustres como el valle de México (Instituto Latinoamericano de Comunicación Educativa, 2015).

Son varias las aplicaciones de los materiales arcillosos que van desde arena de molde, peletización, como emulsificante, fabricación de pinturas, lubricantes, cosméticos, hasta aplicaciones en la agricultura y ganadería (García Romero y Suárez Barrios, 2015).

1.8.2. Bentonitas

Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas (García Romero y Suárez Barrios, 2015), constituido principalmente por mineral arcilloso montmorillonita. La montmorillonita es un filosilicato con estructura 2:1 o tipo TOT, que significa que una capa se forma con un arreglo tetraédrico-octaédrico-tetraédrico (Figura 1.9). Este tipo de mineral arcilloso tiene una carga negativa que se presenta por la sustitución isomorfa del Al^{3+} por el ion Si^{4+} en la lámina tetraédrica y Mg^{2+} por Al^{3+} en la lámina octaédrica. (Bergaya y Lagaly, 2006). La carga negativa es balanceada por los cationes intercambiables como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . En presencia de agua estos cationes se hidratan y por ello la superficie del material es hidrofílica (Park *et al.*, 2011).

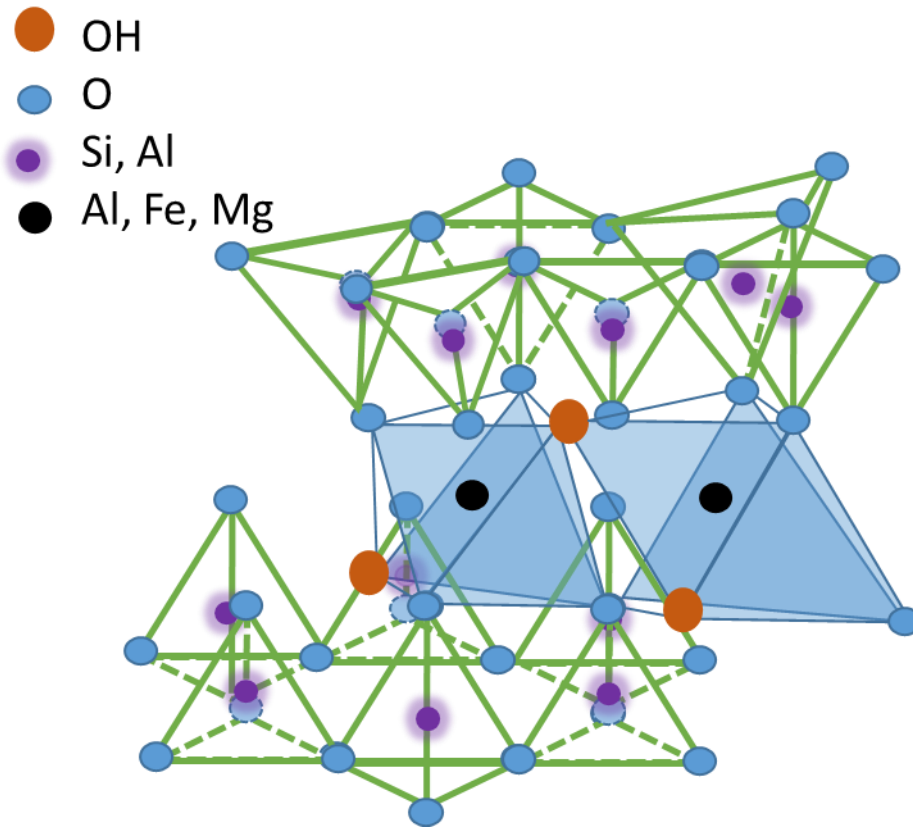
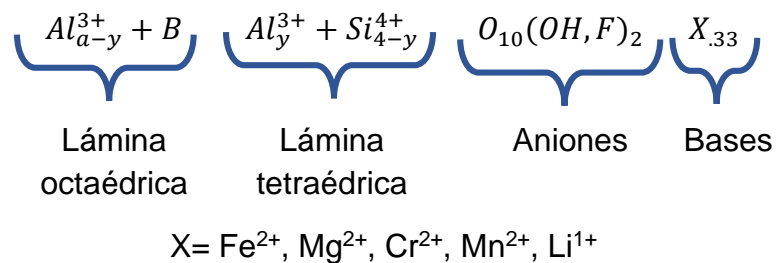


Figura 1.9. Estructura de la montmorillonita (Fuente propia).

La montmorillonita tiene una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) y una superficie específica elevada proporcionándole una capacidad de adsorción elevada tanto de componentes iónicos como polares (Ikhtiyarova *et al.*, 2012).

La composición química de una arcilla esmectita, tipo montmorillonita, es la siguiente:



Como se observa en esta fórmula estructural, la hoja tetraédrica está compuesta sólo de silicio y aluminio mientras que la lámina octaédrica contiene aluminio y una variedad de cationes (X) (Instituto Latinoamericano de Comunicación Educativa, 2015).

Diferentes tipos de arcillas, debido a su bajo costo y disponibilidad, han ganado un alto interés como adsorbentes. Los materiales arcillosos son naturalmente hidrofílicos, de ahí que no son apropiados para la adsorción de compuestos orgánicos (Koyuncu *et al.*, 2011). Sin embargo, la modificación de su estructura superficial por medio del intercambio de sus cationes inorgánicos por cationes orgánicos, alterando su naturaleza, permite extender el uso de las mismas. Los surfactantes catiónicos son los productos más usados para la modificación de arcillas (Su *et al.*, 2011).

1.9. Acondicionamiento de materiales adsorbentes

Los agentes tensoactivos o surfactantes son compuestos químicos que tienen la capacidad de alterar las propiedades en la interfaz de un fluido. La molécula de surfactante está compuesta por un grupo hidrófilo y otro hidrófobo. La parte hidrófoba de la molécula es generalmente una cadena hidrocarbonada. Por otra parte, el grupo hidrofílico puede ser un anión como el cloro o bromo o un anión con su contra ion sodio. Según la naturaleza de su grupo hidrofílico, los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos y no iónicos (Bussi *et al.*, 2008).

Los tensoactivos catiónicos son sales de amonio cuaternarias o aminas que se protonan apreciablemente al introducirse en medio acuoso. La presencia del contra ión en las proximidades del nitrógeno cargado dificulta la acción como detergente de estos productos pero tienen utilidades en otros muchos procesos (Lafuente *et al.*, 1997), como por ejemplo la modificación de materiales naturales como arcillas y zeolitas.

Los surfactantes catiónicos se intercambian cuantitativamente con los cationes inorgánicos de la zeolita, pero son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del mineral. El intercambio superficial altera el carácter hidrofílico de las zeolitas que adquiere propiedades de intercambio aniónico y afinidad por compuestos orgánicos no polares (Li y Bowman, 1998). En el caso de las arcillas sucede el mismo fenómeno, solo que en este caso el surfactante sí es capaz de ingresar al material, debido a su capacidad de hinchamiento o elasticidad, y así intercambiarse con los cationes disponibles.

El surfactante utilizado con mayor frecuencia es el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) (Barczyk *et al.*, 2014). Este compuesto consiste de una molécula formada por una cadena lineal hidrofóbica de 16 carbonos unida a una amina cuaternaria hidrofílica, 3 radicales CH₃ rodeando a un átomo de nitrógeno (Figura 1.10), con una carga permanente positiva.

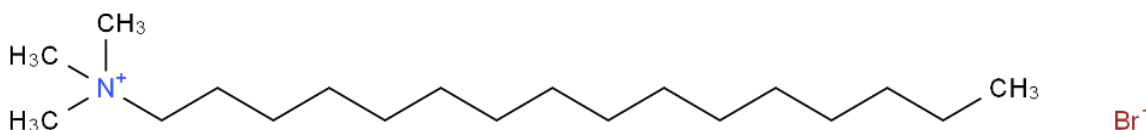


Figura 1.10. Estructura del Bromo hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br).

Una propiedad muy típica de los surfactantes es la denominada concentración micelar crítica (CMC). Esta es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de micelas dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares).

A concentraciones mayores que la CMC las moléculas del surfactante en solución se encuentran como monómeros y formando micelas en un equilibrio dinámico. Por debajo de la CMC, el surfactante se encuentra como *monómeros* (Li y Bowman, 1998). Charles Tanford (en Reijja Otero, 2007) definió a las micelas como agregados de monómeros de surfactante de forma elipsoide y esférica. En ellas la parte hidrófoba de las moléculas se encuentra orientada hacia el centro de la micela y las cabezas polares

se ubican en la superficie. Las micelas no deben considerarse como estructuras estáticas, ya que están en permanente intercambio con los monómeros en solución.

La Figura 1.11 esquematiza cómo se comportan los surfactantes al ser puestos en contacto con el material a modificar a diferentes concentraciones y su relación con la CMC. Las regiones propuestas fueron explicadas de la siguiente forma: a bajas concentraciones del surfactante (I) se pueden encontrar pocos monómeros, una primera meseta (II) representa la adsorción de monómeros en monocapa, una región de interacción hidrofóbica (III) con la formación de micelas y una segunda meseta (IV) donde la concentración elevada por encima de la CMC permite la formación de una bicapa y la formación de micelas en solución.

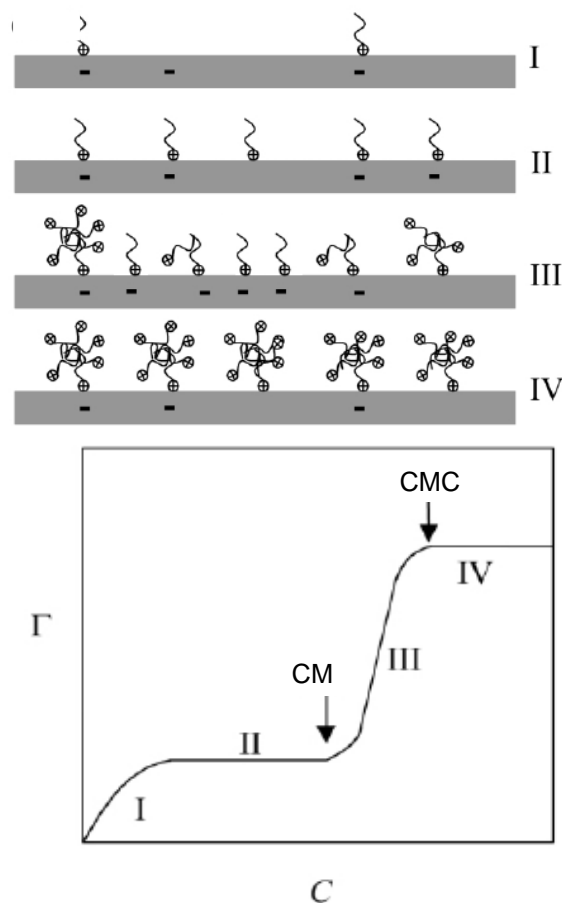


Figura 1.11. Forma general de la isoterma de adsorción (C indica la concentración residual del surfactante y Γ la densidad de adsorción, CM es la concentración micelar) (Atkin *et al.*, 2003).

1.9.1. Zeolitas y arcillas modificadas

Como se mencionó anteriormente, una de las propiedades fundamentales de las zeolitas y arcillas es su capacidad de intercambio iónico. Lavados con soluciones ácidas o salinas pueden incrementar esta capacidad aumentando el contenido de Na^+ y H^+ homoionizando la superficie del material (Cortés-Martínez *et al.*, 2010). Solo la modificación con moléculas orgánicas apropiadas permite que el material sea adecuado para la atenuación de impurezas orgánicas (Alther G. R., 1995; Smith *et al.*, 2003), por lo que los cationes presentes en las zeolitas y arcillas naturales (principalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+}) pueden ser reemplazados por iones de surfactantes catiónicos (Li y Bowman, 2001).

Muchos contaminantes orgánicos son hidrofóbicos, lo que significa que tienen baja afinidad para solubilizarse en agua, que es un líquido polar, y mayor para hacerlo en líquidos apolares. Los minerales modificados con surfactantes aprovechan esta característica de los contaminantes orgánicos para removerlos de las soluciones acuosas, considerando que la parte hidrofóbica del tensoactivo es la que recubre la superficie del material quedando a disposición del proceso de adsorción.

Bentonitas y arcillas pueden incrementar su capacidad de remoción de aceites al ser modificadas con surfactantes amino cuaternarios hasta siete veces más, tomando al carbón activado como material de referencia (Alther G. R., 1995).

Muchas investigaciones han aplicado zeolitas, naturales y sintéticas, modificadas con surfactantes diversos para la remoción de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos (Tabla 1.2). Uno de los surfactantes más comunes es el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) aunque otros autores reportan la modificación con surfactantes diversos (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Estudios de remoción de contaminantes con zeolitas y arcillas modificadas

Tipo de material (Procedencia)	Tipo de surfactante	Contaminante Removido	Autor
Clinoptilolita (Chihuahua México)	HDTMA	Cromo VI	(Salgado-Gómez <i>et al.</i> , 2014)
Clinoptilolita (China)	BCP	Triclosan	(Lei <i>et al.</i> , 2013)
Clinoptilolita (Polonia)	HDTMA	Cromatos	(Bajda y Klapyta, 2013)
Sintética (NaY)	HDTMA	Benceno, Tolueno, etilbenceno y xileno	(Vidal <i>et al.</i> , 2012)
Sintética (China)	HDTMA	Fenol, p-clorofenol, bisfenol	(Xie <i>et al.</i> , 2013)
Clinoptilolita (China)	BCP	Nitrato	(Zhan <i>et al.</i> , 2011)
Clinoptilolita (Servia)	CCP	Diclofenaco de sodio	(Krajišnik <i>et al.</i> , 2011)
Clinoptilolita (China)	HDTMA	Fenol	(Hong-Yu <i>et al.</i> , 2011).
Clinoptilolita (Oaxaca México)	HDTMA	Bario/ácido fúlvico	(Baeza-Alvarado y Olguín, 2011)
Caolinita (China)	HDTMA-CI	Cromo (VI)	(Jin <i>et al.</i> , 2014)
Ca-montmorillonita (Arizona)	DDTMA-HDTMA	Bisfenol A	(Zheng <i>et al.</i> , 2013)
Bentonita (Serbia)	HDTMA ⁺	Colorante negro reactivo 5 Pb ²⁺	(Jović-Jovičić <i>et al.</i> , 2013)
Caolinita y bentonita (Irak)	HDTMA y FTMA	Fenol	(Alkaram <i>et al.</i> , 2009)

1.10. Materiales adsorbentes para la remoción de atrazina

Liu *et al.* (2014) removieron atrazina desde soluciones acuosas empleando un composito mesoporoso de óxido de hierro y sepiolita. Los autores lograron una remoción de $15 \mu\text{g}/\text{m}^2$ a un pH de 6.5 y una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, la cual compararon con otras reportadas en la literatura. En este sentido, observaron que las capacidades de remoción varían de acuerdo a las condiciones experimentales y las propiedades físico químicas del adsorbente. Finalmente alcanzaron una remoción considerable del contaminante estableciendo que el composito presentó potencialidades para la adsorción de este herbicida.

Tarek *et al.* (2011) propusieron la adsorción de atrazina en dos tipos de zeolitas sintéticas (zeolita-X y zeolita-A) preparadas a partir una kaolinita. Por medio de un modelo en batch se probaron concentraciones de este contaminante desde 2 a 10 mg/L. Con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 223 nm, se determinó la concentración final de atrazina en las muestras. Se pusieron en contacto 50 mg de adsorbente con 100 mL de soluciones de atrazina a una temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, una agitación de 200 rpm y pH=7, habiéndose determinado el tiempo de equilibrio a los 30 min para la primera zeolita y 6 horas para la segunda. De acuerdo a los resultados finales los investigadores concluyeron que el proceso de adsorción se favoreció más en la zeolita-X (0.055 mmol/g) con respecto a la zeolita-A (0.003 mmol/g), siendo el tiempo de equilibrio el parámetro determinante para establecer la eficiencia en ambos casos.

Gómez (2012) reportó la reducción de contaminantes orgánicos persistentes en solución acuosa enfocado en la remoción de atrazina por adsorción y fotodegradación. El proceso de adsorción se llevó a cabo con carbón activado para soluciones menores a 100 mg/L, utilizando metanol como co-solvente y ayudando a la disolución del herbicida con el uso de un baño de ultrasonido por 15 min. Los análisis de muestras de adsorción se realizaron mediante espectrofotometría UV-Vis. 100 mL de disolución de atrazina a diferentes concentraciones se pusieron en contacto con 50 mg/L de

adsorbente por 5 horas y 15 °C. El autor logró una adsorción de atrazina de 174 mg/g en carbón activo.

Stipičević *et al.* (2014) probaron la tierra rosa, una arcilla roja tipo limosa, natural, modificada con surfactantes y ácido-activada para adsorber atrazina y sus productos de degradación. La arcilla se modificó con HDTMA a 30 °C por 24 h. Se pusieron en contacto 0.3 g de adsorbente con 6 mL de atrazina, cada una de las soluciones con una concentración diferente, a temperatura ambiente (22 °C). Las muestras se agitaron mecánicamente por 24 horas. La cuantificación fue realizada por cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC). Se llegó a la conclusión de que la afinidad de la tierra natural era muy baja, en el equilibrio la fracción sorbida no excedía el 18% y 8% para concentraciones iniciales de 0.7 y 3.87 mmol/mL, respectivamente. Por el contrario, el material modificado con HDTMA incrementó su capacidad de adsorción desde 16 hasta 42 veces más.

Se han desarrollado numerosos estudios para explorar el uso de minerales modificados (zeolitas y arcillas) como adsorbentes para remover atrazina de forma más eficiente. Lemić *et al.*, (2006) examinaron la remoción de atrazina del agua por medio de organo-zeolitas, de tipo clinoptilolita, pero los resultados mostraron una muy baja capacidad de remoción (2.0 mmol/g).

La atrazina manifiesta una gran afinidad por los materiales modificados con surfactantes de cadena larga. Esto se debe a que el surfactante orgánico cargado tiende a desarrollar más cargas positivas sobre la superficie del adsorbente cubriendo las cargas negativas, y resultando en el incremento de la atracción de las formas aniónicas de los herbicidas (Park *et al.*, 2014)

En la Tabla 1.3 se resumen algunos trabajos donde se reportan diferentes materiales y condiciones experimentales para remover por adsorción la atrazina.

Tabla 1.3 Estudios de remoción de atrazina con diversos materiales y condiciones

Autor	Material	Concentración inicial (mg/L)	Temperatura (°C)	pH	q_{max} (mg/g)
(Park <i>et al.</i> , 2014)	Arcilla modificada con: Bromo hexadecil trimetil amonio	0.5- 20	23	5 y 5.5	2.6
(Tang <i>et al.</i> , 2012)	Nanotubos de carbono	1-20	25	6	40.16
(Tarek <i>et al.</i> , 2011)	Zeolita sintética	2-10	25	7	11.86
(Kovaios <i>et al.</i> , 2011)	Sílica	1-25	25	5.5	0.42
(Salvestrini <i>et al.</i> , 2010)	Arcilla activada con ácido clorhídrico	1.25–25	ambiente	3.7	1.1
(Chen <i>et al.</i> , 2009)	Nanotubos de carbono	1–8	20	6	61
(Yan <i>et al.</i> , 2008)	Nanotubos de carbono	1.5 - 30	25	7.8	100.43
(Deng <i>et al.</i> , 2007).	Suelo glacial	0.05-2	25	-	0.0031 1.54
(Lladó <i>et al.</i> , 2015)	Carbón activado	1-150	25	-	212.26
(Grundgeiger <i>et al.</i> , 2015)	Beidelita modificada con: Bromo octadecil trimetil amonio	10	25	-	0.3
(Liu <i>et al.</i> , 2014)	Fe ₃ O ₄ /sepiolita	2-28	25	6.5	224
(Costas y Snoeyink, 2001)	Carbón activado	0.4–0.5	25	7	0.00676

2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología para el desarrollo experimental se presenta en la Figura 2.1.

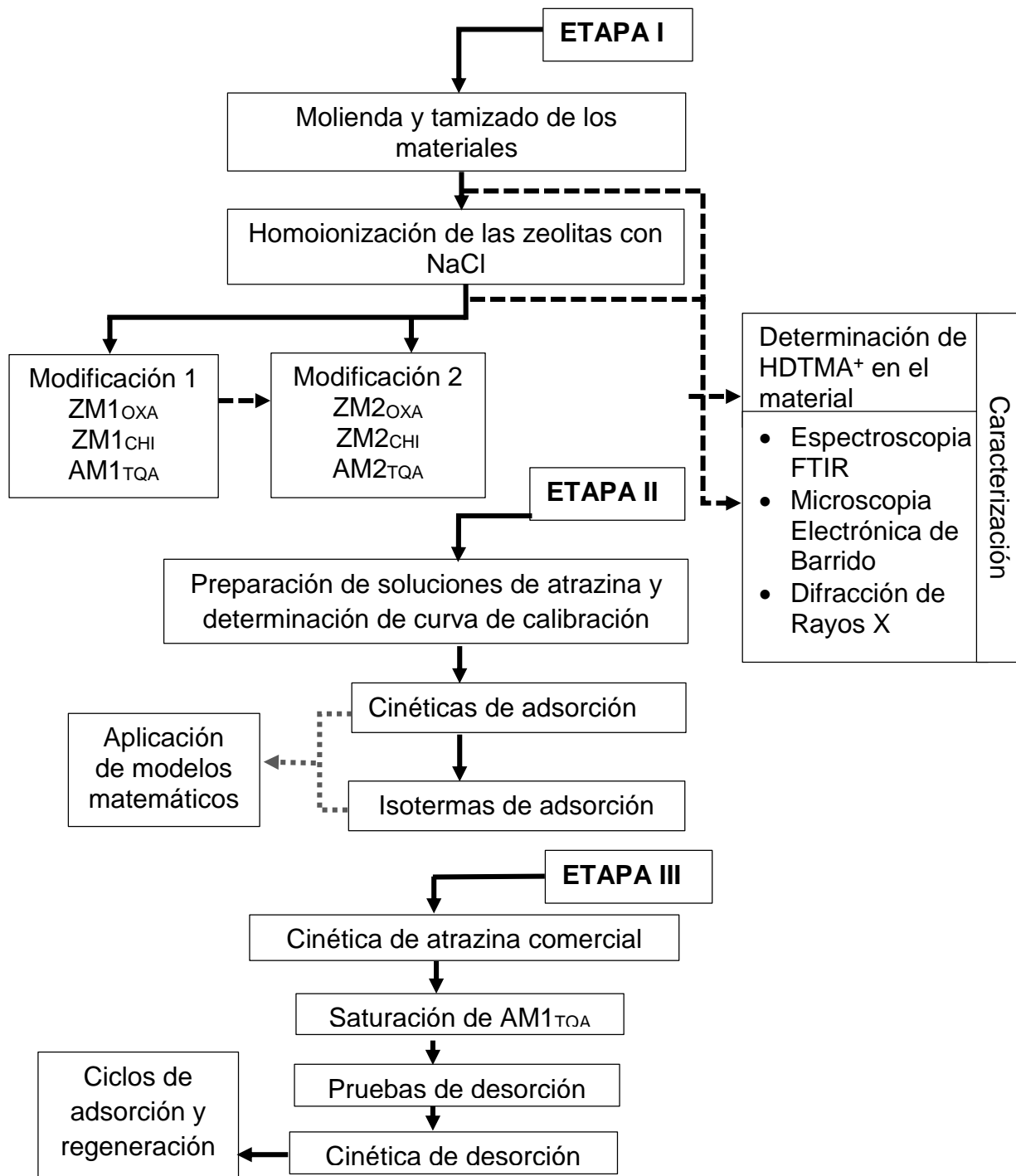


Figura 2.1 Metodología experimental.

2.1. Materiales

Se utilizó en los experimentos una zeolita proveniente del yacimiento de Parral en Chihuahua-México (Z_{CHI}) mientras que la otra proviene de un yacimiento localizado a 15 km de la ciudad de Oaxaca-México (Z_{OXA}). En un estudio realizado por (Díaz-Nava *et al.*, 2005) se determinó que se trata de zeolitas del tipo clinoptilolita con CICE de 0.031 ± 0.001 meq/g para la Z_{CHI} y 0.105 ± 0.003 meq/g para la Z_{OXA} . La arcilla tipo fue donada por la empresa SÜD CHEMIE DE MÉXICO S.A. de C.V., se trata de una bentonita sódica (A_{TQA}) con CIC de 8.4 meq/g.

La atrazina, grado analítico, utilizada con una pureza del 98% fue donada por la empresa SIFATEC S.A. La atrazina comercial fue adquirida con el nombre comercial de Calibre 90^{DF} con un contenido de 90% del ingrediente activo y 10% de excipientes (diluyentes, humectantes y dispersantes inertes).

2.2. Molienda y tamizado

Los dos minerales zeolíticos fueron molidos y tamizados con la ayuda de un mortero de ágata y un tamiz de malla No. 30 (0.590 mm). En el caso de la arcilla la malla que se utilizó para homogenizar el tamaño de grano fue No. 200 (0.074 mm).

2.3. Homoionización de las zeolitas

El acondicionamiento para lograr la homoionización de los materiales zeolíticos se realizó como lo reporta (Díaz-Nava *et al.*, 2005). 100 g de Z_{CHI} y Z_{OXA} se pusieron en contacto con 1 L de una solución 0.1 N de NaCl a reflujo por 3 horas (Figura 2. 2). Transcurrido este tiempo las fases se separaron para someter los sólidos a un segundo reflujo en las mismas condiciones.



Figura 2. 2. Material zeolítico en reflujo.

Finalizado el segundo reflujo las fases se separaron y el sólido se lavó con agua destilada, para lograr la eliminación de cloruros, realizando en cada uno de ellos la prueba de cloruros con nitrato de plata (AgNO_3 al 1%). Una vez identificada la ausencia de cloruros, el material se filtró y secó a temperatura ambiente por 24 horas. El material modificado se identificó como Na-Z_{CHI} y Na-Z_{OXa}, respectivamente.

2.4. Modificación de los materiales con HDTMA

Con el fin de probar si la CMC del surfactante puede influir en la modificación del material, que a la vez influiría en la remoción del contaminante, se probaron dos tipos de modificación.

La **primera modificación** (*a partir de lo reportada en la literatura*) se trabajó tomando en cuenta investigaciones previas reportadas por otros investigadores. Díaz-Nava *et al.* (2008) propone la modificación de 5 g de la Na-Z_{OXa} puestos en contacto con 50 mL de una solución de HDTMA-Br 0.1 M (100 meq/L) por 48 horas a 30 °C y 100 rpm. En el caso de la Z_{CHI} se colocaron 5 g de Na-Z_{CHI} en contacto con 50 mL de una solución 0.05 M (50 meq/L) de HDTMA-Br, en las mismas condiciones de tiempo, temperatura

y velocidad de agitación. La concentración de surfactante usada fue menor porque este material presenta una menor CICE. Los materiales modificados fueron etiquetados como ZM1_{CHI} y ZM1_{OXA}. En el caso de la arcilla AM1_{TQA}, 5 g de masa se pusieron en contacto con 50 mL de una solución 0.168 M (168 meq/L) de HDTMA-Br, aplicando las mismas condiciones de temperatura y tiempo de contacto que para las zeolitas.

Para la **segunda modificación** la concentración de la solución modificante de HDTMA-Br se igualó al valor de su CMC 0.0009 M (0.9 meq/L). Para la Na-Z_{CHI} 50 mL de esta solución se pusieron en contacto con 1 g de material. En el caso de la Na-Z_{OXA} se emplearon 150 mL y 1 g de zeolita. Por último la A_{TQA} requirió de 500 mL de solución modificante para 1 g de bentonita. La segunda modificación se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo de contacto y velocidad de agitación que la primera (Figura 2.3). Los materiales obtenidos se denominaron como: ZM2_{CHI}, ZM2_{OXA} y AM2_{TQA}, respectivamente.



Figura 2.3. Modificación de los materiales con HDTMA-Br.

Todos los materiales fueron lavados con agua desionizada a 30 °C para eliminar el exceso de surfactante. Los lavados se realizaron hasta que la prueba de bromuros con nitrato de plata 0.01 M diera negativa (Díaz-Nava *et al.*, 2005).

A partir de la cantidad de carbono total se estimó la cantidad de surfactante retenido en la zeolita. La determinación se llevó a cabo en un analizador elemental de CHNS-O, marca CE-Instrument, modelo EA-1110.

2.5. Caracterización de los materiales

2.5.1. Espectroscopia FTIR

Los análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de las muestras de zeolitas sódicas, arcilla natural, zeolitas y arcillas modificadas se realizaron a través de un espectrofotómetro de infrarrojo Varian 640-IR con un dispositivo ATR acoplado. Las muestras fueron analizadas sin tratamientos previos.

2.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Con el objetivo de observar posibles cambios en la morfología de los materiales, después de ser sometidos al proceso de modificación, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido de bajo vacío JEOL JSM 5900LV equipado con una microsonda Oxford 7274 con resolución de 133 eV para el análisis elemental semicuantitativo por la técnica EDS (Energy Dispersion Spectroscopy).

2.5.3. Difracción de rayos X

Las zeolitas sódicas y de la segunda modificación así como la arcilla natural y de la primera modificación fueron analizadas por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Para ello se utilizó un difractómetro de la marca Bruker D8 Advance, configurado a 2θ , con un tubo de rayos X de cobre y un detector Linxeye (Bruker). Las condiciones de medición para el intervalo de medición en 2θ fueron 5 a 80 grados y un modo de barrido del goniómetro continuo, voltaje de 30 kV y corriente del tubo de 25 Ma.

Los resultados obtenidos de los difractogramas se compararon con las tarjetas JCPDS 13-0304, 89-1961, 11-0155, 85-1386, 55-0586 y 89-3607, lo cual permitió conocer las fases presentes en los materiales utilizados en la investigación.

2.6. Cuantificación de atrazina

Con el fin de establecer la longitud de onda a la que el equipo detecta la presencia del contaminante, se obtuvieron espectros de absorción a diferentes concentraciones de atrazina (0.2 a 10 ppm) en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 10. A partir del valor de la longitud de onda, determinada por los barridos, se elaboró una curva de calibración para las mismas concentraciones. Esta se utilizó para determinar la concentración en el sobrenadante de las cinéticas e isotermas de adsorción del compuesto orgánico.

2.7. Adsorción de atrazina

La adsorción del herbicida se dividió en dos etapas: la cinética de adsorción, que permitió conocer el tiempo de equilibrio además de la velocidad de adsorción del sistema. La isoterma de adsorción se obtuvo para determinar y conocer la capacidad de adsorción del material con respecto a las concentraciones de atrazina en solución acuosa.

2.7.1. Evaluación de las cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se obtuvieron para los seis materiales (tres de la primera modificación y tres de la modificación controlada). Los ensayos se llevaron a cabo en un sistema en lotes en un lapso de tiempo de 15 minutos a 48 horas. Se pusieron en contacto 100 mg del material con 10 mL de solución de atrazina de concentración inicial 5 ppm a temperatura controlada de 25 °C, velocidad de agitación de 100 rpm y pH sin ajustar (≈ 7.0).

Transcurrido el tiempo de equilibrio, las fases se separaron (por decantación en el caso de los sistemas con zeolitas y centrifugando aquellas correspondientes a la arcilla) y se determinó la concentración de la atrazina en el sobrenadante.

Las cinéticas de adsorción se analizaron con diferentes modelos matemáticos con el objetivo de obtener de ellas no solo el tiempo de equilibrio de los sistemas sino también información acerca del mecanismo de adsorción.

2.7.2. Evaluación de las isotermas de adsorción

Una vez establecido el tiempo de equilibrio de cada uno de los materiales modificados se procedió a seleccionar de cada par, el material que mostró mayor capacidad de remoción del contaminante. Los tres materiales seleccionados se sometieron a diferentes concentraciones del contaminante desde 2 hasta 20 ppm a las mismas condiciones de temperatura, pH, velocidad de agitación y relación masa/volumen, establecidas en los experimentos de cinética de adsorción.

Los modelos matemáticos fueron aplicados a los resultados obtenidos de la cinética de adsorción de los tres materiales, con el propósito de determinar su capacidad máxima de adsorción..

2.8. Cinética de adsorción de atrazina comercial

La prueba de adsorción con la atrazina comercial se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de la cinética de adsorción. Se consideró el porcentaje del ingrediente activo para la preparación de la solución madre.

Todas las pruebas de desorción, regeneración y los ciclos se llevaron a cabo con soluciones de atrazina comercial.

2.9. Regeneración del material

Para realizar las pruebas de regeneración se seleccionó uno de los seis materiales modificados, de acuerdo a su capacidad para remover el herbicida. Este material, después de saturado, fue expuesto a diferentes soluciones para la desorción de atrazina. La solución considerada como la más efectiva para este proceso fue utilizada para llevar a cabo una cinética de desorción, paralelamente otra cinética de desorción que se llevó a cabo solo con agua desionizada. La información obtenida de la cinética de desorción fue utilizada para obtener el tiempo de equilibrio para los subsecuentes ciclos de adsorción/regeneración del material. El material fue sometido a un proceso de regeneración, completando así un ciclo, con el fin de reutilizarlo como material adsorbente en una nueva prueba de adsorción. Un total de tres ciclos se llevaron a cabo.

2.9.1. Saturación del material AM1_{TQA}

La arcilla modificada AM1_{TQA} fue puesta en contacto con una solución de atrazina de concentración 100 (mg/L) en una proporción de 1 g con 100 mL, la mezcla se agitó en un baño a la misma temperatura que se aplicó en la cinética de adsorción (25 °C) pero duplicando el tiempo de equilibrio encontrado en la cinética. Posteriormente se puso a secar en al ambiente por un lapso de 2 días.

2.9.2. Evaluación de la cinética de desorción

Para el proceso de desorción de atrazina desde el material modificado se probó: agua destilada a pH 5, 6, 7 y 8 y soluciones de etanol, como disolvente orgánico, en diferentes porcentajes de volumen de 5 a 75% (v/v). La elección de estas soluciones se basaron en estudios previos de desorción de materiales modificados con surfactante (Torres-Pérez, 2008). Las pruebas se realizaron con 100 mg del material saturado en contacto con 10mL de cada solución en agitación de 100 rpm por 48 horas a temperatura de 25 °C.

2.9.3. Cinética de desorción de atrazina

Para la construcción de la cinética de desorción 100 mg del material saturado y 10 mL de una solución de etanol al 25% (v/v) fueron agitados a 100 rpm y temperatura constante de 25 °C para tiempos desde 1 hasta 72 horas. Los sobrenadantes se centrifugaron para separar las fases y la lectura se realizó en el equipo de espectrofotometría UV-Vis para la determinación de la concentración de atrazina.

2.9.4. Regeneración del material

La regeneración del material, sometido previamente al proceso de desorción, se llevó a cabo con una solución del surfactante utilizado para su modificación pero en una concentración de 84 meq/L (50% de la utilizada en la modificación) manteniendo las condiciones de temperatura, agitación y tiempo empleadas en la modificación inicial.

2.9.5. Ciclos de adsorción/regeneración

Tres ciclos de adsorción/regeneración se llevaron a cabo considerando los tiempos de equilibrio establecidos experimentalmente y manteniendo las condiciones de temperatura y agitación consideradas para cada caso. Posterior a la desorción, el material fue sometido a un proceso de regeneración y secado antes de iniciar el siguiente ciclo de adsorción. El material seco se pesó no solo para establecer el volumen de solución de atrazina (5.0 mg/L) a utilizar para mantener la relación masa volumen sino también para determinar el porcentaje de pérdida de material en cada ciclo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Molienda y tamizado

Después de moler y tamizar las zeolitas se obtuvieron dos materiales homogéneos de un diámetro promedio de grano de 0.595 mm (malla No. 30) etiquetados como Z_{CHI} y Z_{OXA}. Se tamizó seleccionando esta fracción de diámetro promedio de grano ya que correspondió al tamaño de grano típico en medios filtrantes, además de favorecer el manejo de material durante el acondicionamiento.

La Figura 3. 1 muestra la Z_{CHI} previo al proceso de molienda y después de tamizada.

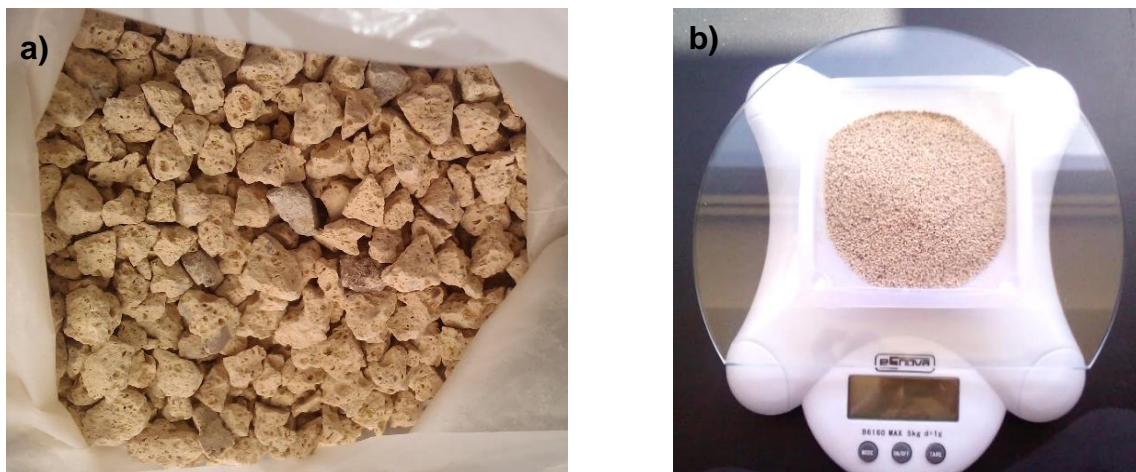


Figura 3. 1. Zeolita Z_{CHI} antes a) y después b) de la molienda y tamizado.

La Figura 3. 2 exhibe el material identificado como Z_{OXA} en un tamaño de grano igual al de la Z_{CHI}.

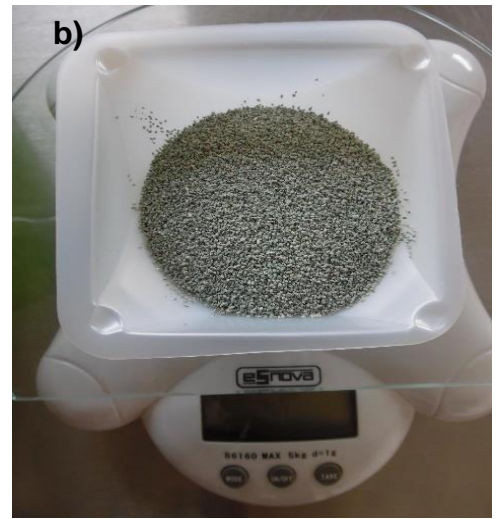
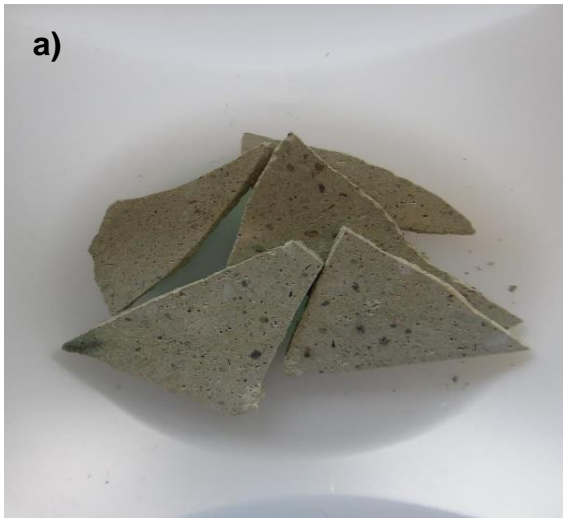


Figura 3. 2. Zeolita Z_{OXa} antes a) y después b) de la molienda y tamizado.

Por otra parte, la arcilla identificada como A_{TQA} se tamizó a un tamaño de grano de 0.074 mm (malla No. 200). La Figura 3.3 muestra la arcilla antes y después de ser molida y tamizada.

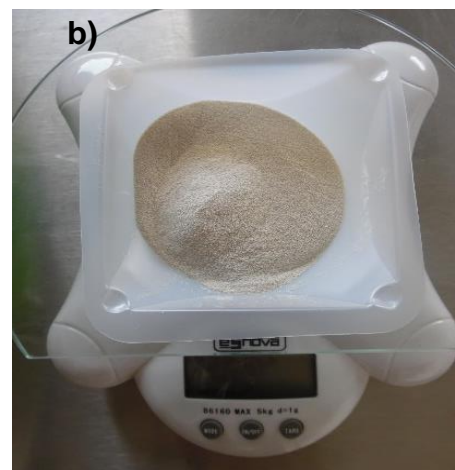


Figura 3.3. Arcilla A_{TQA} antes a) y después b) de la molienda y tamizado.

3.2. Modificación de los materiales con HDTMA

Diversos autores reportan la modificación de zeolitas (Malekian *et al.*, 2011) y arcillas (Jović-Jovičić *et al.*, 2013) en función de su CIC. Investigadores como Barczyk *et al.*, (2014); Bajda y Klapyta, (2013) y Bakhtiary *et al.*, (2013) emplean masas de surfactante equivalentes al 50, 100 y 200% de la CIC del material a modificar esperando la formación de semi, mono o bicapa como se representa gráficamente en la Figura 3.5 b, c y Figura 3.4b. Al no señalar la concentración de estas disoluciones no es posible conocer su relación con respecto a la CMC y por tanto se asume que no se tiene en consideración esta característica propia de los surfactantes. Por el contrario, pocas investigaciones señalan que la CMC podría tener alguna influencia en la modificación de los materiales (Li y Bowman, 1998). Una de estas podría llegar a ser la formación o adsorción de micelas en la superficie del material zeolítico y la superficie de la arcilla (Figura 3.4 d, f).

A partir de la determinación de carbono orgánico total en las muestras La Tabla 3.1 detalla las cantidades de HDTMA⁺ retenido en cada una de las modificaciones resaltando el porcentaje de la CIC cubierta por el ion del surfactante y la cantidad teórica o la cantidad que se esperaría encontrar en el material según lo reportado por otros autores.

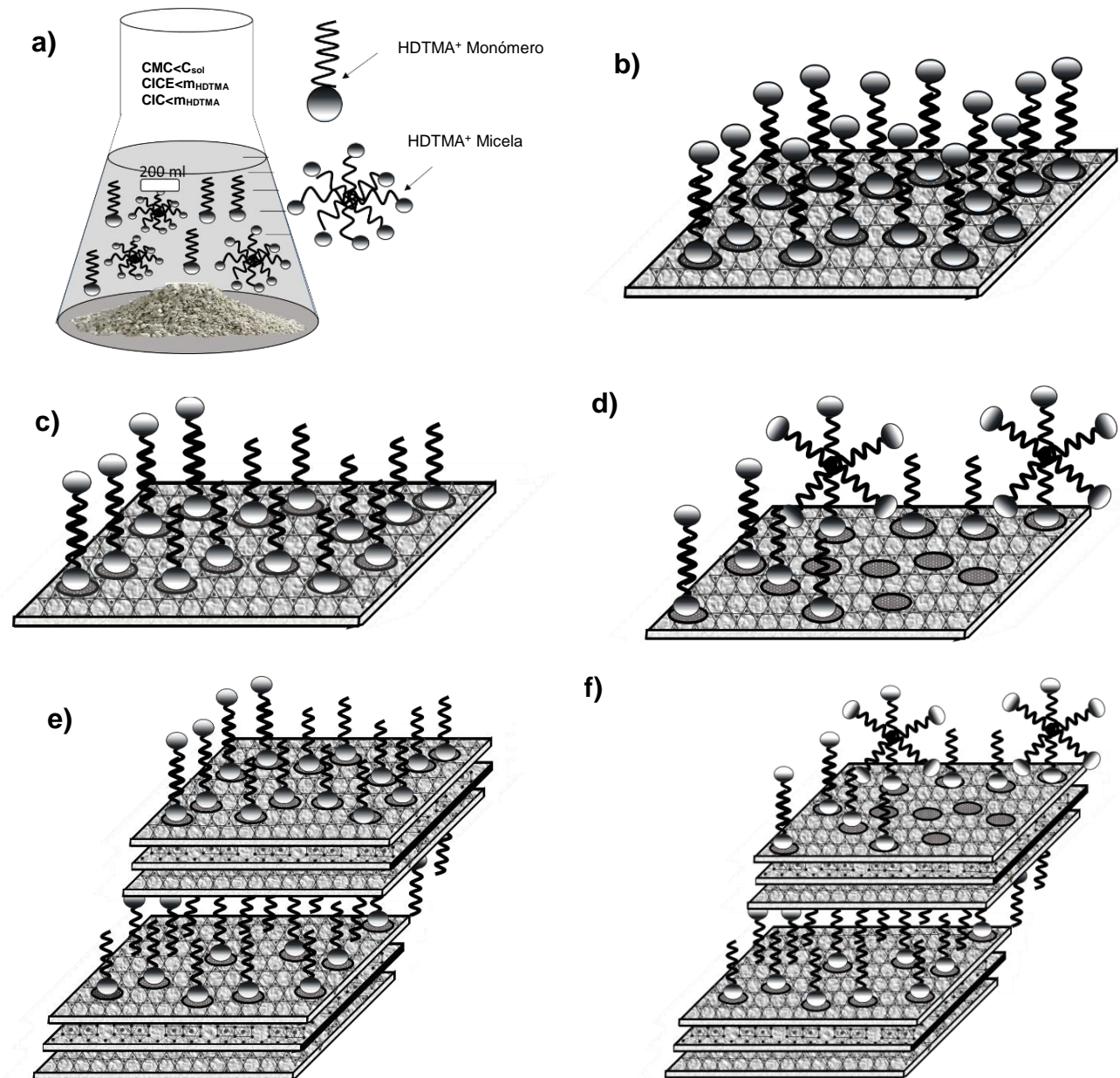


Figura 3.4. a) Solución de la primera modificación; b) Formación de bicapa en la zeolita; c) Formación de semidoble capa en la zeolita; d) Modificación con formación de micelas en la zeolita; e) Formación de semidoble capa en la arcilla y f) Modificación con formación de micelas en la arcilla.

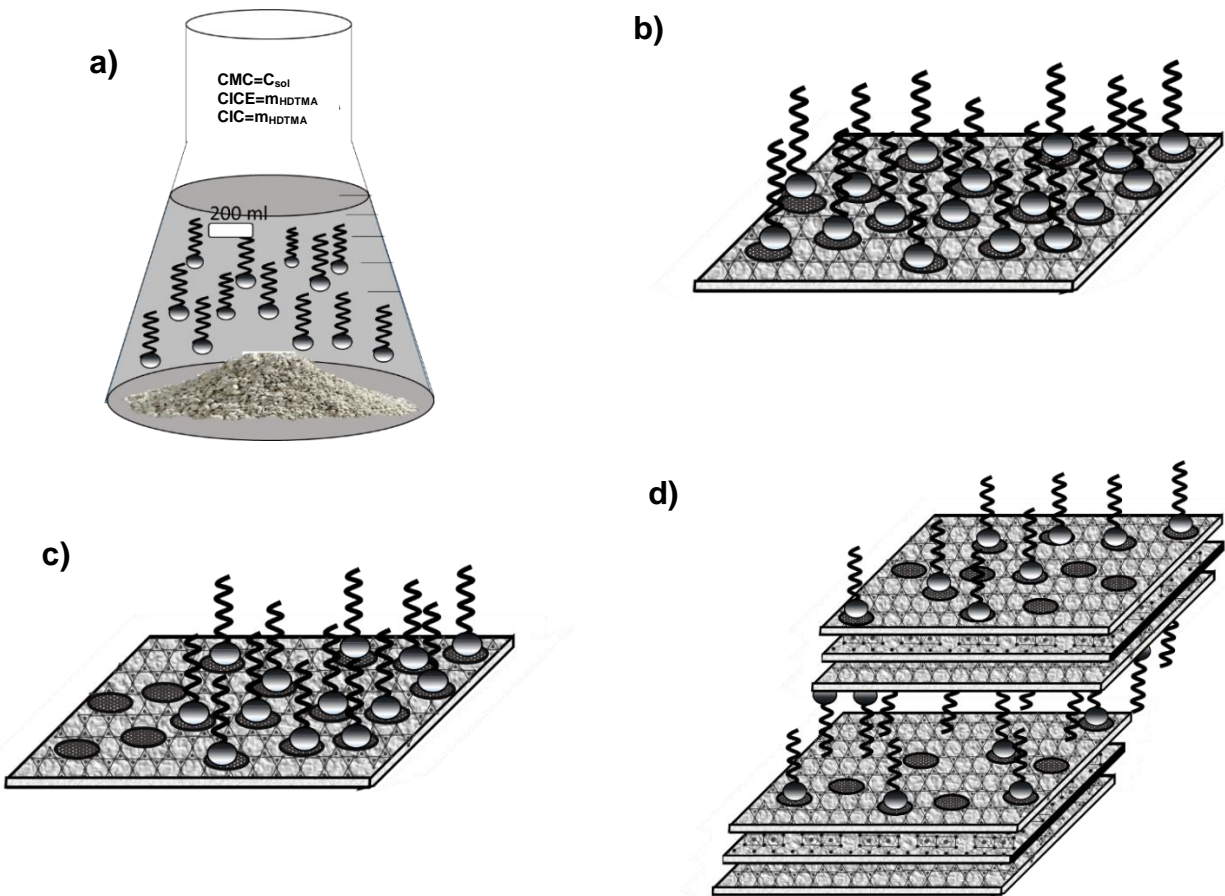


Figura 3. 5. a) Solución de la segunda modificación; b) Formación de monocapa en la zeolita; c) Formación de semicapa en la zeolita; d) Formación de semicapa en la arcilla.

Tomando en cuenta estudios previos se esperaba que la primera modificación alcanzara a formar bicapas sobre la superficie de los materiales debido a que los tres materiales se sometieron a concentraciones cuyas masas se encontraban muy por encima de su CIC (externa para el caso de las zeolitas y efectiva en el caso de la arcilla). Por otro lado, en la segunda modificación debió darse la formación de una monocapa o una semicapa por la cantidad de surfactante aplicado. Pero los resultados que arrojó el análisis de carbono orgánico total señalan que las primeras modificaciones no alcanzaron a formar una doble capa en ninguno de los materiales, pero sí una semidoble capa muy próxima al valor de la monocapa. Por otro lado, la segunda modificación estuvo próxima a alcanzar la formación de una monocapa.

Tabla 3.1 Cantidad de surfactante retenido en los materiales

Material	Teórico esperado		Determinado en los experimentos		
	meq _{HDTMA+} / g _{material}	%CICE cubierto	% Carbono	meq _{HDTMA+} / g _{material}	%CICE cubierto
Na-Z _{CHI}	-	-	0.217	-	-
ZM1 _{CHI}	0.062	200	1.114	0.039	125.8
ZM2 _{CHI}	0.031	100	0.892	0.029	93.6
Na-Z _{OXA}	-	-	0.216	-	-
ZM1 _{OXA}	0.210	200	2.853	0.116	110.5
ZM2 _{OXA}	0.105	100	2.267	0.090	85.71
A _{TQA}	-	-	2.795	-	-
AM1 _{TQA}	1.600	200	23.255	0.897	112.17
AM2 _{TQA}	0.800	100	19.232	0.721	90.12

De acuerdo con Sullivan *et al.*, (1998) las muestras de zeolitas tratadas con 50 o 100% de su CICE deberían mostrar la formación de una monocapa de surfactante sin importar si este se aplica como monómero o micela. Los investigadores reportan que soluciones de monómeros, como el aplicado en la segunda *modificación* del presente trabajo, dan como resultado una monocapa por debajo de la CICE. Estos resultados se comprueban en el porcentaje de la CICE cubierto en las zeolitas ZM2_{CHI} y ZM2_{OXA}. En cambio, reportan que por encima de la CICE se espera la formación de una bicapa ya que los sistemas micelares forman bicapas completas sin inconvenientes. Los resultados del presente trabajo contradicen esta última afirmación ya que a pesar de poner en contacto los materiales zeolíticos con un sistema micelar (es decir una solución de concentración de tensoactivo por arriba de la CMC), la cantidad de tensoactivo retenida no es suficiente para alcanzar la formación de bicapas.

Si bien la segunda modificación no contribuye a aprovechar el total de la CIC del material, debido a su baja concentración de cationes de surfactante, la primera modificación comprometería la formación de una bicapa, según algunos autores como Zheng *et al.*, (2013), quienes sugirieron que en el caso de las arcillas se presenta el mismo fenómeno que en las zeolitas. Los investigadores reportaron que cantidades de surfactante por debajo de la CIC forman una monocapa mientras que cantidades de 1 a 2 veces por encima de su CIC implican la formación de una bicapa. Este fenómeno

no se manifiesta en el material AM1_{TQA} utilizado en el presente trabajo, donde el porcentaje de material cubierto solo alcanza el 112% al aplicar el doble de iones HDTMA⁺ relacionados con su CIC y sugiriendo la formación de una semidoble capa.

3.3. Caracterización de los materiales

3.3.1. Espectroscopia IR

Los espectros FTIR para los materiales A_{TQA}, AM1_{TQA}, Na-Z_{OXA}, ZM2_{OXA}, Na-Z_{CHI}, ZM2_{CHI} y HDTMA-Br fueron analizados en un rango de 4,000–500 cm⁻¹ (Figura 3. 6).

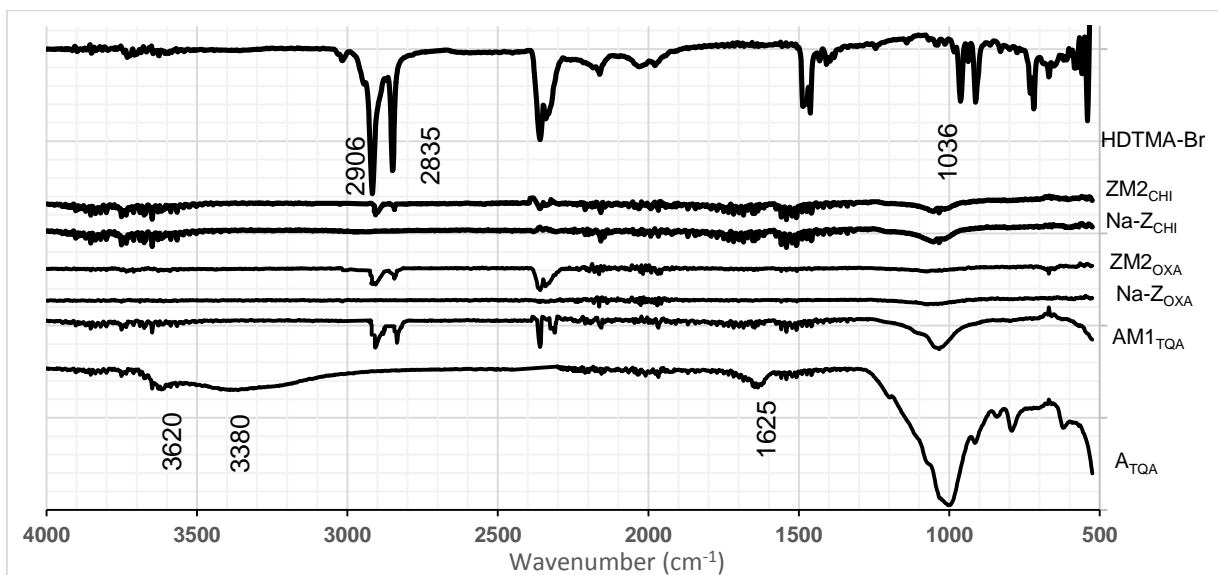


Figura 3. 6. Espectros FTIR de HDTMA-Br, zeolitas y arcilla naturales y modificadas.

Estos espectros FTIR fueron obtenidos para confirmar la presencia del surfactante en los materiales que se modificaron. Los espectros de las muestras modificadas muestran un bandas en 2906 y 2835 cm⁻¹, las cuales están relacionadas con las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas de los enlaces C-H de los grupos metil y metilenos del surfactante (Zhan *et al.*, 2011). Estas bandas son más intensas en las organoarcillas que en las organozeolitas, este incremento es proporcional a la cantidad de surfactante en cada material y concuerda con lo determinado previamente en el análisis de carbono. La presencia de estas bandas y la ausencia de ellas en los

materiales, previa modificación, confirma que estas corresponden al surfactante incorporado.

Si se comparan los espectros de las zeolitas, se observa que las bandas comunes permanecen sin alteración, indicando que la estructura básica de los cristales permanecen iguales después de la modificación.

Las bandas características de la bentonita (A_{TQA}) que aparecen a $3620-3380\text{ cm}^{-1}$ como bandas amplias se asignan a vibraciones de OH^- las cuales probablemente surgen de la sustitución en las capas tetra y octaédricas de la bentonita (Wilson, 1994). También pueden atribuirse a los grupos superficiales Si-OH y agua molecular adsorbida (Kabra *et al.*, 2013).

Una banda en 1625 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de flexión del agua coordinada presente en la bentonita (Magaña *et al.*, 2008). La banda a 1034 cm^{-1} del material Na-C puede corresponderse con vibraciones de tensión del grupo Al-OH (Yuan *et al.*, 2008).

3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología típica de una zeolita natural tipo clinoptilolita se muestra como cristales, mismos que a su vez tienen la forma de ataúdes (Bosch *et al.*, 2011; Tsitsishvili *et al.*, 1992). En el caso de las zeolitas utilizadas en la presente investigación se observan (Figura 3.7a y Figura 3.8a) estas estructuras representativas de la clinoptilolita en ambos materiales. La estructura permanece igual en los materiales modificados pero pueden observarse cristales cubiertos con una especie de lámina, identificadas con un círculo en las Figuras 3.7b y 3.8b. Este resultado puede indicar la presencia de una capa orgánica, formada sobre la superficie de la zeolita tratada con HDTMA-Br (Baeza-Alvarado y Olguín, 2011).

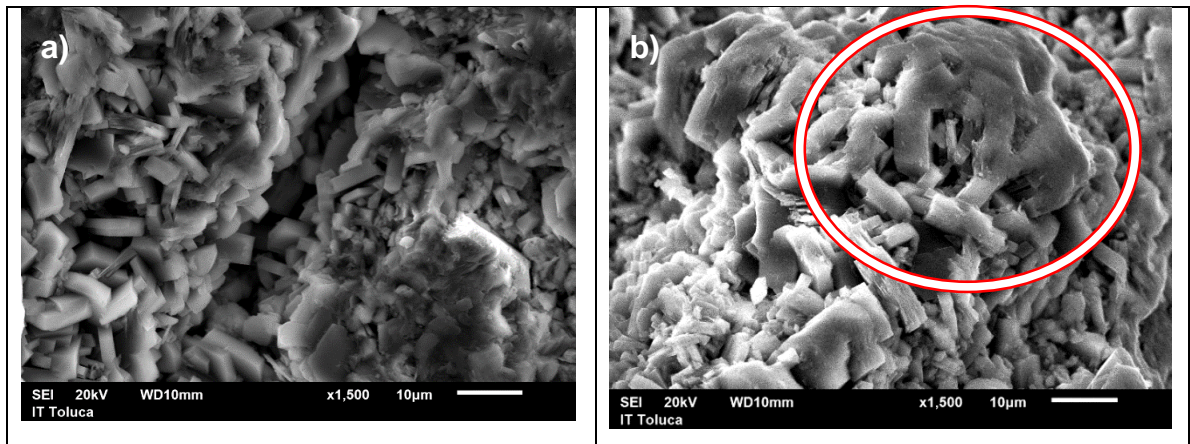


Figura 3.7. Micrografía del material a) Na-Z_{CHI} y b) ZM2_{CHI}.

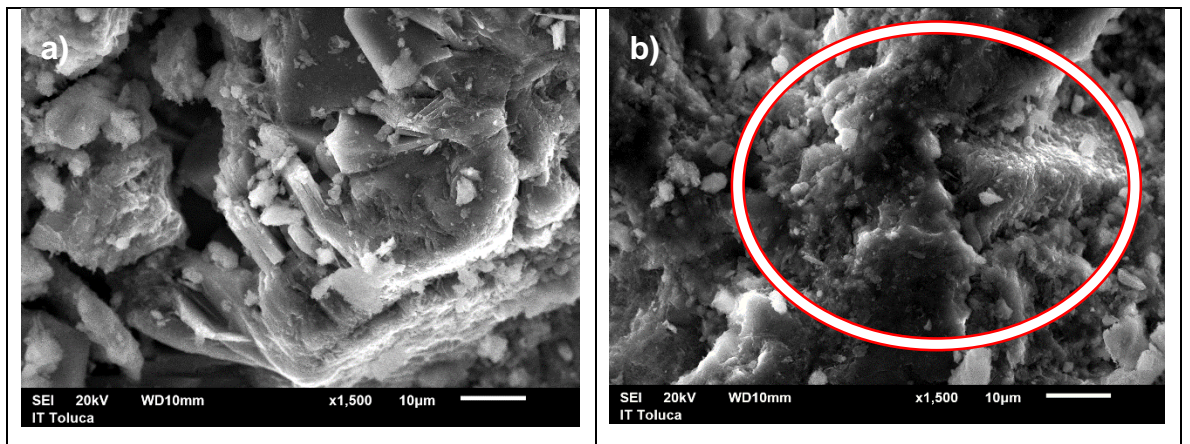


Figura 3.8. Micrografía del material a) Na-Z_{Oxa} y b) ZM2_{OXA}.

La Figura 3.9 a y b, muestra la morfología de una bentonita antes y después de la modificación, respectivamente. La arcilla sódica inicialmente posee una superficie lisa (Figura 3.9a), pero en la imagen correspondiente a la Figura 3.9b, (después de la modificación), se observan cambios en la morfología del material donde la superficie se ve erosionada. Este cambio en la morfología puede atribuirse a los cationes de HDTMA⁺ dentro de las láminas de la bentonita.

Por otro lado, las zeolitas son minerales con alto contenido de Si, Na⁺ y K⁺ (Miyashiro y Shido, 1970), estos cationes son considerados como cationes de intercambio. Los datos obtenidos mediante el análisis EDS (detallado en la Tabla 3.2) mostraron que la zeolita de Oaxaca contenía mayor cantidad de Si, Na⁺ y K⁺ en comparación con la

zeolita de Chihuahua revelando por qué la zeolita Na-Z_{OXA} presentó una mayor CICE que la Na-Z_{CHI}, como lo estableció Díaz-Nava *et al.* (2005). A su vez, también concuerda con las cantidades de surfactante retenidas por cada material, determinado previamente.

Por otra parte, la relación Si/Al en las zeolitas juega un papel importante en cuanto a su capacidad de intercambio catiónico externa (Baeza-Alvarado y Olguín, 2011). De acuerdo a Giannetto (1990) un valor mayor de Si/Al indica una menor capacidad de intercambio. Esto puede confirmarse con los resultados obtenidos para los minerales, objeto de estudio, donde la relación para la zeolita de Chihuahua es de 5.03 y 3.7 para la de Oaxaca. Esto último también concuerda con lo reportado para otras zeolitas del tipo de las clinoptilolita (Bosch *et al.*, 2011).

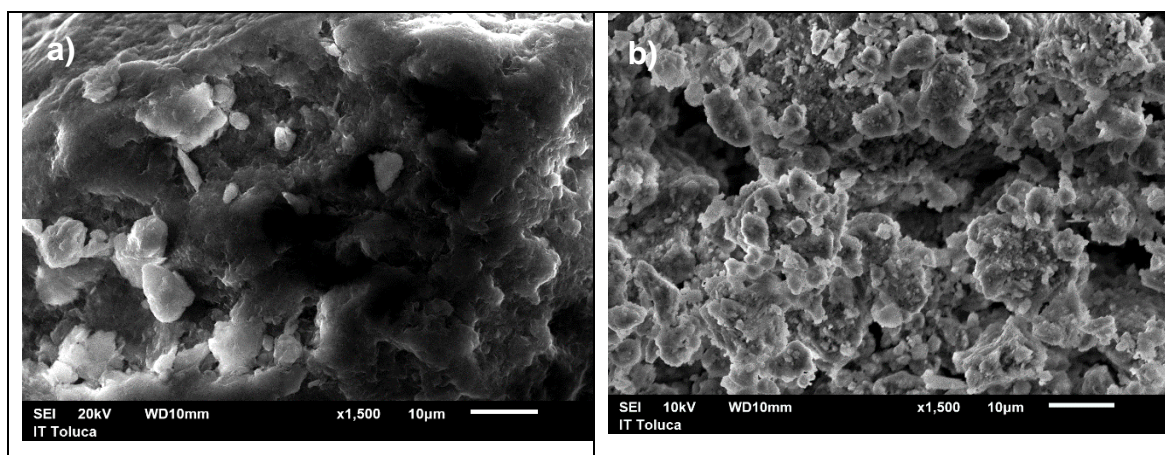


Figura 3.9. Micrografía de material a) Na-A y b) AM1_{TQA}.

La composición elemental de Na-Z_{CHI}, ZM2_{CHI}, Na-Z_{OXA} and ZM2_{OXA} muestra variaciones en los porcentajes de cationes (Tabla 3. 2). El sodio en menor cantidad en Na-Z_{CHI} con respecto a Na-Z_{OXA}, (2.02 comparado con 2.70%). A su vez estas cantidades disminuyen con la modificación dando como resultado porcentajes de 1.3 y 1.1% para ZM2_{CHI} y ZM2_{OXA}, respectivamente. El porcentaje de potasio muestra la misma tendencia disminuyendo de 0.8 y 21.6% hasta 0.6 y 4.9%, respectivamente. Este comportamiento puede estar relacionado con el proceso de intercambio catiónico en las zeolitas modificadas.

En el caso de la bentonita la relación Si/Al obtenida para la arcilla natural concuerda con reportes previos donde se establecen valores entre 4 y 6 (Tuesta *et al.*, 2005). La presencia de Fe³⁺ es común en esta clase de material aunque su ausencia en los materiales Na-Z_{OXA}, ZM_{2OXA} y A_{TQA} puede atribuirse tanto a su baja concentración como a las características semicuantitativas de esta técnica y no a la ausencia total de este elemento. Las láminas de las arcillas se encuentran separadas unas de otras por cationes débilmente hidratados como el Mg²⁺ que se hace presente en los materiales Na-A y AM1_{TQA} en porcentajes de 4.3 y 3.7%, respectivamente. Por otro lado, el contenido de carbono que se incrementa de 2.1% a 24.5% denota la presencia de HDTMA⁺ en la arcilla y la zeolita de Chihuahua, su ausencia en la zeolita de Oaxaca se atribuye a la heterogeneidad del material y a la técnica puntual que puede no detectar al C en los granos de muestras analizadas.

Tabla 3. 2 Composición elemental EDS de zeolitas y arcilla

Elemento	Na-Z_{CHI}	ZM_{2CHI}	Na-Z_{OXA}	ZM_{2OXA}	A_{TQA}	AM1_{TQA}
O	58.2	57.0	98.2	97.6	93.8	97.2
Na	2.02	1.3	2.7	1.1	-	-
Al	5.02	4.42	9.9	9.9	7.3	10.0
Si	25.3	23.4.	36.8	53.1	50.6	47.9
K	0.8	0.6	21.6	4.9	-	3.1
Mg	0.32	0.43	-	-	4.3	3.7
C	7.6	11.37	-	-	2.1	24.5
Fe	0.9	0.7	-	-	-	4.5
Ca	0.9	0.8	-	-	-	-

3.3.3. Difracción de rayos X

Por medio de la Difracción de Rayos X se verificó que las dos zeolitas utilizadas en este estudio contienen clinoptilolita según la carta JCPDS 13-0304. Ambos materiales sin modificar no solo contienen clinoptilolita sino también cuarzo, mordenita, heulandita, calcita y cristobalita, probablemente en pequeña proporción si se asocian las cantidades a las intensidad de los picos (JCPDS 89-1961, 11-0155, 85-1386, 55-0586 y 89-3607, respectivamente).

De acuerdo a Díaz-Nava *et al.* (2005) y Thanos *et al.* (2012) la modificación con surfactante no debe provocar cambios significativos en la cristalinidad de las rocas zeolíticas. Por el contrario, estudios como el de Thanos *et al.* (2012) y Naranjo *et al.* (2015) señalan que en el caso de las bentonitas, el espectro de difracción muestra que el proceso de modificación causa alteraciones en la estructura del mineral incrementando el valor de los espacios interlaminares de la bentonita como también se pudo observar en la bentonita AM1_{TQA}. La expansión de los espacios interlaminares puede indicar la presencia de las moléculas del surfactante en la bentonita (Plachá *et al.*, 2008)

3.4. Cuantificación de atrazina

Los espectros de absorción Figura 3.10 permiten identificar que a 222 nm, es posible cuantificar la cantidad de atrazina en los sobrenadantes resultantes del contacto con los diferentes materiales adsorbentes utilizados en la investigación.

El espectro obtenido y comparado con el reportado por Tarek *et al.*, (2011) para concentraciones de 4 a 12 (mg/L) es similar. Aun cuando se utiliza el herbicida comercial la longitud de onda es la misma pero el valor de la absorbancia se ve desplazado ligeramente hacia un valor mayor aproximado de 0.2.

La curva de calibración obtenida para la atrazina grado analítico arrojó un coeficiente de correlación lineal de 0.9996 y 0.9993 para el herbicida comercial. Como ambos valores fueron cercanos a la unidad se pudo inferir el buen ajuste lineal de los datos experimentales (Figura 3.11).

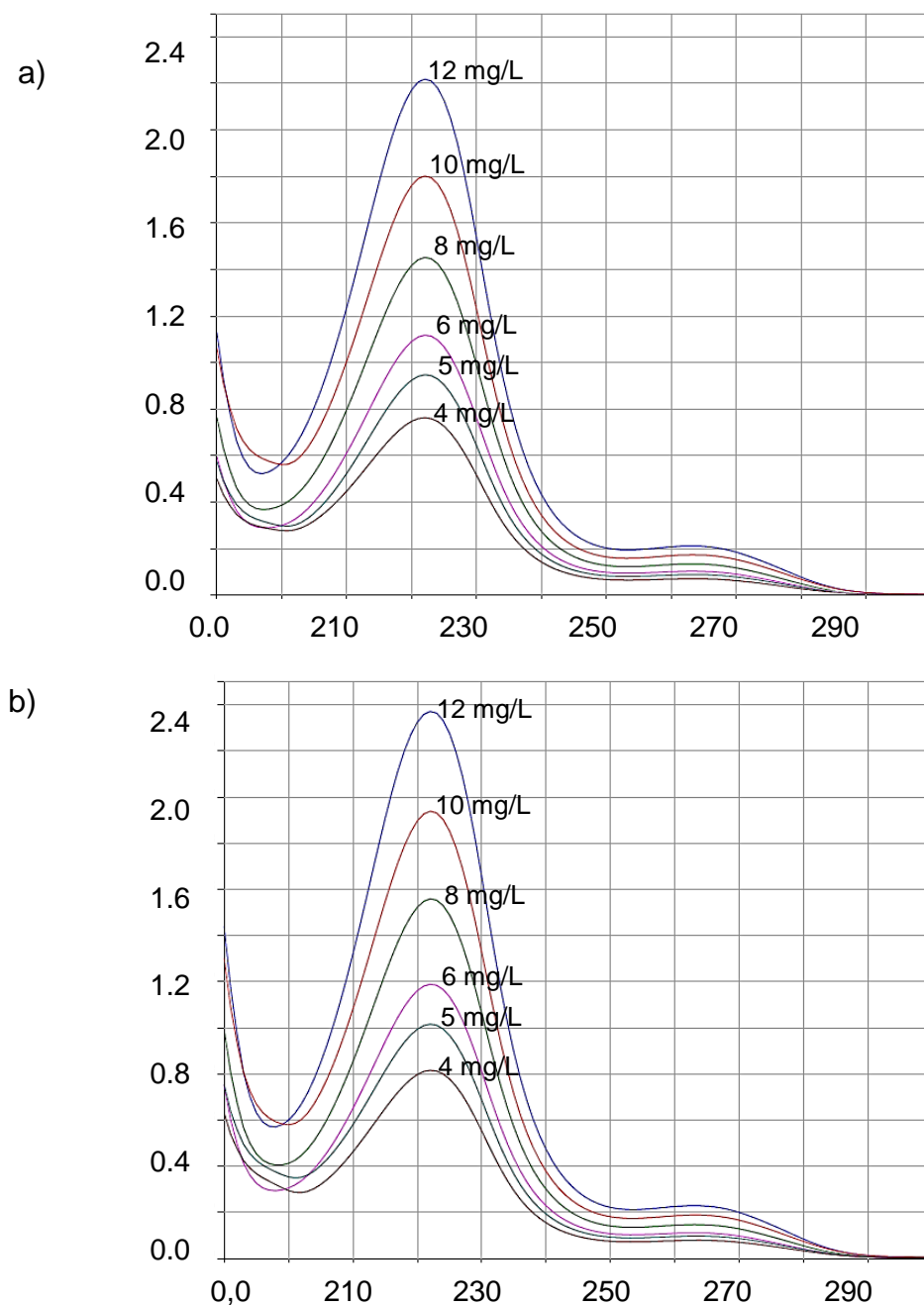


Figura 3. 10. Espectros de absorción para diferentes concentraciones a) atrazina grado analítico b) atrazina comercial.

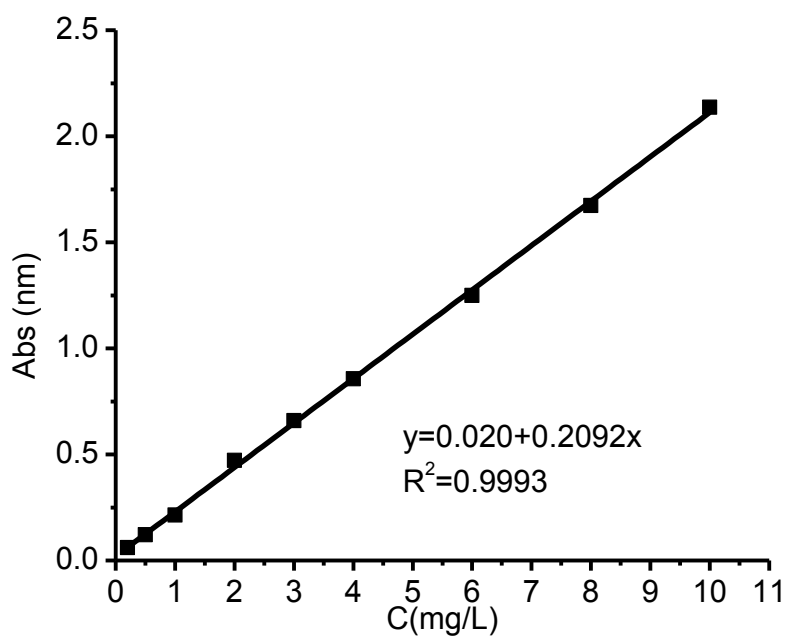
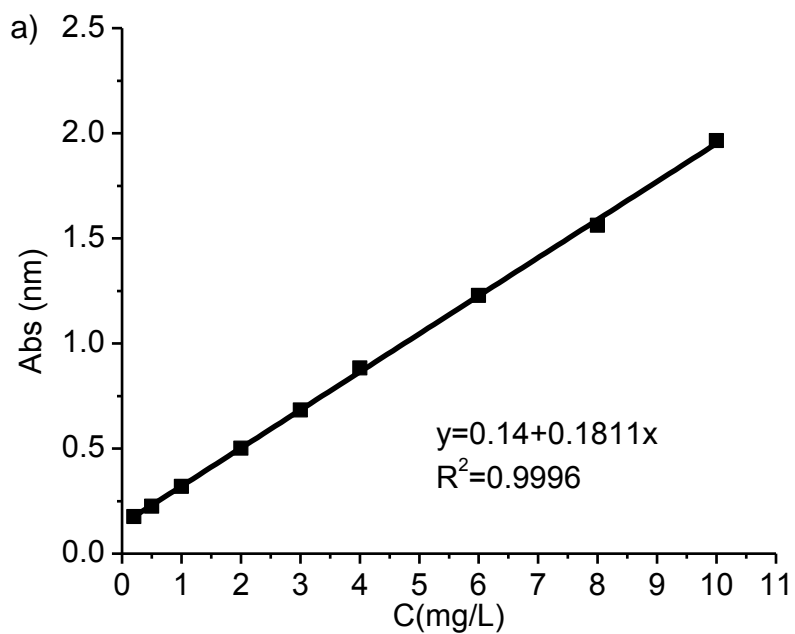


Figura 3.11. Curva de calibración para las soluciones de a) atrazina grado analítico y b) atrazina comercial.

3.4. Adsorción de atrazina

3.4.1. Evaluación de las cinéticas de adsorción

Todas las cinéticas reportadas a continuación se realizaron bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo, pH y velocidad de agitación, señaladas en el apartado 2.7.1. La Tabla 3.3 detalla los resultados obtenidos de la cinética de adsorción con la zeolita de Chihuahua homoiónica y las Tabla 3.4 y Tabla 3.5 muestran los datos de la cinética de adsorción del herbicida con los materiales modificados.

Tabla 3.3 Datos de la cinética de adsorción para el material Na-Z_{CHI}

Tiempo (h)	q _t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.0117	0.0065	2.34	6.89
0.5	0.0036	0.0037	0.73	6.92
2	0.0114	0.0114	2.30	7.02
4	0.0065	0.0073	1.30	7.23
8	0.0126	0.0146	2.53	7.21
12	0.0061	0.0087	1.23	7.09
16	0.0161	0.0151	3.23	7.23
20	0.0137	0.0079	2.75	7.15
24	0.0055	0.0076	1.10	7.29
36	0.0112	0.0071	2.25	7.16
48	0.0118	0.0081	2.37	7.12

Tabla 3.4 Datos de la cinética de adsorción para el material ZM1_{CHI}

Tiempo (h)	q _t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.0054	0.0047	1.08	7.36
0.5	0.0100	0.0006	2.00	7.23
2	0.0230	0.0008	4.59	7.12
4	0.0246	0.0001	4.91	7.25
8	0.0300	0.0028	5.99	6.98
12	0.0333	0.0008	6.66	7.21
16	0.0358	0.0051	7.16	7.25
20	0.0345	0.0023	6.90	7.34
24	0.0395	0.0015	7.91	7.18
36	0.0407	0.0025	8.13	7.16
48	0.0411	0.0015	8.22	7.18

Tabla 3.5 Datos de la cinética de adsorción para el material ZM2_{CHI}

Tiempo (h)	q _t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.0860	0.0006	17.21	7.23
0.5	0.0906	0.0007	18.19	7.32
2	0.0954	0.0001	19.10	7.12
4	0.0986	0.0013	19.76	7.04
8	0.1015	0.0006	20.32	7.23
12	0.1042	0.0027	20.89	7.12
16	0.1115	0.0008	22.37	7.27
20	0.1138	0.0034	22.78	7.02
24	0.1162	0.0040	23.28	7.21
36	0.1169	0.0034	23.42	7.31
48	0.1159	0.0042	23.23	7.29

Las cinéticas de los materiales Na-Z_{CHI}, ZM1_{CHI} y ZM2_{CHI} mostraron que la remoción del contaminante es baja cuando la superficie del material se somete solo al proceso de homoionización. Mientras que la modificación de su superficie con surfactante incrementa su capacidad de adsorción, revelando porcentajes de remoción de hasta 23.42%, para la ZM2_{CHI}.

El tiempo de equilibrio de la ZM1_{CHI} y ZM2_{CHI} es de 24 horas (Figura 3.12).

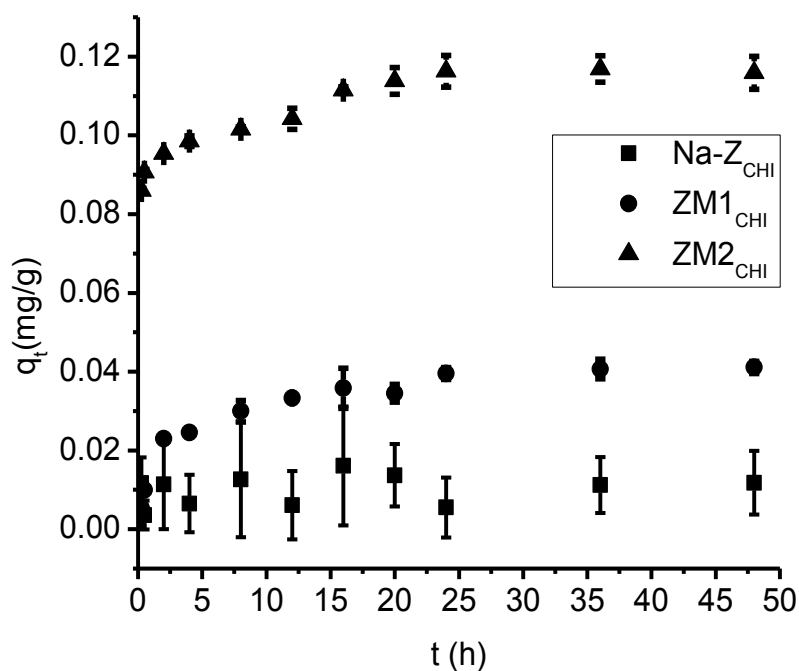


Figura 3.12. Cinética adsorción de atrazina con zeolita de Chihuahua.

Con el propósito de conocer la naturaleza del sistema se aplicaron los modelos de Lagergren y Ho para ambos materiales (Figura 3.13).

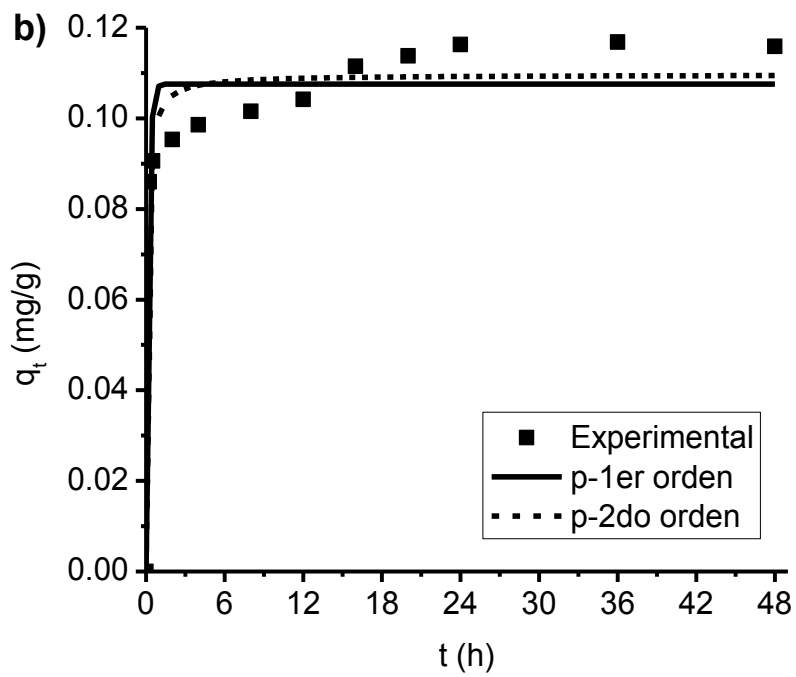
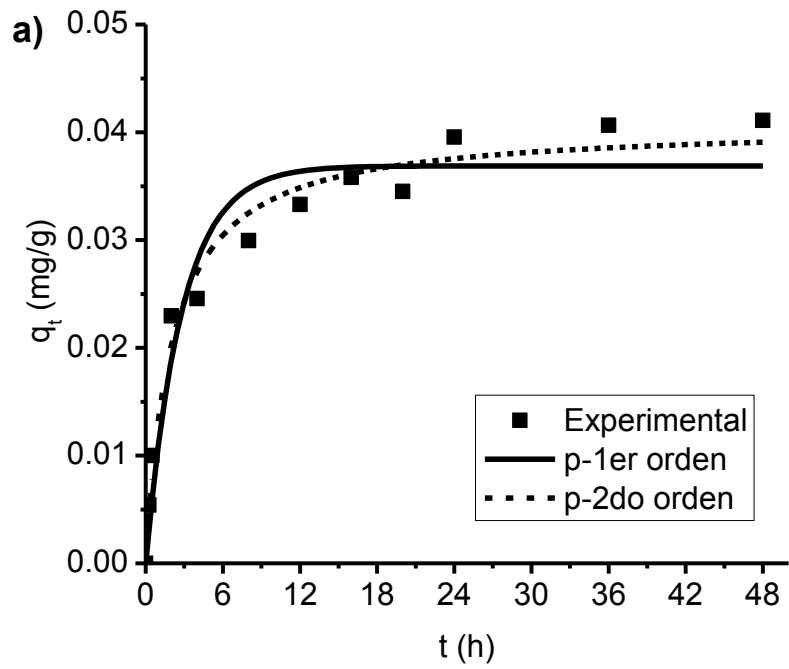


Figura 3.13. Modelos cinéticos de los sistemas de atrazina con a) ZM1_{CHI} b) ZM2_{CHI}.

Los parámetros obtenidos para cada modelo se resumen en la Tabla 3.6. Se concluye que el proceso fue mejor descrito por el modelo de Ho que señala la posible remoción por medio de un proceso de quimisorción. También puede observarse que los parámetros de q_e experimental y teórico son muy próximos para este modelo.

Tabla 3.6 Resumen de parámetros para modelos cinéticos de ZM1_{CHI} y ZM2_{CHI}

Material	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	Modelo p-1er orden			Modelo p-2do orden		
		K_L (h ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2 X^2 SR ²	K_2 (g/mg-h)	q_e (mg/g)	R^2 X^2 SR ²
ZM1 _{CHI}	0.0395	0.346	0.037	0.937 1.3E-5 1.3E-4	11.820	0.041	0.977 4.6E-6 4.6E-5
ZM2 _{CHI}	0.116	6.119	0.106	0.932 6.9E-5 6.9E-4	130.97	0.107	0.957 4.4E-5 4.4E-4

Al aplicar el modelo de difusión intrapartícula, el gráfico mostró una multilinealidad correspondiente a las tres zonas que usualmente se describen con este modelo (Figura 3.14). Denotando que tanto la difusión a través de la capa límite como la difusión intrapartícula operaron en el proceso de adsorción, solo que a diferentes intervalos de tiempo.

Para establecer el paso limitante, los datos fueron analizados con el modelo de Boyd. En las gráficas se observa que la recta no pasó por el origen de coordenadas, por lo cual se pudo inferir que el proceso está gobernado por la difusión a través de la película de líquido que bordea a la partícula de adsorbente, tanto para una modificación como para la otra (Figura 3.15).

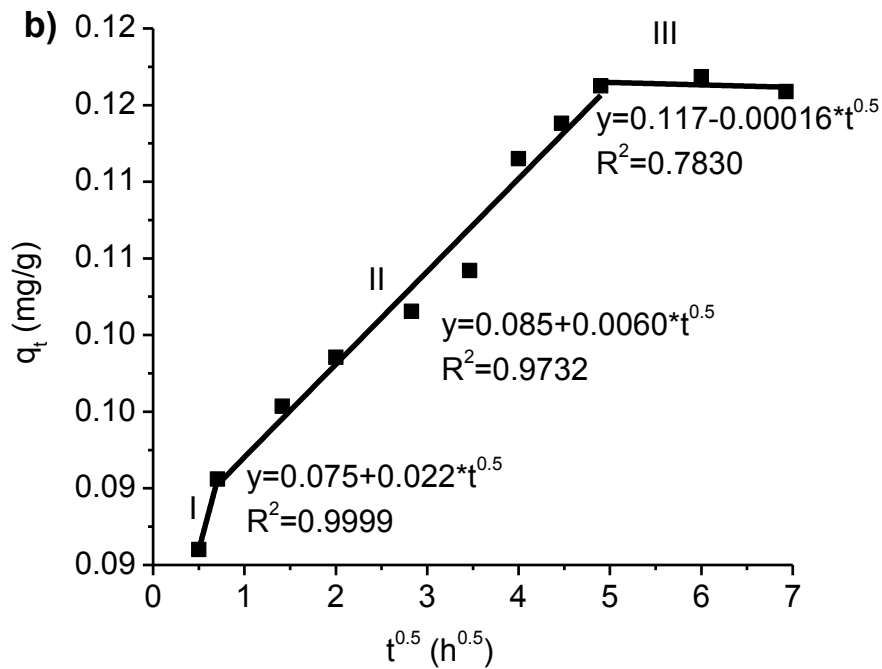
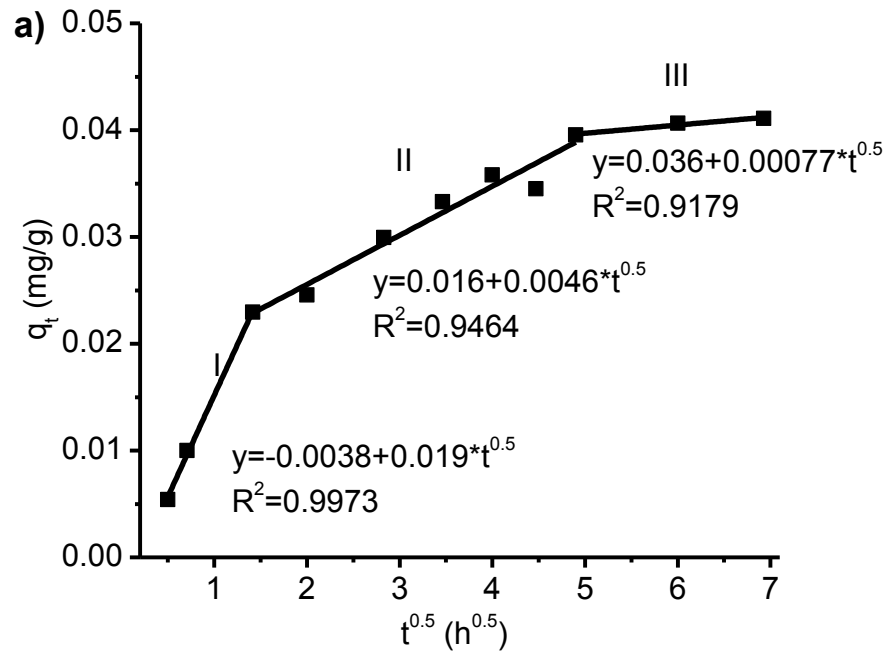


Figura 3.14. Gráfica del modelo de difusión intrapartícula para a) ZM1_{CHI} y b) ZM2_{CHI} en la remoción de atrazina.

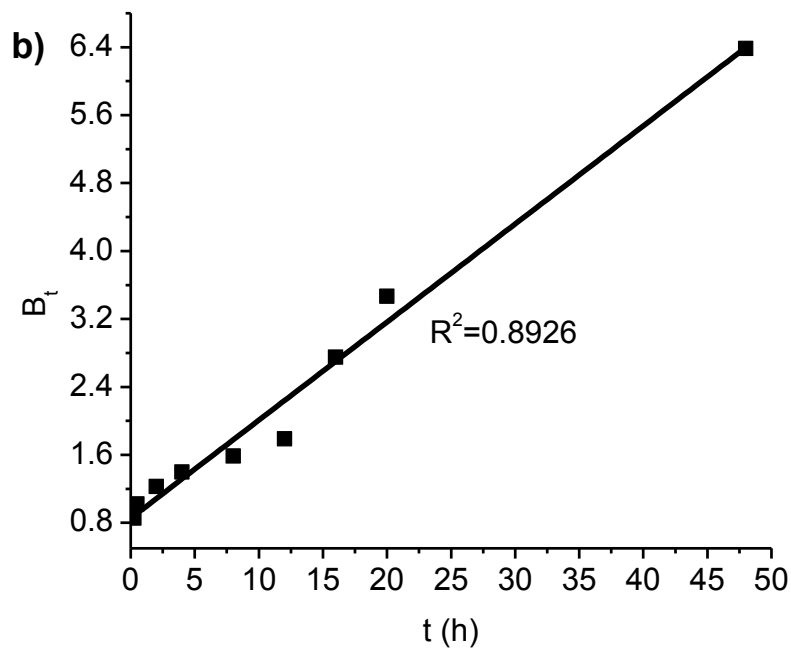
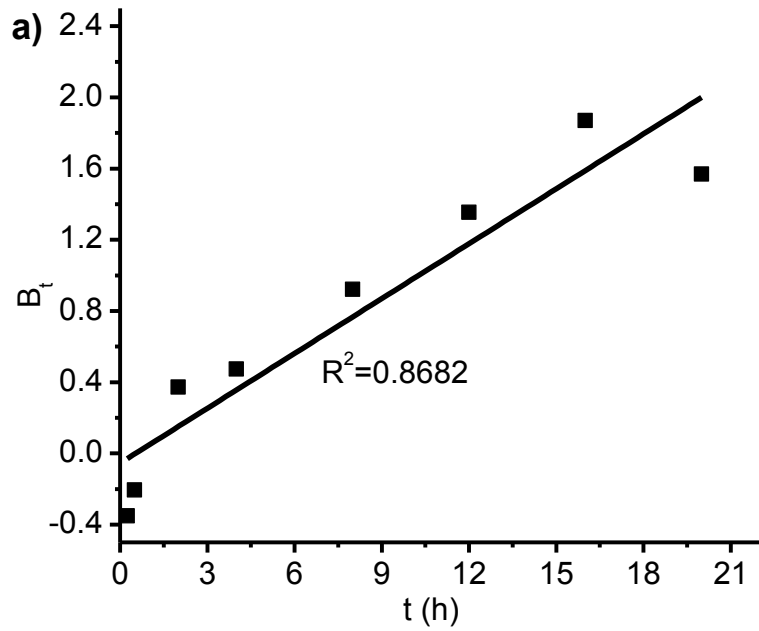


Figura 3.15. Gráfica para el análisis del modelo de Boyd para a) ZM1_{CHI} b) ZM2_{CHI}.

La ausencia de linealidad de los datos en la gráfica establece que el proceso está gobernado por la difusión a través de la película de líquido que bordea a la partícula

de adsorbente. Por esta razón es posible calcular la constante de velocidad de transferencia de masa (k_s), en ambos procesos, aplicando el modelo de transferencia de masa y considerando los resultados de la etapa I del modelo de difusión intrapartícula. Los datos obtenidos para ambos modelos se detallan en la Tabla 3.7. La diferencia está dada por los valores de este parámetro (k_s), donde se observa que en la medida que la cantidad de HDTMA⁺ en el material fue menor, la velocidad de transferencia de masa externa desde la solución a la superficie del material disminuyó. Si se analizan en conjunto estos parámetros cinéticos, es posible que la resistencia a la transferencia de masa aumenta de forma directamente proporcional al grosor de la capa límite que rodea a la partícula (C).

Tabla 3.7 Constantes del modelo de difusión intrapartícula y transferencia de masa para ZM1_{CHI} y ZM2_{CHI}

Material	Modelo de difusión intrapartícula			Modelo de transferencia de masa	
	k_d (mg/g h ^{0.5})	C	R ²	k_s (m/h)	R ²
ZM1 _{CHI}	0.005	0.016	0.946	0.088	0.868
ZM2 _{CHI}	0.006	0.085	0.973	0.009	0.893

La cinética de adsorción con el material Na-Z_{OXa} mostró (Tabla 3.8), al igual que el material Na-Z_{CHI}, baja eficiencia en la remoción de la atrazina, alcanzando un porcentaje máximo de remoción de 3.84%.

Tabla 3.8 Datos de la cinética de para el material Na-Z_{OXA}

Tiempo (h)	q _t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.0040	0.0057	0.84	7.13
0.5	0.0010	0.0000	0.22	7.49
2	0.0060	0.0071	1.24	7.57
4	0.0035	0.0021	0.73	7.60
8	0.0070	0.0071	1.46	7.32
12	0.0025	0.0007	0.48	7.66
16	0.0055	0.0064	1.15	7.62
20	0.0050	0.0042	0.98	7.72
24	0.0140	0.0057	2.84	7.43
36	0.0190	0.0014	3.84	7.34
48	0.0147	0.0047	2.92	7.18

La remoción se incrementó con el material zeolítico de Oaxaca (Tabla 3.9 y 3.10).

Tabla 3.9 Datos de la cinética de adsorción para el material ZM1_{OXA}

Tiempo (h)	q _t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.0105	0.0021	2.11	7.34
0.5	0.0180	0.0053	3.60	7.21
2	0.0480	0.0000	9.62	7.13
4	0.0620	0.0028	12.42	7.16
8	0.0685	0.0050	13.73	7.09
12	0.0740	0.0028	14.82	6.91
16	0.0771	0.0002	15.45	7.02
20	0.0801	0.0041	16.03	7,23
24	0.0827	0.0018	16.55	7.41
36	0.0827	0.0038	16.59	7.12
48	0.0820	0.0042	16.42	7.21

Tabla 3.10 Datos de la cinética de adsorción para el material ZM2_{OXA}

Tiempo (h)	qt (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.109	0.011	21.93	7.12
0.5	0.115	0.006	23.11	7.31
2	0.122	0.004	24.34	7.15
4	0.139	0.008	27.95	7.31
8	0.160	0.006	31.96	7.12
12	0.168	0.002	33.60	7.04
16	0.171	0.001	34.32	6.94
20	0.175	0.001	35.07	6.61
24	0.176	0.002	35.35	7.24
36	0.173	0.002	34.69	7.12
48	0.175	0.003	35.16	7.23

La modificación controlada a la que se somete el material genera que este muestre una afinidad mayor por el contaminante, lo que se ve reflejado en los porcentajes de remoción alcanzados que ascienden hasta el 35.35%, como sucedió con el material zeolítico de Chihuahua.

El equilibrio para el material ZM1_{OXA} fue de 24 horas y fue de 20 horas para ZM2_{OXA} (Figura 3.16).

La diferencia entre los tiempos de equilibrio se observa solo en el caso de ambos materiales zeolíticos, cuando la modificación realizada correspondió a la controlada, la cual fue solo de 4 horas.

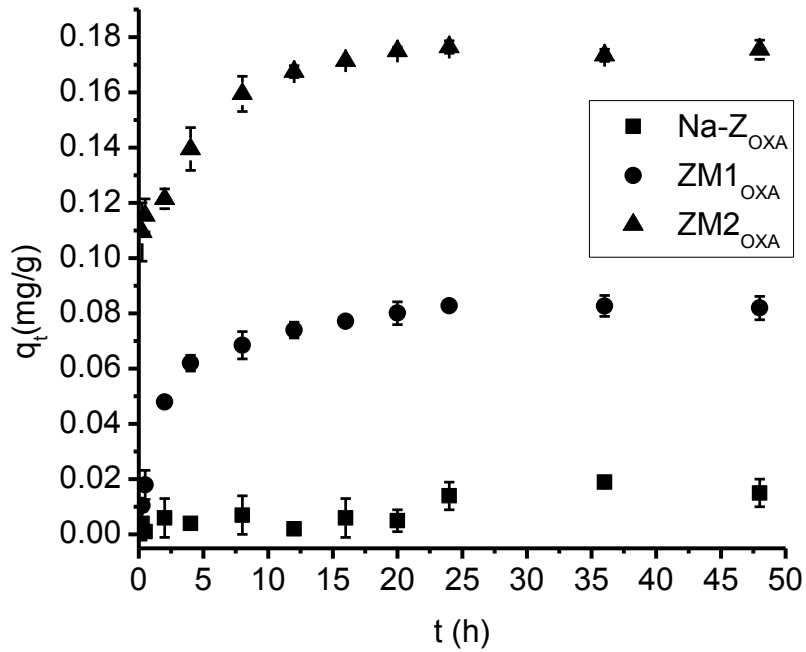


Figura 3.16. Cinética de adsorción de atrazina con zeolita de Oaxaca.

La aplicación de los modelos cinéticos, en este caso, también muestra que el mejor ajuste se da con el modelo de Ho (Figura 3.17). A pesar de ser materiales zeolíticos de depósitos diferentes, el proceso por el cual transcurre la adsorción de atrazina no cambió. En ambos casos se asocia a un proceso de quimisorción y debe estar en relación con la interacción con el surfactante utilizado en la modificación y adsorbido en los materiales naturales.

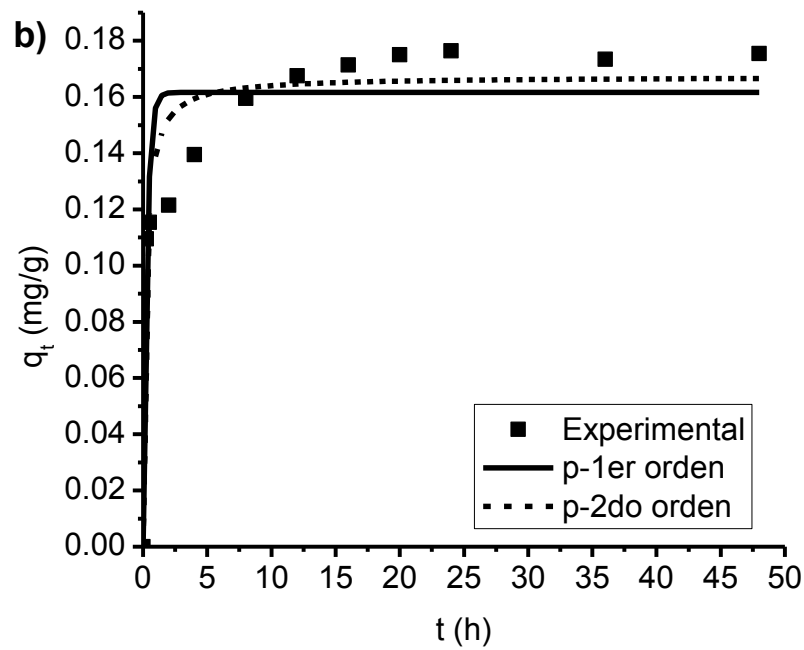
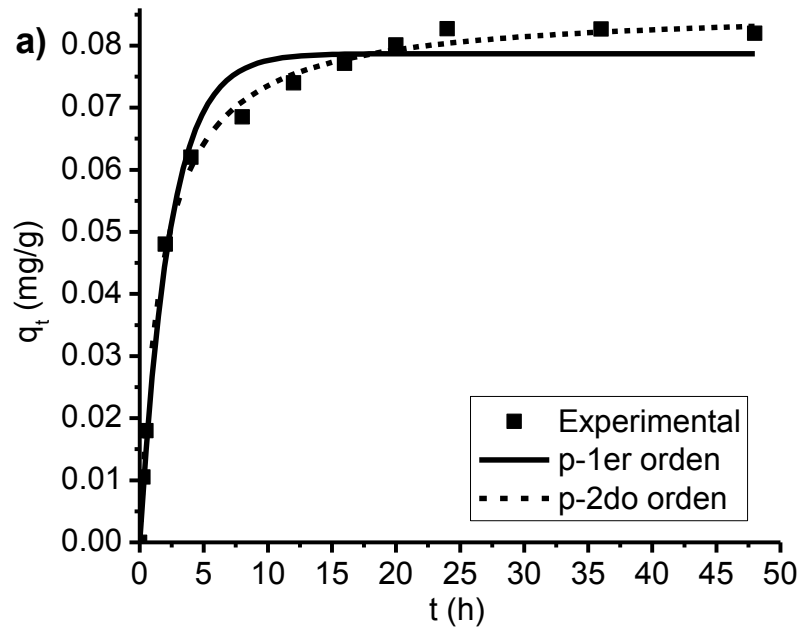


Figura 3.17. Modelos cinéticos de los sistemas de atrazina con a) ZM1_{OXA}
b) ZM2_{OXA}.

La evaluación de los parámetros estadísticos para el modelo de Ho es más significativo que para el modelo de p-1er orden lo que significa que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de p-2do orden y por ende que posiblemente el proceso de remoción se lleve a cabo en un material de superficie heterogénea y que se presente una quimisorción (Tabla 3.11). Los valores de q_e experimental y teórico también se aproximan mejor con este modelo.

Tabla 3.11 Resumen de parámetros para modelos cinéticos de ZM1_{OXA} y ZM2_{OXA}

Material	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	Modelo p-1er orden			Modelo p-2do orden		
		K_L (h ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2 χ^2 SR ²	K_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R^2 χ^2 SR ²
ZM1 _{OXA}	0.083	0.435	0.076	0.984 1.51E-5 1.51E-4	6.855	0.084	0.998 2.37E-6 2.37E-5
ZM2 _{OXA}	0.175	3.755	0.162	0.865 3.51E-4 3.51E-3	34.182	0.167	0.923 2.00E-4 2.00E-3

El modelo de difusión de intrapartícula aplicado a los resultados obtenidos con este material zeolítico muestra una gráfica similar a la del material zeolítico de Chihuahua, señalando la presencia de tres zonas lineales, las cuales fueron interpretadas de la misma manera que el caso anterior (Figura 3.18).

Los valores de los coeficientes de correlación (R^2) para las gráficas del modelo de Boyd (Figura 3.19) determinaron que se aleja de la linealidad, por lo cual y de la misma manera que para las modificaciones de la zeolita de Chihuahua, el paso limitante es la difusión a través de la capa límite.

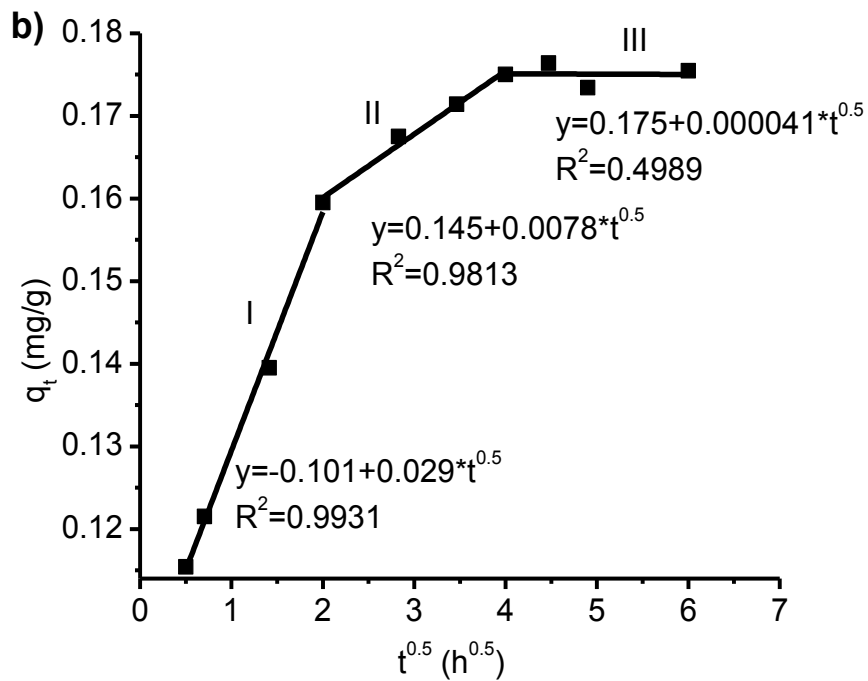
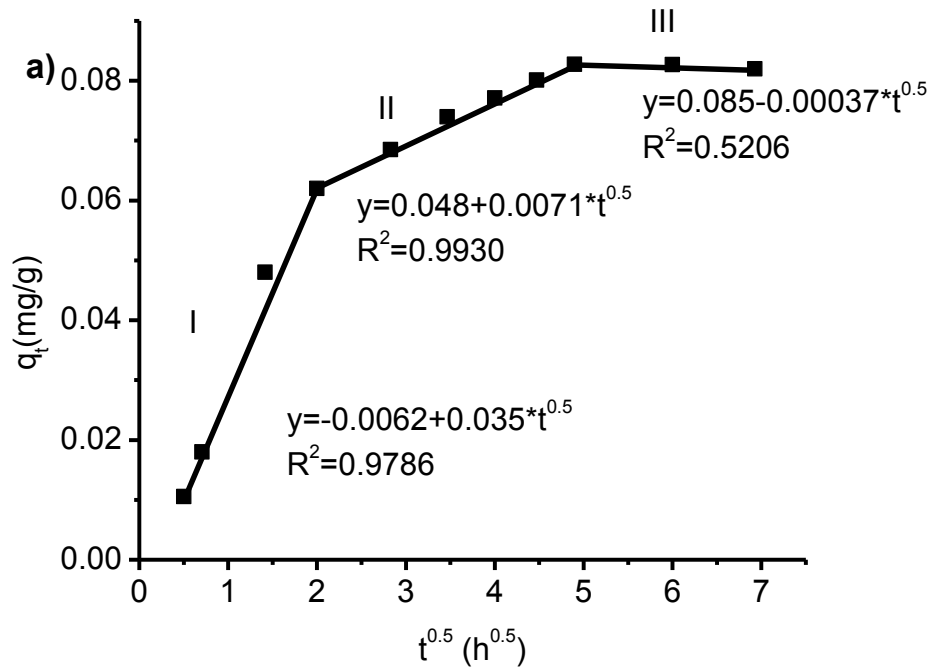


Figura 3.18. Gráfica del modelo de difusión intrapartícula a) ZM1_{OXA} b) ZM2_{OXA}.

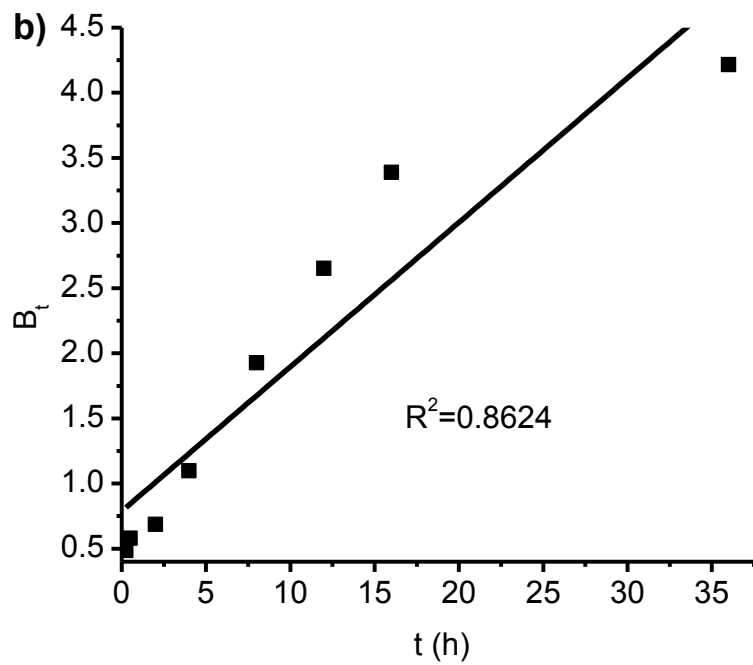
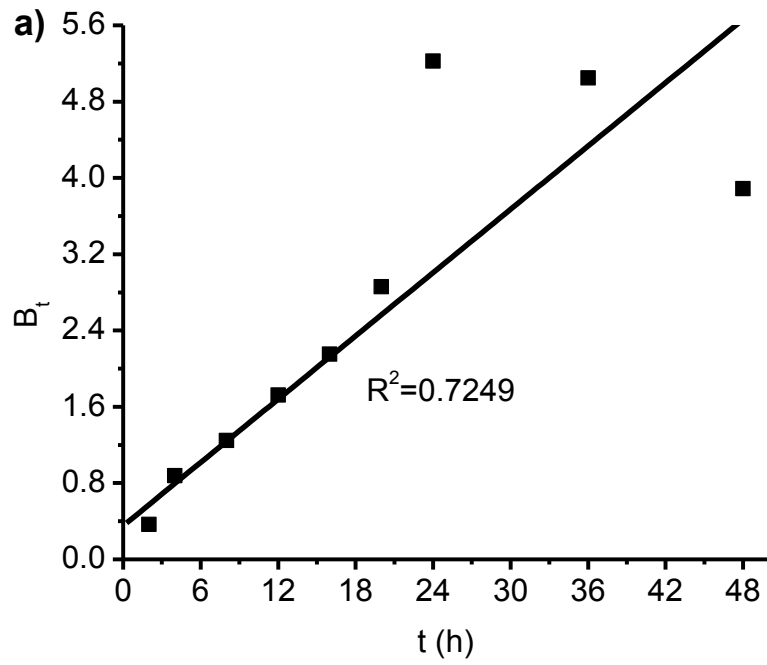


Figura 3.19. Gráfica para análisis del modelo de Boyd a) ZM1_{OXA} b) ZM2_{OXA}.

La Tabla 3.12 señala los valores de los coeficientes y constantes obtenidos para el modelo de difusión intrapartícula y el modelo de transferencia de masa.

Tabla 3.12. Constantes del modelo de difusión intrapartícula y transferencia de masa para ZM1_{OXA} y ZM2_{OXA}

Material	Modelo de difusión intrapartícula			Modelo de transferencia de masa	
	k_d (mg/g h ^{0.5})	C	R ²	k_s (m/h)	R ²
ZM1 _{OXA}	0.0071	0.048	0.9930	0.042	0.7249
ZM2 _{OXA}	0.0078	0.145	0.9813	0.010	0.8624

Al parecer las características comunes de ambos materiales zeolíticos y aquellas que se generan con la modificación, por medio del uso del surfactante, les confieren peculiaridades y comportamientos diferentes, que determinan que en ambos casos el paso limitante lo genera la difusión de la capa límite en lugar de la difusión intrapartícula. Sin embargo, el análisis de los parámetros obtenidos para cada modelo, no sigue el mismo comportamiento para la zeolita de Oaxaca modificada con respecto a la de Chihuahua. Esto puede atribuirse no solo a la cantidad de HDTMA⁺ sino también a las características morfológicas y estructurales que fueron determinadas en estudios previos por otros investigadores (Díaz-Nava *et al.*, 2005).

En el caso de la arcilla natural, se observa una remoción superior al de las zeolitas sódicas, aun cuando el comportamiento es similar. Después de las 20 horas con la arcilla se alcanza el equilibrio, exhibiendo porcentajes de remoción de hasta el 8% (Tabla 3.13). Ahora bien, si ésta se compara con ambas zeolitas modificadas el porcentaje de remoción es menor. Como es evidente, la modificación tanto en materiales arcillosos como zeolíticos es determinante para el proceso de mayor remoción de la atrazina.

Tabla 3.13 Datos de la cinética de adsorción para el material ATQA

Tiempo (h)	q _t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.0122	0.0158	2.48	6.98
0.5	0.0034	0.0006	0.72	7.69
2	0.0270	0.0070	5.39	7.37
4	0.0296	0.0260	5.93	7.36
8	0.0011	0.0001	0.27	7.41
12	0.0219	0.0139	4.39	7.47
16	0.0052	0.0054	1.04	7.96
20	0.0056	0.0034	1.10	7.20
24	0.0921	0.0028	18.48	7.14
36	0.0762	0.0016	15.24	7.28
48	0.0868	0.0003	17.43	7.47

Los porcentajes de remoción y valores de q_t para las arcillas se detallan en las Tabla 3.14 y 3.15.

Tabla 3.14 Datos de la cinética de adsorción para el material AM1TQA

Tiempo (h)	q _t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.230	0.003	46.18	6.29
0.5	0.240	0.009	48.15	6.78
2	0.246	0.009	49.32	7.01
4	0.254	0.006	50.95	7.24
8	0.263	0.008	52.79	7.12
12	0.270	0.005	54.07	7.14
16	0.280	0.010	56.18	7.24
20	0.285	0.004	57.06	7.04
24	0.287	0.007	57.58	7.26
36	0.293	0.002	58.61	7.25
48	0.293	0.002	58.58	7.12

Tabla 3.15 Datos de la cinética de adsorción para el material AM2_{TQA}

Tiempo (h)	q_t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.112	0.001	22.44	7.12
0.5	0.115	0.001	23.11	7.24
2	0.123	0.007	24.68	7.42
4	0.129	0.004	25.79	7.35
8	0.135	0.007	27.13	7.15
12	0.137	0.008	27.43	6.91
16	0.138	0.005	27.69	7.02
20	0.140	0.003	28.11	7.14
24	0.139	0.002	27.85	7.16
36	0.139	0.004	27.95	7.17
48	0.140	0.004	28.14	7.26

El tiempo que se seleccionó para lograr la mayor remoción fue de 36 y 16 horas (tiempo de equilibrio) para AM1_{TQA} y AM2_{TQA}, respectivamente (Figura 3.20). La marcada diferencia entre la cantidad de surfactante retenido en el primer material con respecto al segundo puede ser una de las causas por las que el tiempo de equilibrio es mayor para AM1_{TQA}.

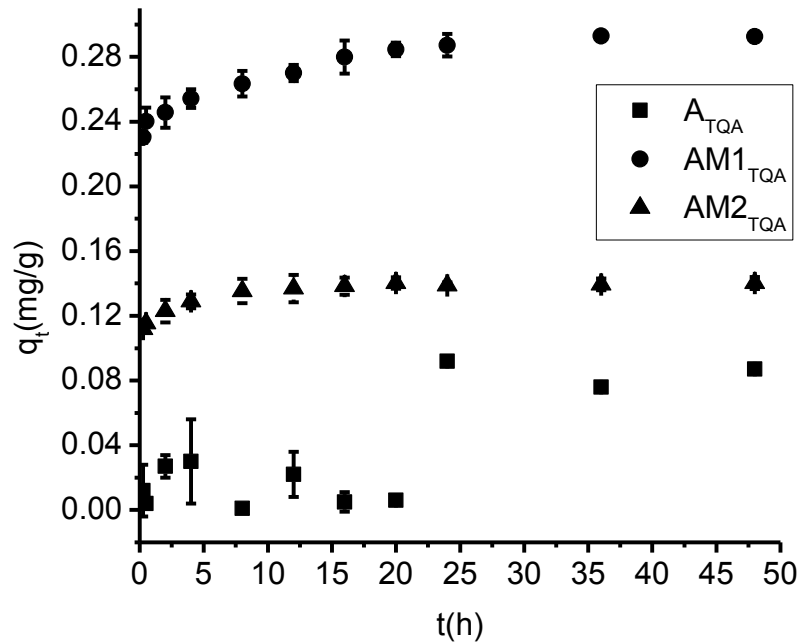


Figura 3.20. Cinética de adsorción de atrazina con arcilla bentonita.

En este caso se observa que el material arcilloso $AM1_{TQA}$, que retuvo la mayor cantidad de surfactante, alcanza la mayor remoción de atrazina de 18% para el material sin modificar al 59%. Se observa que el tiempo de equilibrio para $AM2_{TQA}$ es de 16 horas mientras que para el material $AM1_{TQA}$ es de 36 horas.

Si se comparan los tiempos de equilibrio (t_{eq}) y las cantidades removidas a este tiempo (q_e) para todos los materiales con sus modificaciones, se observa que en el caso de la arcilla el comportamiento es contrario al observado en los materiales zeolíticos (Tabla 3.16).

Tabla 3.16 Tiempos de equilibrio y capacidad de adsorción en el equilibrio para los materiales modificados

Materiales naturales	Materiales modificados	Tiempo de equilibrio (h)	q_e (mg/g)
Zeolita de Chihuahua	ZM1 _{CHI}	24	0.040
	ZM2 _{CHI}	24	0.116
Zeolita de Oaxaca	ZM1 _{OXA}	24	0.083
	ZM2 _{OXA}	20	0.175
Arcilla bentonita	AM1_{TQA}	36	0.293
	AM2 _{TQA}	16	0.138

Para las zeolitas modificadas de Chihuahua y Oaxaca al aumentar la cantidad de HDTMA⁺ retenido disminuye la q_e y para la arcilla aumenta este valor. Este comportamiento pudiera sugerir que las características propias de cada material como estructura, CICE, entre otras, influyen en su eficiencia. Para el caso de la arcilla, esta tiene una CIC mayor que para los materiales zeolíticos, por lo que la cantidad de HDTMA⁺ retenido es superior. Además la estructura laminar de la arcilla pudiera permitir una disposición de las moléculas del surfactante variada, lo cual puede beneficiar la retención de la atrazina.

Para el caso de los materiales arcillosos, los modelos cinéticos aplicados se representan gráficamente en la Figura 3.21.

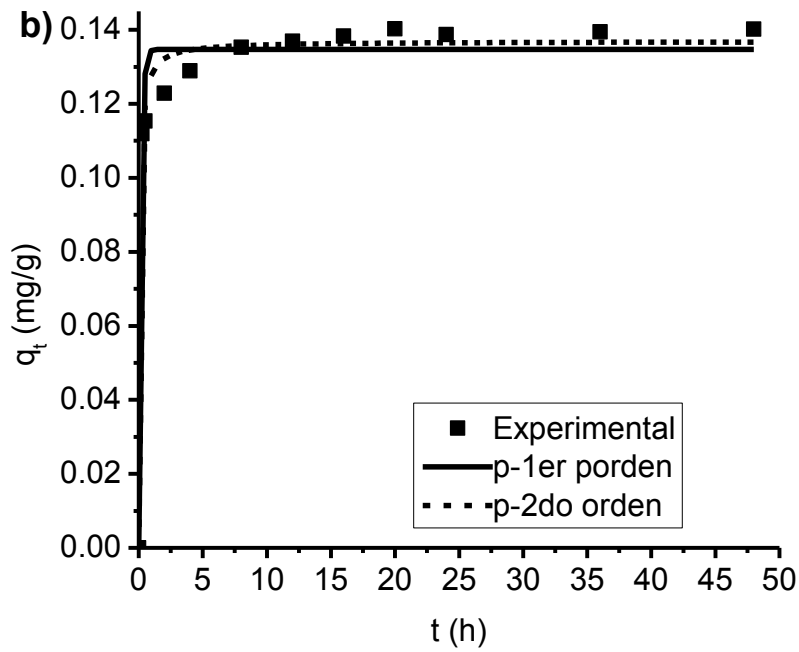
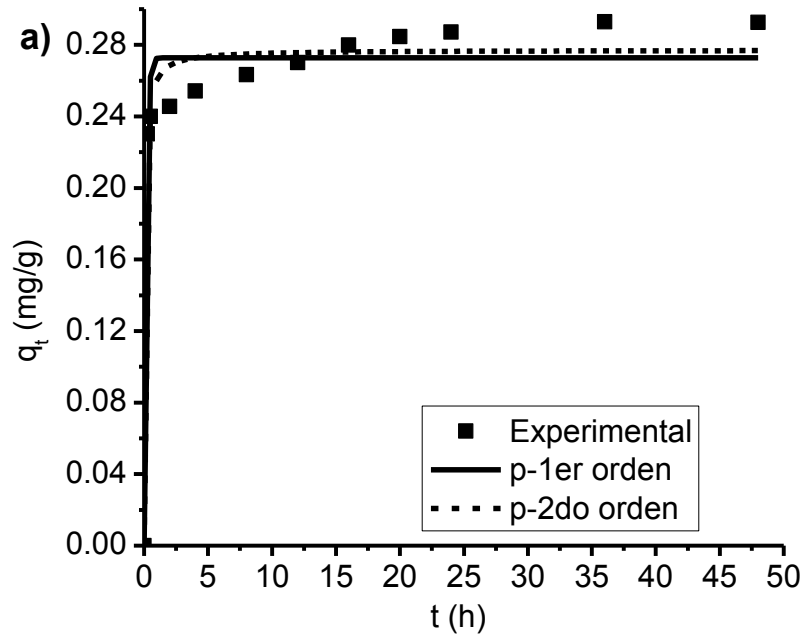


Figura 3.21. Modelos cinéticos de los sistemas atrazina con (a) AM1_{TQA} (b) AM2_{TQA}.

En este caso los parámetros estadísticos de evaluación de ambos materiales así como el valor de q_e teórico y experimental indican que el mejor ajuste se presenta con el modelo de Ho (Tabla 3.17).

En todos los casos evaluados el mejor ajuste se presentó al aplicar el modelo de Ho, lo que implica que el proceso de adsorción es de naturaleza química, sobre una superficie heterogénea.

Tabla 3.17 Resumen de parámetros para modelos cinéticos de AM1_{TQA} y AM2_{TQA}

Material	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	Modelo p-1er orden			Modelo p-2do orden		
		K_L (h ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2 X^2 SR ²	K_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R^2 X^2 SR ²
AM1 _{TQA}	0.2929	7.018	0.272	0.953 3.0E-4 3.0E-3	64.799	0.275	0.971 1.88E-4 1.88E-3
AM2 _{TQA}	0.1382	5.908	0.138	0.968 5.0E-5 5.0E-4	92.614	0.140	0.986 2.1E-5 2.1E-4

El mejor ajuste con este modelo también ha sido reportado para otros sistemas de remoción de contaminantes orgánicos utilizando materiales arcillosos y/o zeolíticos modificados con surfactantes (Vidal *et al.*, 2012; Lei *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2014).

Los resultados obtenidos al aplicar el modelo de difusión intrapartícula a ambos materiales, mostraron dos zonas para el material AM1_{TQA} y las tres zonas lineales para AM2_{TQA} (Figura 3.22). Esto significa que el proceso de difusión en la capa límite se da con mayor velocidad en el material AM1_{TQA} o que se presenta antes del primer tiempo reportado.

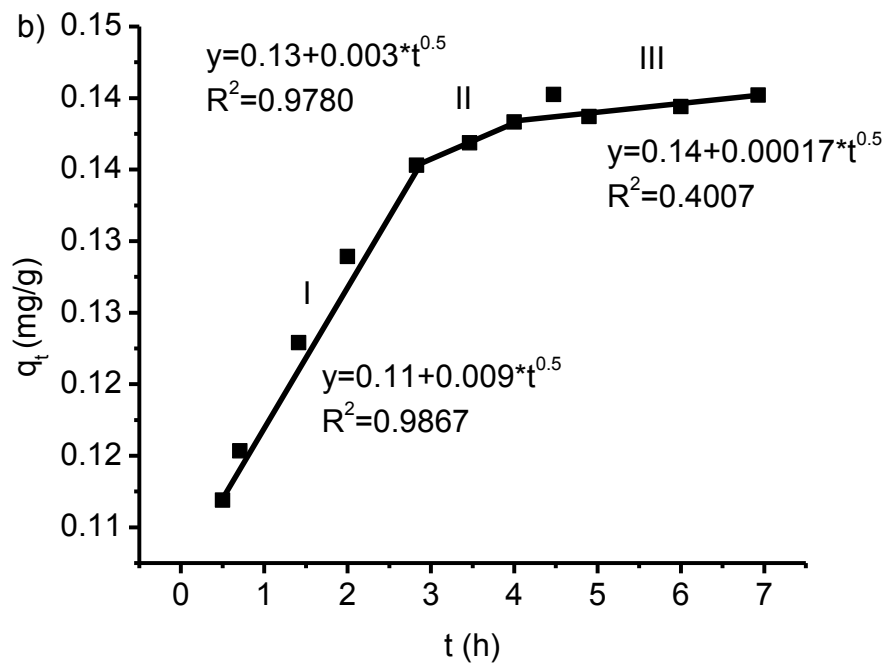
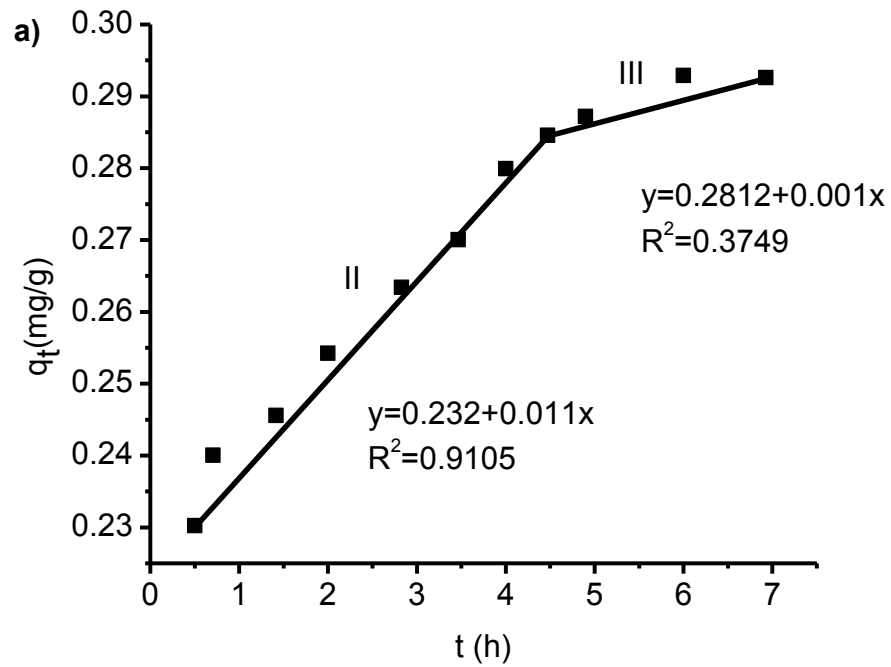


Figura 3.22. Gráfica del modelo de difusión intrapartícula a) AM1_{TQA} b) AM2_{TQA}.

La presencia de mayor o menor cantidad de HDTMA⁺ pudiera afectar los procesos cinéticos de transporte y se refleja en los valores de los parámetros que caracterizan la difusión. Esto pudiera estar relacionado con los sitios activos producto de la presencia del HDTMA⁺ y los iones intercambiables en la arcilla los cuales pudieran no estar ocupados por el surfactante. Los sitios de interacción propios de la arcilla pueden estar menos accesibles a la atrazina y hacerse más lento el proceso y reflejarse en el valor de la k_d .

El modelo de Boyd estableció que en el material arcilloso modificado el paso limitante del proceso es la difusión intrapartícula (Figura 3.23). Esto es congruente si se consideran los planteamientos hechos anteriormente. Debido a las características morfológicas y estructurales de las arcillas con respecto a las zeolitas, sobre todo su propiedad de expansión interlaminar, podría darse el paso de las moléculas de mayor tamaño, como en el caso de la atrazina.

Al aplicar el modelo correspondiente a la transferencia de masa se observa que el valor de k_s obtenido para AM2_{TQA} (Tabla 3.18) es más bajo que para AM1_{TQA}, incluso es menor que el obtenido para las zeolitas. Esto puede significar que la presencia del surfactante anclado en la superficie de material ejerce resistencia a la transferencia de masa, sin embargo, este fenómeno puede favorecer la remoción del plaguicida ya que la atrazina interactúa con el surfactante para lograr su remoción.

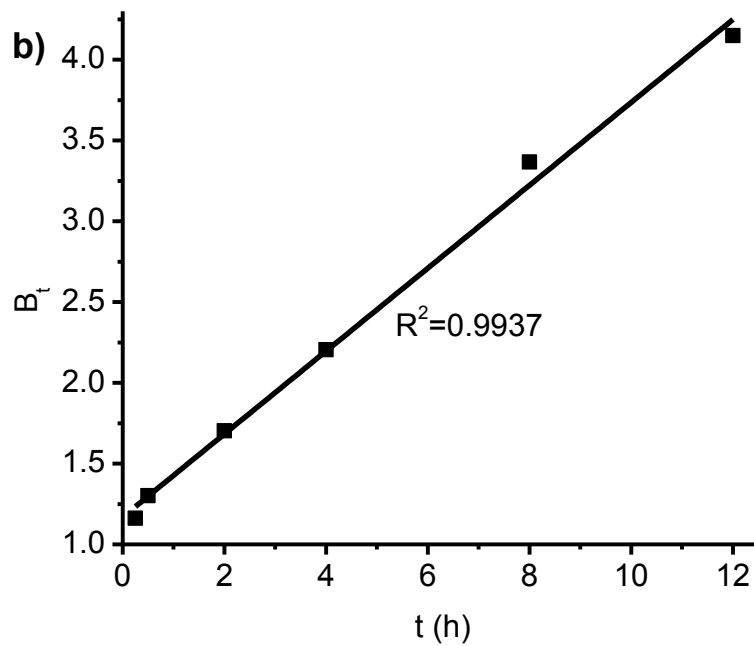
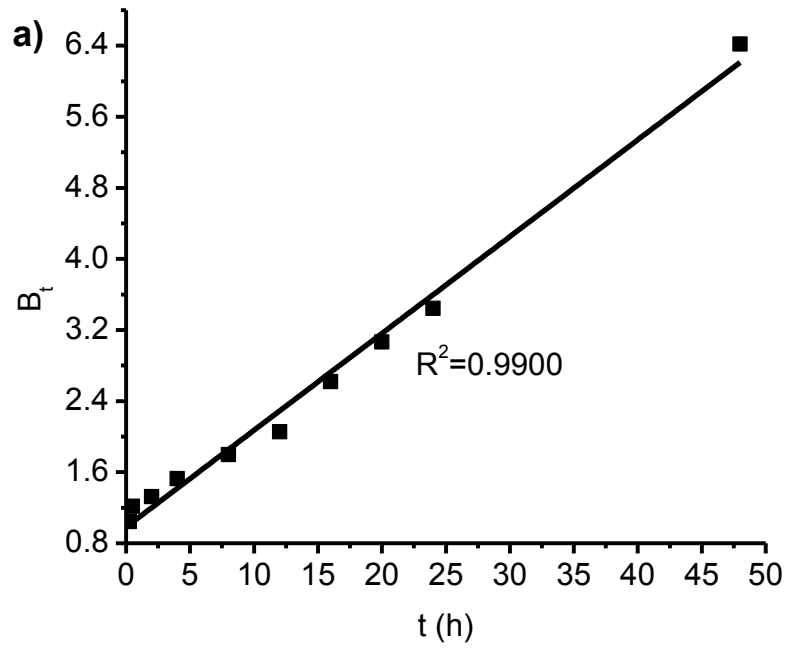


Figura 3.23. Gráfica para análisis del modelo de Boyd a) AM1_{TQA} b) AM2_{TQA}.

Tabla 3.18 Constantes del modelo de difusión intrapartícula y transferencia de masa para AM1_{TQA} y AM2_{TQA}

Material	k_d (mg/g h ^{0.5})	R ²	C	k_s (m/h)	R ²
AM1 _{TQA}	0.013	0.9871	0.23	0.0126	0.9900
AM2 _{TQA}	0.003	0.9780	0.13	0.0200	0.9937

Al observar los resultados de las cinéticas de los tres materiales, es claro el hecho de que la remoción del contaminante no sólo depende de la cantidad de surfactante retenido en su superficie, sino también de la configuración o arreglo de éste, así como de la estructura de los materiales naturales y sus CIC. De la misma forma que lo confirmaron Li y Bowman (1998) la adsorción se ve favorecida cuando el surfactante se presenta en configuración de monocapa o submonocapa (por debajo de su CIC) que cuando se presenta en bicapa o semidoble capa (por encima de su CIC).

3.4.2. Evaluación de las isotermas de adsorción

Después de la evaluación de las cinéticas obtenidas para los seis materiales modificados y considerando no sólo el tiempo de equilibrio alcanzado por cada uno sino también los porcentajes de remoción, se seleccionaron los materiales con mayor eficiencia para la remoción del herbicida: ZM2_{CHI}, ZM2_{OXA} y AM1_{TQA}. Los datos de la isoterma para el primer material se detallan en la Tabla 3.19 y la gráfica se presenta en la Figura 3.24.

Tabla 3.19 Datos de la isoterma de adsorción para el material ZM2_{CHI}

Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	±DS	qe(mg/g)	±DS	pH
3	2.3679	0.0548	0.0631	0.0053	7.03
4	3.3643	0.0841	0.0634	0.0083	7.23
5	4.2311	0.0365	0.0766	0.0036	7.02
6	5.1611	0.0438	0.0836	0.0045	7.12
7	6.1228	0.0031	0.0875	0.0003	7.26
8	7.0486	0.0071	0.0949	0.0008	7.15
9	7.9875	0.0545	0.1011	0.0057	7.19
10	8.8872	0.0737	0.1109	0.0073	7.18
11	9.8058	0.0074	0.1189	0.0007	7.21
12	10.8333	0.1619	0.1166	0.0161	7.19
14	12.4718	0.4798	0.1525	0.0479	7.24
16	14.2935	0.1421	0.1701	0.0144	7.12
18	16.1985	0.2567	0.1797	0.0257	7.18
20	18.1495	0.2150	0.1843	0.0214	7.09

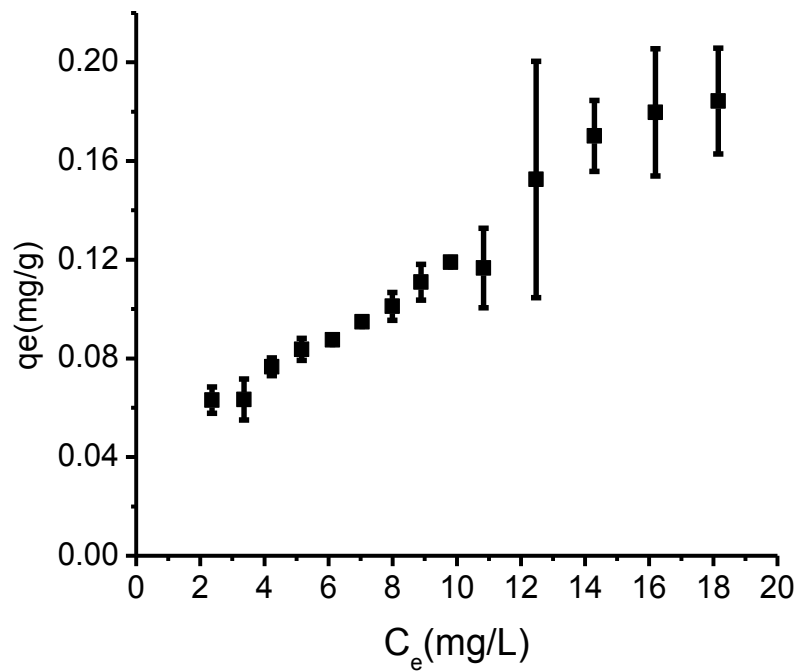


Figura 3.24. Isotherma de adsorción de atrazina para el material ZM2_{CHI}.

Los datos de la isoterma de adsorción experimental se ajustaron con los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich (Figura 3.25).

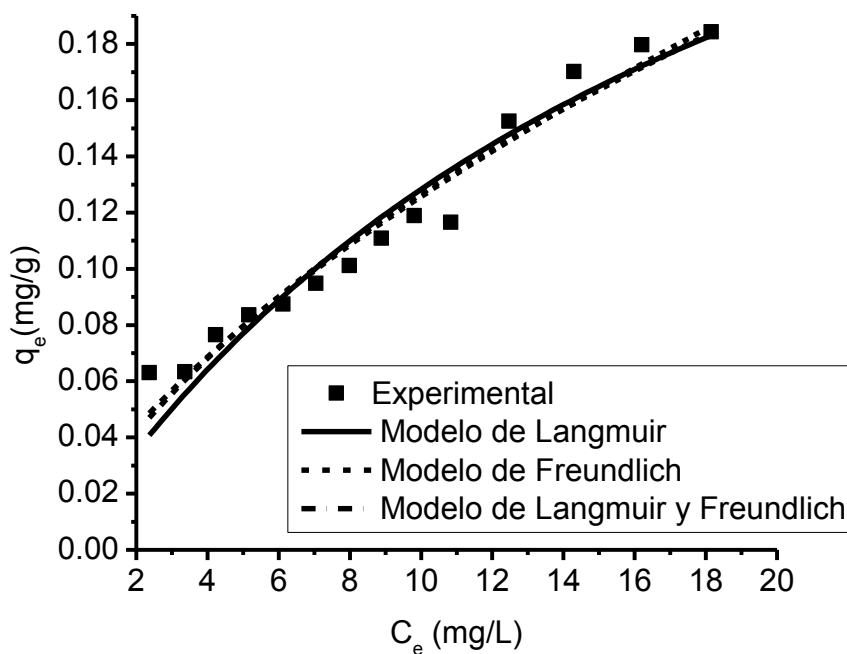


Figura 3.25. Modelos isotérmicos del sistema atrazina con ZM2_{CHI}.

Los valores de los parámetros para cada modelo se muestran en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20 Resumen de parámetros para modelos isotérmicos de ZM2_{CHI}

Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
q_{\max} (mg/g)	K_{LG} (L/mg)	R^2 χ^2 SR^2	K_F	$1/n$	R^2 χ^2 SR^2	q_m (mg/g)	K_{LF} (L/mg)	$1/n$	R^2 χ^2 SR^2
0.384	0.500	0.932 1.2E-4 0.932	0.028	0.660	0.958 7.2E-5 8.7E-4	0.886	0.029	1.320	0.947 9.2E-5 0.001

En este caso los valores obtenidos para R^2 son muy similares aunque el modelo de Freundlich mostró el más alto y por ende es posible que este sea el modelo de mejor ajuste. Sin embargo, no es posible establecer que este es el único modelo de ajuste. Las características del material absorbente y datos previos de la cinética llevan a pensar en la posibilidad de que ocurran otros procesos.

Al aplicar el modelo de adsorción/partición (Ecuación 7) fue posible determinar los valores de las constantes a y b que, llevadas a las ecuaciones correspondientes, dieron como resultado las siguientes ecuaciones en función de C_e (Tabla 3.21).

Tabla 3.21 Ecuaciones de adsorción Q_A y partición Q_P para ZM2_{CHI}

Muestra	Cantidad debida a la partición Q_P (mmol/kg)	Cantidad debida a la adsorción Q_A (mmol/kg)
ZM2 _{CHI}	$0.00892 C_e$	$0.1863 \cdot \ln C_e - 0.1935 - 0.00892 \cdot C_e$

La gráfica correspondiente a estas ecuaciones (Figura 3.26) señala que al inicio el proceso podría estar gobernado por la adsorción y en menor medida a la partición pero este escenario cambia rápidamente, mostrando que la partición es el proceso que en mayor medida se manifiesta en este sistema. Este proceso se presenta como consecuencia de la interacción de la parte hidrofóbica del tensoactivo y la molécula no polar de la atrazina.

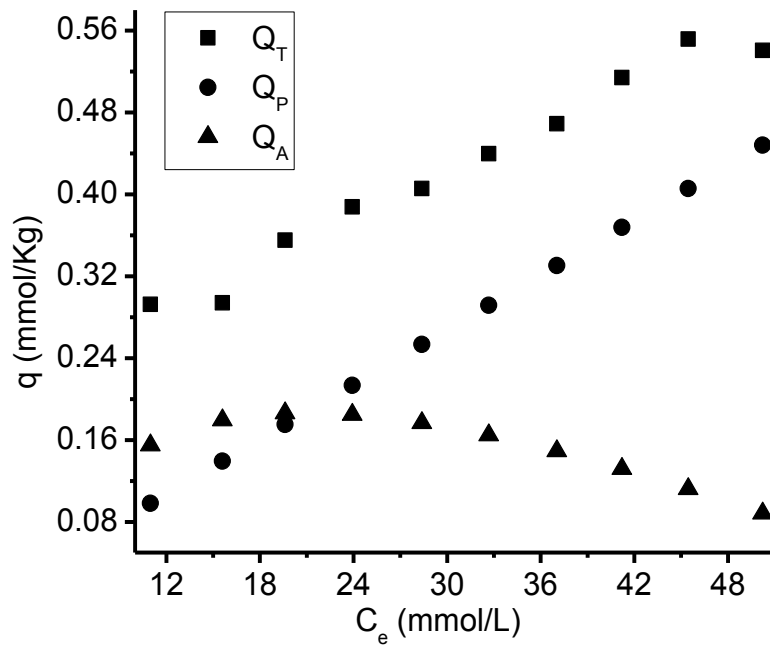


Figura 3.26. Gráfica del modelo adsorción partición ZM2_{CHI}.

Los datos de la isoterma de adsorción experimental para el material ZM2_{OXA} se muestran en la Tabla 3.22 y la isoterma de adsorción del material se presenta en la Figura 3. 27.

Tabla 3.22 Datos de la isoterma de adsorción de atrazina para el material ZM2_{OXA}

Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	±DS	qe (mg/g)	±DS	pH
3	2.123	0.014	0.087	0.001	7.32
4	3.018	0.101	0.098	0.010	7.31
5	3.777	0.032	0.122	0.004	7.25
6	4.620	0.038	0.138	0.004	7.18
7	5.553	0.075	0.144	0.007	7.23
8	6.257	0.111	0.174	0.011	7.15
9	7.208	0.120	0.179	0.012	7.16
10	7.963	0.044	0.203	0.005	7.27
11	9.138	0.148	0.186	0.015	7.18
12	9.740	0.003	0.226	0.000	7.29
14	11.604	0.488	0.239	0.049	7.01
16	13.218	0.646	0.278	0.065	7.09
18	14.972	0.658	0.302	0.066	7.26
20	17.054	0.307	0.294	0.031	7.29

De la misma manera que en el caso anterior, para este material se aplicaron los mismo modelos de isoterma (Figura 3.28).

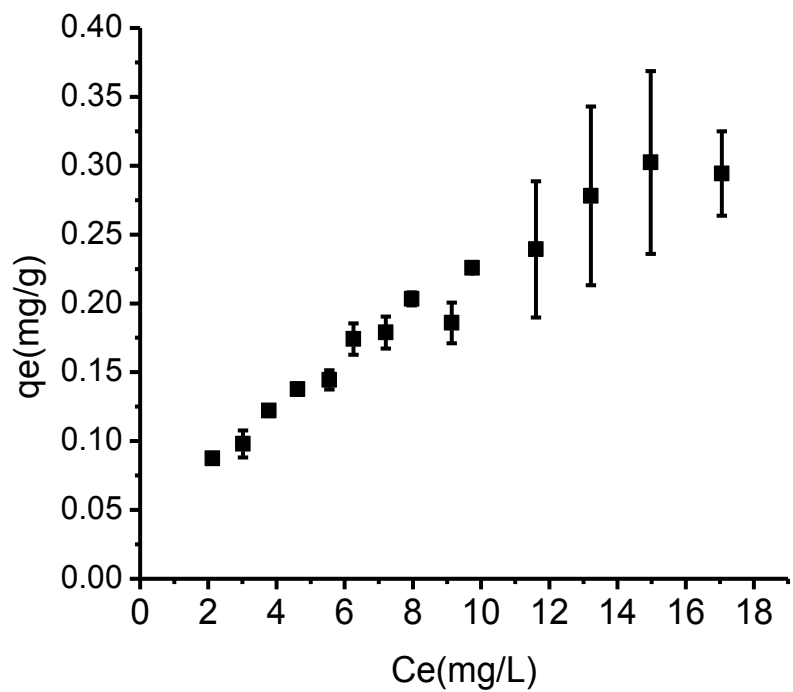


Figura 3. 27. Isotherma de adsorción de atrazina para el material ZM2_{OXA}

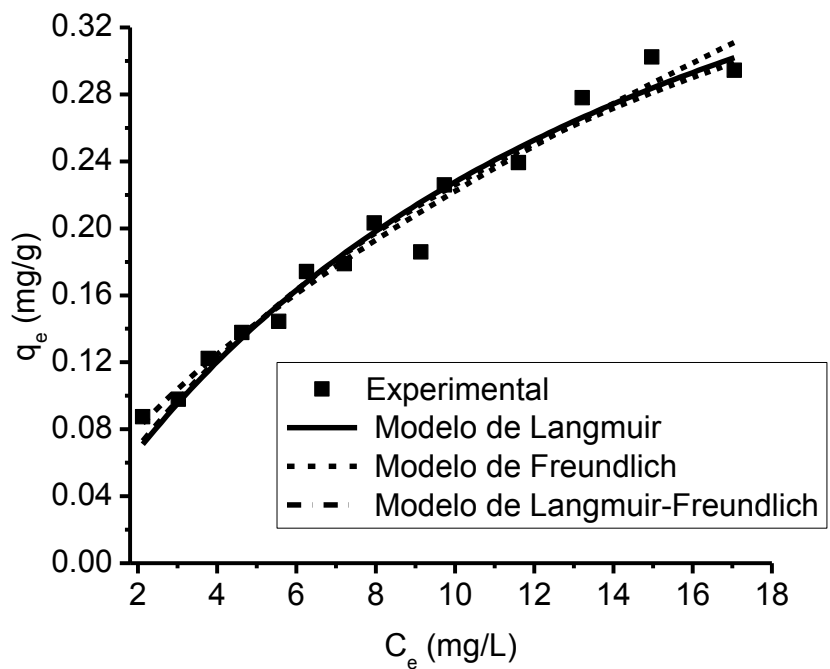


Figura 3.28. Modelos isotérmicos del sistema atrazina con ZM2_{OXA}

En este caso el modelo que mejor se ajustó fue el de Freundlich, considerando un proceso que se lleva a cabo en una superficie heterogénea, al igual que para el material zeolítico de Chihuahua (Tabla 3.23).

Tabla 3.23 Resumen de parámetros para modelos isotérmicos de ZM2_{OXA}

Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
q_{max} (mg/g)	K_{LG} (L/mg)	R^2 χ^2 SR^2	K_F	$1/n$	R^2 χ^2 SR^2	q_m (mg/g)	K_{LF} (L/mg)	$1/n$	R^2 χ^2 SR^2
0.562	0.068	0.965 1.7E-4 0.002	0.052	0.630	0.971 1.4E-4 0.002	0.574	0.071	1.037	0.963 1.8E-4 0.002

La Tabla 3.24 contiene las ecuaciones obtenidas al aplicar el modelo de adsorción/partición.

Tabla 3.24 Ecuaciones de adsorción Q_A y partición Q_P para ZM2_{OXA}

Muestra	Cantidad debida a la partición Q_P (mmol/kg)	Cantidad debida a la adsorción Q_A (mmol/kg)
ZM2 _{OXA}	$0.0205C_e$	$0.4072 \cdot \ln C_e - 0.5867 - 0.0205 \cdot C_e$

La gráfica del modelo mostró (Figura 3.29) que, a diferencia de la zeolita de Chihuahua, la zeolita ZM2_{OXA} desde el principio tiende más a la partición que a la adsorción y a medida que transcurre la isoterma esto se hace más evidente.

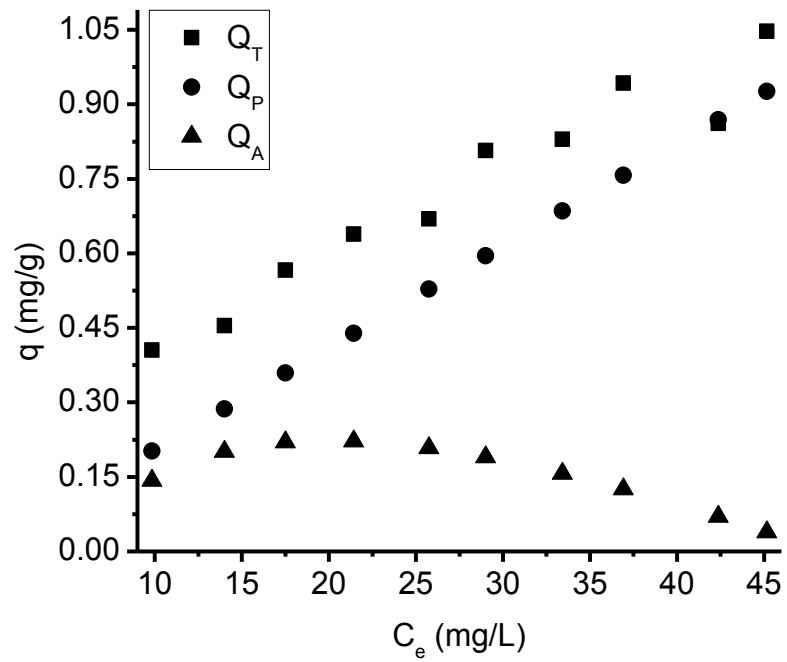


Figura 3.29. Gráfica del modelo adsorción partición $ZM2_{OXA}$

La isoterma para el material arcilloso $AM1_{TQA}$ muestra un comportamiento lineal similar al de las zeolitas, los datos se detallan en la Tabla 3.25 y la Figura 3.30.

Tabla 3.25 Datos de la isoterma de adsorción para el material AM1_{TQA}

C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	±DS	q_e(mg/g)	±DS	pH
3	1.6442	0.1645	0.1350	0.0164	7.21
4	2.1518	0.0235	0.1845	0.0018	7.13
5	2.7841	0.0629	0.2213	0.0068	7.16
6	3.1698	0.0219	0.2825	0.0030	7.19
7	3.7622	0.0449	0.3231	0.0036	7.28
8	4.2622	0.0076	0.3732	0.0016	7.16
9	4.8429	0.0011	0.4151	0.0010	7.34
10	5.7696	0.3664	0.4222	0.0360	7.31
11	6.2202	0.1568	0.4770	0.0156	7.25
12	6.7490	0.0358	0.5246	0.0043	7.06
14	7.6941	0.2920	0.6293	0.0274	7.09
16	8.6996	0.1284	0.7293	0.0128	7.12
18	9.2906	0.4064	0.8683	0.0405	7.19
20	11.0942	0.3806	0.8888	0.0367	7.25

Si se analiza la isoterma de adsorción de la arcilla ajustada a los modelos matemáticos responde, al igual que las zeolitas, al modelo de Freundlich (Figura 3.31).

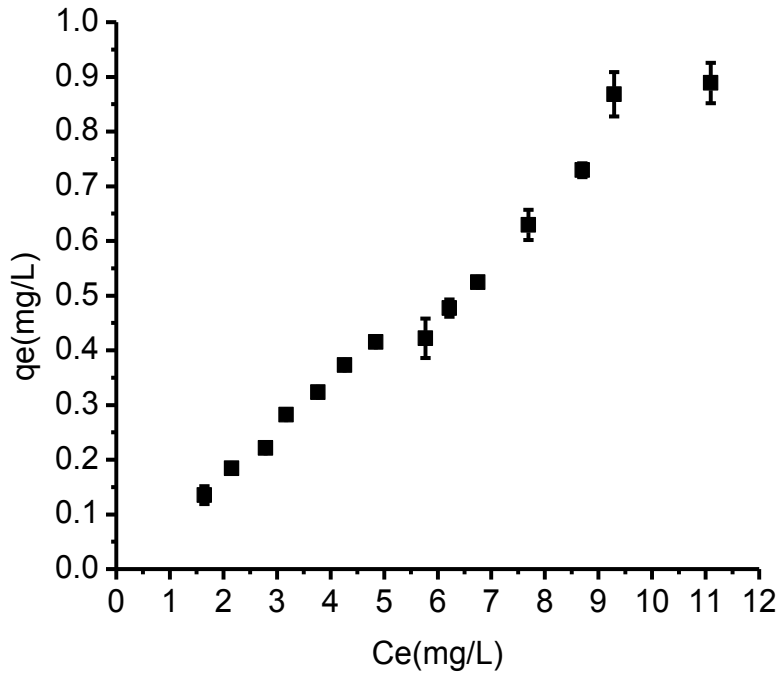


Figura 3.30. Isotherma de adsorción de atrazina para el material AM1_{TQA}.

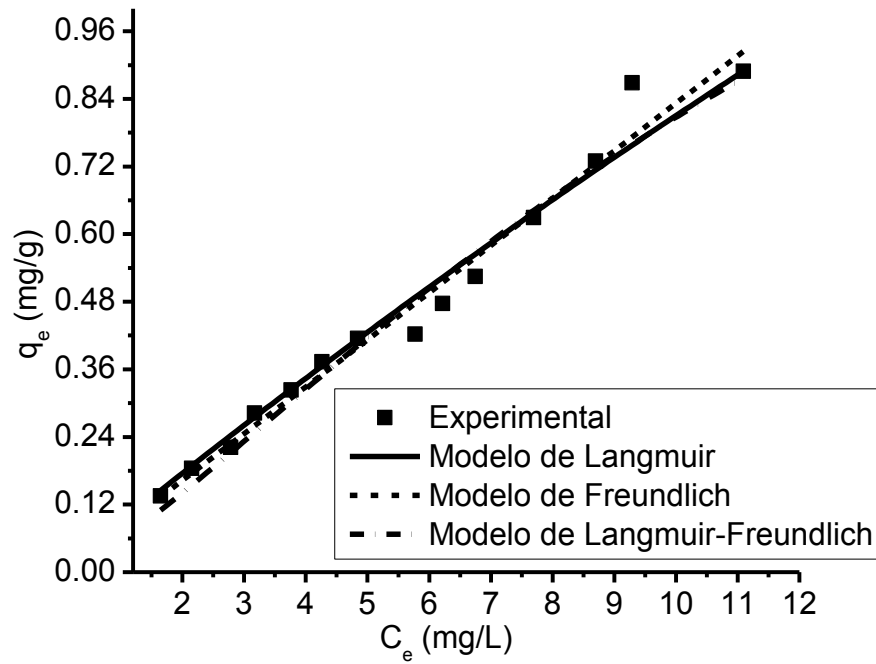


Figura 3.31. Modelos isotérmicos del sistema atrazina con AM1_{TQA}.

Los parámetros de los modelos utilizados se detallan en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26 Resumen de parámetros para modelos isotérmicos de AM1_{TQA}

Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
q_{max} (mg/g)	K_{LG} (L/mg)	R^2 χ^2 SR^2	K_F	$1/n$	R^2 χ^2 SR^2	q_m (mg/g)	K_{LF} (L/mg)	$1/n$	R^2 χ^2 SR^2
8.313	0.011	0.970 0.002 0.021	0.081	1.013	0.975 0.002 0.018	2.044	0.029	0.739	0.962 0.002 0.024

La isoterma de adsorción experimental mostró el mismo comportamiento en todos los casos, independientemente del método de modificación empleado, indicando que todos los materiales poseen arreglos similares del surfactante que crea un ambiente orgánico en el cual la molécula de atrazina puede adsorberse.

Analizando los valores de K_F , obtenido del modelo de Freundlich para los tres materiales, este se incrementa a medida que la cantidad de surfactante retenido en el material es mayor. El mismo comportamiento se observa para los valores de capacidad máxima de remoción (q_m) del modelo de Langmuir. De manera general la mayor remoción de atrazina se encontró para AM1_{TQA} seguido de ZM2_{CHI} y ZM2_{OXA} (8.31>0.56>0.38 mg/g).

La Tabla 3.27 detalla las ecuaciones resultado de la aplicación del modelo.

Tabla 3.27 Ecuaciones de adsorción Q_A y partición Q_P para AM1_{TQA}

Muestra	Cantidad debida a la partición Q_P (mmol/kg)	Cantidad debida a la adsorción Q_A (mmol/kg)
AM1 _{TQA}	$0.0644C_e$	$1.2622 \cdot \ln C_e - 2.0556 - 0.0644 \cdot C_e$

La gráfica (Figura 3.32) señala que una pequeña remoción puede deberse al proceso de adsorción como tal, mientras que gran parte de la misma se considera como la cantidad relacionada con la partición.

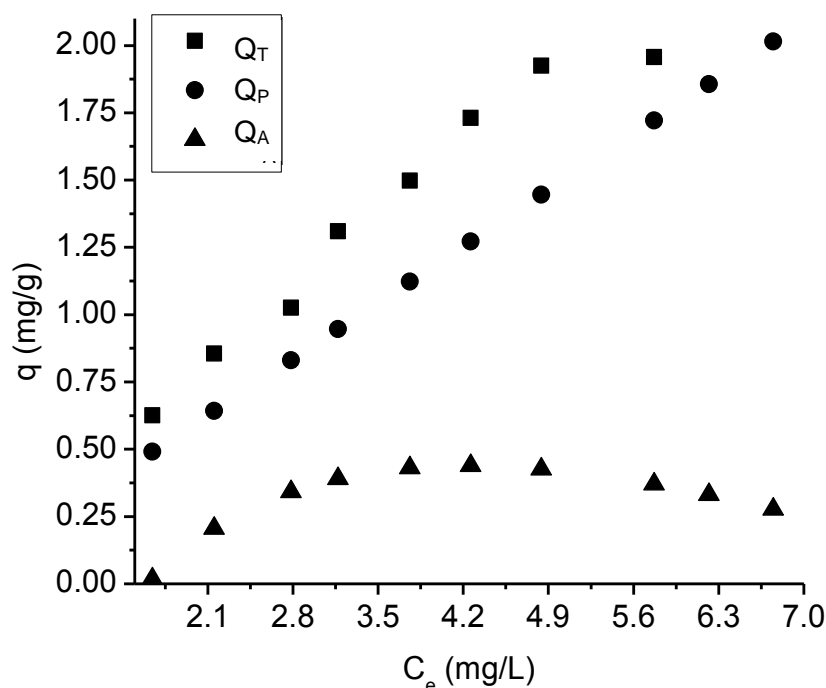


Figura 3.32. Gráfica del modelo adsorción partición AM1_{TQA}

La linealidad de la isoterma demuestra que el número de sitios disponibles para la adsorción permanece constante en el rango de concentración estudiado. Tal escenario puede surgir cuando el soluto penetra en la región hidrofóbica del material, como sugiere Paul *et al.*, (2011). El mecanismo del proceso de adsorción similar ha sido explicado en base al modelo de adsorción/partición (Zhu y Chen, 2000). En todos los casos objeto del presente estudio, el modelo de adsorción/partición revela que el proceso de remoción de la atrazina se debe en gran parte a la partición. Una pequeña fracción se presenta como resultado del proceso de adsorción u otros procesos que pueden estar ocurriendo por la naturaleza heterogénea del material adsorbente. En

base a este modelo Zhu y Su (2002) y Rawajfih y Nsour (2006) establecieron que la fracción orgánica de la arcilla modificada con surfactante de cadena larga se comporta mecánicamente como el medio de partición.

Anirudhan y Ramachandran (2015) establecieron que la adsorción de sustancias orgánicas en minerales arcillosos puede darse por intercambio iónico, protonación, puentes de hidrógeno e interacciones ion-dipolo y que la partición ocurre a través de las interacciones de soluciones orgánicas con la fracción orgánica de la organoarcilla. En este caso, el HDTMA evidentemente modifica los espacios interlaminares de la arcilla creando una región orgánica hidrofóbica.

Resultados similares se han reportado para otros compuestos orgánicos que se removieron con zeolitas o arcillas modificadas (Taffarel y Rubio, 2010; Dong *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011).

3.5. Evaluación de la cinética de adsorción de atrazina comercial

Los datos obtenidos para la evaluación de la cinética de la atrazina comercial se detallan en la Tabla 3.28. Los porcentajes de remoción son muy similares a los alcanzados en la primera cinética de adsorción de atrazina grado analítico.

Tabla 3.28 Datos de la cinética de adsorción de atrazina comercial

Tiempo (h)	q_t (mg/g)	±DS	Remoción (%)	pH
0.25	0.217	0.005	43.487	7.02
0.5	0.232	0.030	46.446	7.09
2	0.250	0.028	50.050	7.05
4	0.272	0.033	54.563	7.13
8	0.290	0.025	58.116	7.41
12	0.318	0.034	63.664	7.29
16	0.364	0.007	73.091	7.13
20	0.354	0.018	70.942	7.14
24	0.380	0.007	76.076	7.13
36	0.380	0.010	76.152	7.23
48	0.385	0.019	77.231	7.28

Como es posible observar en la Figura 3.33 la tendencia de ambas cinéticas es similar y de la misma manera el tiempo en que ambas alcanzan el equilibrio es de 24 horas. Este comportamiento señala que los criterios obtenidos en la evaluación de la cinética de atrazina grado analítico se aplican a la atrazina comercial. Sin embargo, se observa que el material presenta una mayor capacidad de remoción para este caso, lo que se atribuye al 10% correspondiente a otras sustancias presentes en el herbicida.

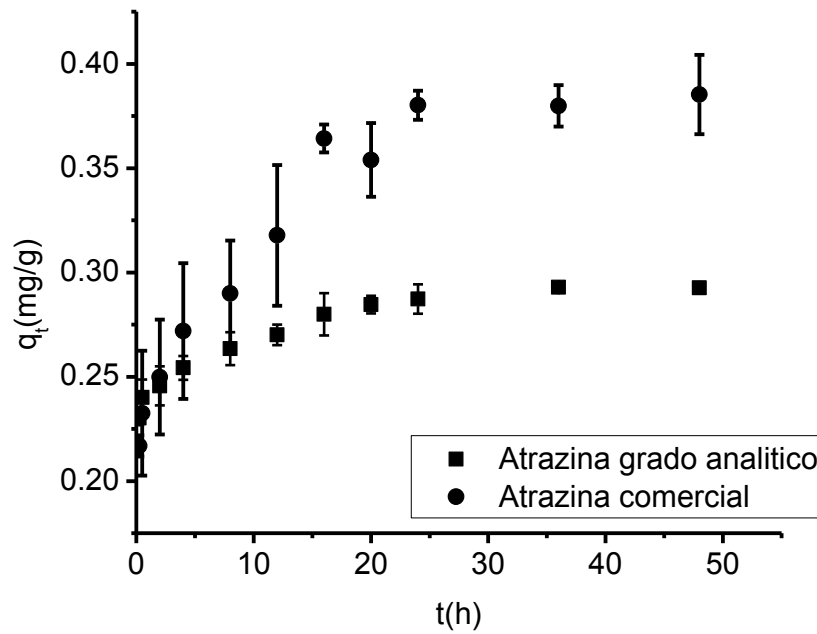


Figura 3.33. Grafica de cinéticas de adsorción de atrazina grado analítico y comercial

Los datos experimentales se ajustaron a los mismos modelos cinéticos utilizados para la cinética de la atrazina grado analítico (Figura 3.34).

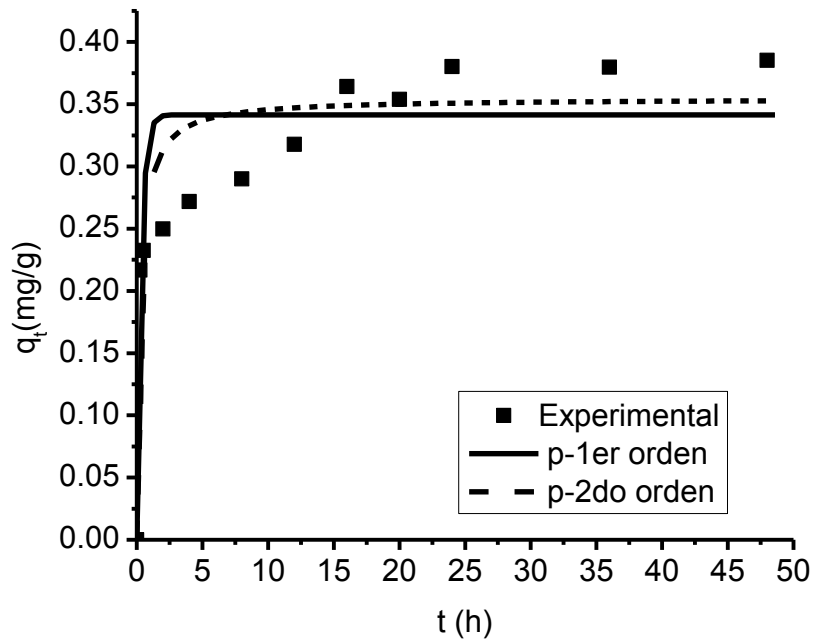


Figura 3.34 Modelos cinéticos de los sistemas atrazina comercial con AM1_{TQA}

Los datos resumidos en la Tabla 3.29 señalan que el modelo que mejor se ajusta es el de pseudo segundo orden, de la misma manera que ocurrió para la atrazina grado analítico.

Tabla 3.29 Resumen de parámetros para modelos cinéticos

Material	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	Modelo p-1er orden			Modelo p-2do orden		
		K_L (h ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2 X^2 SR^2	K_2 (g/mg·h)	q_e (mg/g)	R^2 X^2 SR^2
AM1 _{TQA}	0.380	3.029	0.342	0.792 0.002 0.028	10.701	0.355	0.864 0.002 0.018

Al comparar los valores de las constantes K_2 del modelo se establece que la velocidad de adsorción de la atrazina comercial disminuye con respecto a la atrazina grado analítico (de 64.799 a 10.701).

Conocer este comportamiento es de gran utilidad al momento de llevar la investigación a un nivel de aplicación a gran escala, ya que la presentación comercial del herbicida es la que comúnmente se encuentra presente en los cuerpos de agua contaminados.

3.6. Desorción y regeneración

Las investigaciones sobre desorción pueden ser herramientas efectivas para obtener información adicional acerca de los mecanismos de adsorción (Herwig *et al.*, 2001). Por otro lado, conocer la capacidad de regeneración del material adsorbente puede ser crucial al momento de plantearlo como una alternativa para la remoción de atrazina.

3.6.1. Saturación del material AM1_{TQA}

La saturación del primer lote de AM1_{TQA}, utilizado para las pruebas de desorción, dio como resultado que el material contenía 2.05 mg de atrazina por gramo. En el caso del segundo lote para utilizarse en la cinética de desorción y los ciclos de

adsorción/regeneración, el material se saturó con 3.14 mg de atrazina por gramo de material. Ambos valores se encuentran por debajo de la capacidad máxima de adsorción q_{max} establecida para el material. Estos valores fueron considerados posteriormente para calcular el porcentaje de desorción.

3.6.2. Desorción de atrazina de AM1_{TQA}

Las pruebas de desorción llevadas a cabo con agua desionizada ajustada a diferentes valores de pH, no mostró diferencias significativas en cuanto al porcentaje de desorción (Tabla 3.30). Esto supone que en este rango de pH el proceso de desorción no se ve influenciado por el grado de basicidad o acidez del agua. Esto último es un indicio de que el agua sin ningún tipo de ajuste puede utilizarse como base para establecer una comparación de desorción con otras soluciones.

Tabla 3.30 Cantidad de atrazina desorbida de AM1_{TQA} a diferentes valores de pH

Solución	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)	$\pm DS$	Desorción (%)
pH 5	3.076	0.308	0.024	14.97
pH 6	3.173	0.317	0.023	15.48
pH 7	3.356	0.336	0.387	16.37
pH 8	3.115	0.312	0.059	15.20

Las pruebas realizadas con soluciones de diferentes porcentajes de volumen, señaladas en la Tabla 3.31, de etanol señalan que el mayor porcentaje de desorción se alcanza con una solución de 25% (v/v), por encima de este porcentaje las pruebas señalan que no existe un incremento significativo del proceso de desorción.

Tabla 3.31 Cantidad de atrazina desorbida de AM1_{TQA} utilizando soluciones de etanol

Solución % (v/v)	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)	±DS	Desorción (%)
5	4.4175	0.442	0.063	19.51
10	10.375	1.038	0.058	50.6
15	12.192	1.219	0.232	59.5
20	12.590	1.259	0.322	61.4
25	16.539	1.654	0.969	80.63
50	16.319	1.632	0.869	79.61
75	15.526	1.553	0.508	75.74

3.6.3. Cinética de desorción de atrazina

Debido a que el uso de etanol al 25% (v/v) mostró mejores resultados para llevar a cabo el proceso de desorción; una cinética de desorción se corrió con esta solución para determinar el tiempo en que alcanza el equilibrio y utilizar este para los consecuentes ciclos de adsorción/desorción. De forma paralela se llevó a cabo la cinética de desorción con agua para contar con un parámetro de comparación.

La cinética de desorción con agua sin ajustar el pH y con la solución de etanol seleccionada 25% (v/v) muestra que el proceso se potencializa al utilizar soluciones de etanol (Tabla 3.32 y Tabla 3.33). Esto puede atribuirse a las características del disolvente orgánico (etanol) que aprovecha las características no polares de la atrazina para atraer el contaminante desde el material adsorbente.

Tabla 3.32 Datos de la cinética de desorción de atrazina con agua

Tiempo (h)	q_{td} (mg/g)	$\pm DS$	Desorción (%)	pH
1	0.283	0.004	1.38	7.07
2	0.341	0.001	1.66	6.72
4	0.472	0.011	2.30	6.16
12	0.472	0.011	2.30	6.59
24	0.445	0.007	2.17	7.05
36	0.479	0.037	2.34	7.15
48	0.443	0.025	2.16	7.18
60	0.468	0.002	2.28	7.01
72	0.474	0.011	2.31	7.34

Tabla 3.33 Datos de la cinética de desorción de atrazina con etanol 25% (v/v)

Tiempo (h)	q_t (mg/g)	$\pm DS$	Desorción (%)	pH
1	1.367	0.091	43.77	7.23
2	1.594	0.124	50.96	7.14
4	1.630	0.148	52.11	7.25
12	1.707	0.179	54.55	7.01
24	2.200	0.283	70.46	7.24
36	2.554	0.079	81.61	7.15
48	2.555	0.042	81.70	7.07
60	2.597	0.025	83.09	7.12
72	2.584	0.006	82.62	7.17

A partir de los resultados obtenidos en ambas cinéticas se asignó un tiempo de equilibrio de 4 horas con agua y 36 horas con la solución de etanol utilizada en los experimentos (Figura 3.35).

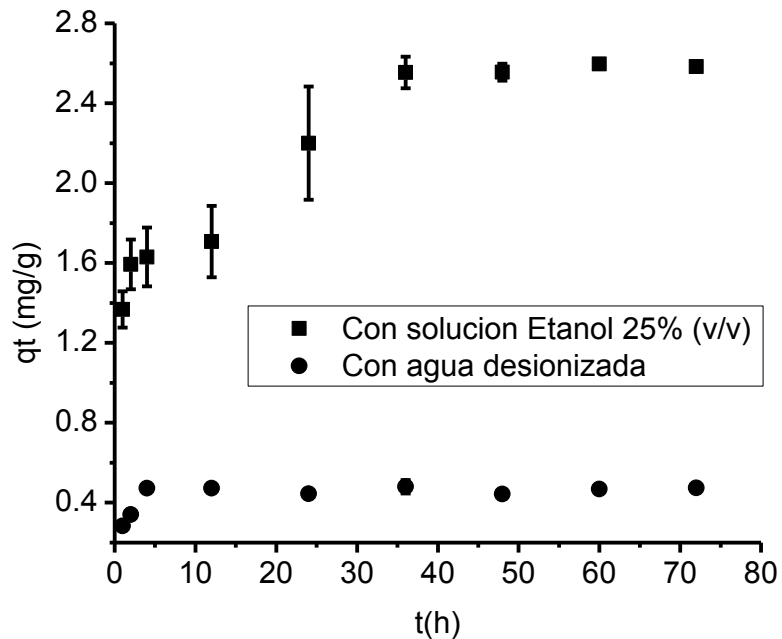


Figura 3.35. Cinéticas de desorción de atrazina con agua y solución de etanol

3.6.4. Ciclos de adsorción/regeneración

Los ciclos de adsorción/regeneración se llevaron a cabo bajo los tiempos de equilibrio establecidos anteriormente, 24 h para adsorción, 36 h para desorción y 48 h para regeneración. La primera adsorción corresponde a la saturación del material donde el material mostró una capacidad de adsorción igual a 3.20 (mg/g) y un porcentaje de adsorción de 32.05%. Los datos de los tres ciclos se muestran en la Tabla 3.34.

Tabla 3.34 Cantidades de atrazina adsorbida y desorbida por AM1_{TQA} a lo largo de tres ciclos de adsorción/regeneración

Desorción	q(mg/g)	Porcentaje (%)	Adsorción	q(mg/g)	Porcentaje (%)
1ra	2.33	76.58	1ra	0.22	43.2
2da	0.35	49.21	2da	0.11	22.0
3ra	0.12	10.13	3ra	0.08	16.2

El porcentaje de desorción después de la saturación se presenta en un 76%, la adsorción posterior a la regeneración de este material muestra una disminución considerable en su capacidad de adsorción comparada con el valor determinado en la cinética removiendo el 43% del contaminante. La desorción del segundo ciclo se da solo en un 49% y la adsorción disminuye a un porcentaje del 22%. Finalmente, en el tercer ciclo se desorbe el 10.13 %, este material después de la regeneración es capaz de adsorber el 16.2% de la atrazina de una solución con concentración inicial de 5 (mg/L). Estos resultados muestran que el material disminuye su capacidad de adsorción conforme es sometido a los procesos de desorción y regeneración, pero que es susceptible de regeneración hasta un tercer ciclo.

El porcentaje de pérdida de masa en el primer ciclo corresponde al 23 y 25% para las muestras 1 y 2, respectivamente. En el segundo ciclo la pérdida de masa fue del 40 y 50%. Finalmente, después de la tercera adsorción, la masa del adsorbente alcanzó los 0.309 gramos lo cual indica que en los tres ciclos de adsorción el total de la masa perdida es aproximadamente del 70%.

3.7. Mecanismo de adsorción de atrazina

La molécula de atrazina es muy estable debido a su estructura química, por esta razón la molécula a $\text{pH} \approx 7$ existe mayormente en su forma neutra manteniendo sus características no polares. Estas características no polares permiten que la molécula sea atraída por la parte hidrofóbica de los monómeros del surfactante retenidos en los materiales zeolíticos y arcilloso como se muestra en la Figura 3.35. Esta atracción, conocida como partición, se establece como el mecanismo predominante que interviene en la remoción del contaminante. La partición fue establecida como el mecanismo principal en estudios previos con contaminantes orgánicos y organomateriales (Jin *et al.*, 2014). Además, los resultados del presente estudio sugieren que el modelo de adsorción/partición describe satisfactoriamente el proceso de remoción de atrazina tanto en las zeolitas como en la arcilla modificada a pesar de

las diferentes características de cada material y la cantidad de surfactante detectado en cada una de ellas.

La partición es considerada como un efecto independiente el cual no puede describirse como quimisorción ni como fisorción aunque estos últimos pueden presentarse de forma independiente durante el proceso. Estos últimos probablemente ocurran debido a la heterogeneidad del material. Además pudo tener lugar interacciones por medio de la formación de puentes de hidrógeno, interacciones con los grupos silanol (determinados con el FTIR), difusión de las moléculas en poros o de forma interlaminar, entre otros.

La arcilla modificada es capaz de remover a la atrazina, (incluso natural aunque solo en pequeñas cantidades). Es muy posible que este comportamiento se deba a que la bentonita es más hidrofóbica que las zeolitas, las cuales en su estado natural no consiguen remover al herbicida. La presencia de agua en el material podría ser la causa de la formación de puentes de hidrógeno con los nitrógenos en las posiciones 5, 7 y 11 de la molécula de atrazina (Figura 3.36) a través de una fisorción en concentraciones muy bajas del contaminante. Esto último es coherente con lo establecido por D. Davies y Jabeen (2003) quienes determinaron que la atrazina es adsorbida por la bentonita por medio de la formación de puentes de hidrógeno. Antes que ellos Weber J. B. (1970) determinó que una molécula polar en su forma neutra (atrazina) es adsorbida principalmente por fuerzas físicas débiles y que algunos grupos funcionales de la molécula son atraídos por la arcilla por medio de fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno. En el caso de las zeolitas, la formación de puentes de hidrógeno es menos probable debido a su hidrofobicidad. Estas se consideran hidrófobas debido a que presentan una baja capacidad de intercambio catiónico característico de zeolitas con alto contenido de silicio.

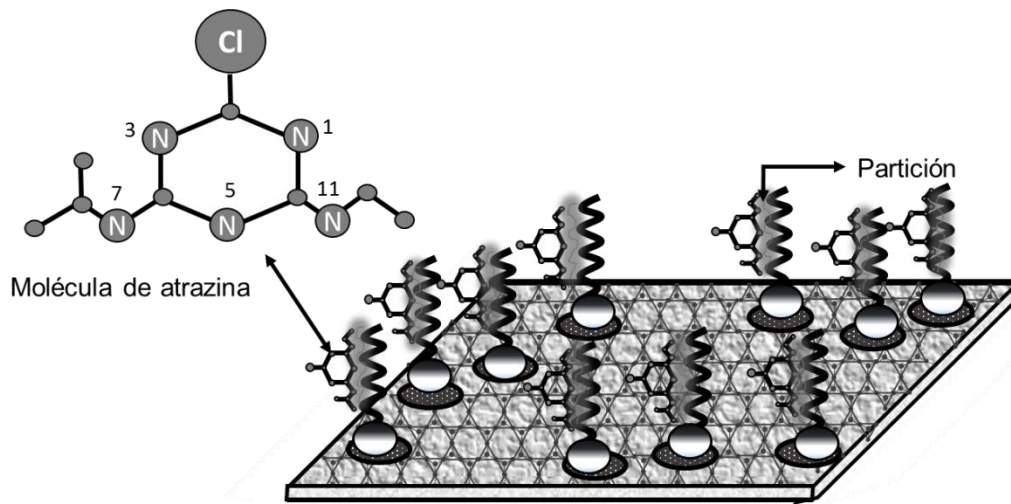


Figura 3.36 Molécula de atrazina y el mecanismo de partición

Un estudio realizado por Kovaivos *et al.*, (2006) sobre la adsorción de atrazina en suelos estableció que el herbicida se encuentra mayormente como una especie neutra unida a grupos silanoles presentes en el suelo. Clausen *et al.*, (1999) demostraron que plaguicidas sin carga, incluido la atrazina, tienen una mayor afinidad por los grupos silanoles superficiales. Estos trabajos confirman que también es posible la interacción de la atrazina con los grupos silanoles presentes en los materiales, considerando que todos son aluminosilicatos con estos grupos, identificados por el análisis de espectroscopia FTIR.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las condiciones de modificación de los materiales influyeron en la cantidad de tensoactivo que se retiene en la superficie del material, así como también en el arreglo y distribución de los monómeros del surfactante en los materiales que más tarde se conlleva a una mayor o menor remoción del contaminante.

Los materiales zeolíticos retienen menor cantidad de surfactante cuando se modifican con soluciones por debajo de la CMC e incrementan su capacidad de remoción de atrazina. Por el contrario, las arcillas mostraron mayor capacidad de adsorción después de su modificación con soluciones del surfactante por encima de la CMC, destacando el material AM1_{TQA}. Las capacidades de remoción de los materiales sin modificar se incrementan de 0.012, 0.015 y 0.092 hasta 0.384, 0.562 y 8.313 mg/g para las zeolitas de Chihuahua, Oaxaca y la arcilla bentonita, respectivamente.

El ajuste entre los datos experimentales y el modelo cinético de p-segundo orden indica que el proceso de remoción de la atrazina con los materiales estudiados es una quimisorción. Por otro lado, el modelo de difusión intrapartícula señala que el paso controlante del proceso en las zeolitas se presenta en la capa límite mientras que en la arcilla se da durante la difusión intrapartícula.

El ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich, indica que la sorción de la atrazina se lleva a cabo en una superficie heterogénea.

La cinética de adsorción de la atrazina comercial mostró algunas diferencias con respecto a la atrazina de grado analítico. Ciertamente, la velocidad determinada por la constante de p-2do orden, es menor para el proceso de adsorción de la atrazina comercial. Sin embargo, el tiempo de equilibrio corresponde a las mismas 24 horas reportadas para la atrazina grado analítico y los datos experimentales se ajustan al mismo modelo cinético aplicado. Finalmente, se observa que la remoción puede verse favorecida por los excipientes de la presentación comercial.

El comportamiento lineal de las isothermas, indican que existe una proporcionalidad directa entre la cantidad de surfactante retenida en el material y el proceso de remoción. El modelo de adsorción/partición establece que la remoción se genera, principalmente por medio del proceso de partición. Este proceso se considera como un fenómeno independiente que no involucra procesos de quimisorción o fisorción, aunque estos procesos pueden estar presentes en menor medida.

El material arcilloso AM1_{TQA} puede alcanzar hasta tres ciclos de regeneración, sin embargo ofrece la desventaja de que su capacidad de remoción disminuye en cada ciclo, además de que presenta una elevada pérdida de masa en cada regeneración.

Se recomienda evaluar el soporte del material arcillosos en una matriz que impida la pérdida de masa, así como realizar pruebas en columnas para conocer con mayor detalle su potencial en otras condiciones de operación como velocidad de flujo o efecto de masa en lecho, que puedan presentarse en su uso como material adsorbente para el tratamiento de efluentes en plantas o como material para la construcción de barreras permeables.

Otra recomendación es evaluar la posible recuperación de la atrazina de los materiales saturados y la identificación del tipo de residuos que puedan generarse en este proceso.

FUENTES CONSULTADAS

- Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., & Al-Dujaili, A. H. (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 324–332.
- Alther, G. R. (1995). Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management*, 15, 623-628.
- Alther, G. (2002). Using organoclays to enhance carbon filtration. *Waste Management*, 22, 507–513.
- ANEAS. (2007). *Asociación Nacional de Empresas de Agua y Saneamiento*. Recuperado el 2 de Abril de 2015, de <http://www.aneas.com.mx/contenido/nom>
- Anirudhan, T. S., & Ramachandran, M. (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 215–225.
- Atkin, R., Craig, V. S., Wanless, E. J., & Biggs, S. (2003). Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 103, 219-304.
- Baeza-Alvarado, M. D., & Olgúin, M. T. (2011). Surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff to remove barium (Ba^{2+}) and fulvic acid from mono- and bi-component aqueous media. *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, 81-86.
- Bajda, T., & Klapyta, Z. (2013). Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite. *Applied Clay Science*, 86, 169-173.

- Bakhtiary, S., Shirvani, M., & Shariatmadari, H. (2013). Adsorption–desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations. *Chemosphere*, *90*, 699-705.
- Barczyk, K., Mozgawa, W., & Król, M. (2014). Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *133*, 876–882.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). GENERAL INTRODUCTION: CLAYS, CLAY MINERALS, AND CLAY SCIENCE. En F. Bergaya, G. Theng, & G. Lagaly (Edits.), *Handbook of Clay Science* (págs. 1-18). New York: Elsevier Ltda.
- Berk, Z. (2009). Adsorption and Ion Exchange. En Z. Berk, & S. L. Taylor (Ed.), *Food process engineering and technology* (Primera ed.). Elsevier.
- Bessac, F., & Hoyau, S. (2013). Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of Atrazine in interaction with two Ca²⁺ cations. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1022*, 6-13.
- Blahová, J., Plhalová, L., Hostovský, M., Divišová, L., Dobšíková, R., Mikulíková, I., . . . Svobodová, Z. (2013). Oxidative stress responses in zebrafish *Danio rerio* after subchronic exposure to atrazina. *Food and Chemical Toxicology*, *61*, 82-85.
- Blanco-Flores, A., Colín-Cruz, A., Gutiérrez-Segura, E., Sánchez-Mendieta, V., Solís-Casados, D. A., Garrudo-Guirado, M. A., & Batista-González, R. (2014). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environmental Technology*, *35*(12), 1508-1519.
- Bosch, P., Olguín, M. T., & Bulbulian, S. (2011). *Zeolitas Naturales Características, propiedades y usos*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Botello, A. V., Rendón von Oste, J., Gold-Bouchot, G., & Agraz-Hernández, C. (2005). *Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*. México: UNAM.

- Bottero, J. Y., Khatib, K., Thomas, F., Jucker, K., Bersillon, J. L., & Mallevalle, J. (1994). ADSORPTION OF ATRAZINE ONTO ZEOLITES AND ORGANOCCLAYS, IN THE PRESENCE OF BACKGROUND ORGANICS. *Water Resource*, 28(2), 483-490.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., & Myers Jr., L. S. (1947). The Exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69(11), 2836-2848.
- Bussi, J., Castiglioni, J., Tancredi, N., Rubio, M. A., Lissi, E., Varela, O., Núñez, O. (2008). *Química sustentable*. Buenos Aires: Norma Nudelman.
- Carafa , R., Wollgast , J., Canuti , E., Ligthart, J., Dueri, S., Hanke, G., Zaldívar, J. M. (2007). Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic). *Chemosphere*, 69, 1625-1637.
- Chen, G., Shana, X., Zhou, Y., Shena, X., Huang, H., & Khan, S. (2009). Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 912-918.
- Cheremisinoff, N. P., & Rosenfeld, P. E. (2011). Atrazine. En *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production* (págs. 215-231). Oxford: ELSEVIER.
- Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2006). Sorption of Atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 408-416.
- Chiou, C. T. (2002). *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, Inc.
- Clausen, L., Fabricius, I., & Madsen, L. (1999). Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina. *Journal of Environmental Quality*, 30(3), 846-857.

- CONAGUA. (29 de mayo de 2015). *Atlas digital del agua México 2012*. Obtenido de <http://www.conagua.gob.mx>
- Cortés-Martínez, R., Olgúin, M. T., & Solache-Ríos, M. (2010). Cesium sorption by clinoptilolite-rich tuffs in batch and fixed-bed systems. *Desalination*, 258, 164-170.
- Costas, P., & Snoeyink, V. L. (2001). A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between Atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 39, 25-37.
- Cruz-Guzmán Alcalá, M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales*. Sevilla: Secretariado de publicaciones de la Universidad de Sevilla.
- D. Davies, J., & Jabeen, N. (2003). The Adsorption of Herbicides and Pesticides on Clay Minerals and Soils. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 46(1), 57–64.
- De la Casa-Resino, I., Valdehita, A., Soler, F., Navas, J. M., & Pérez-López, M. (2012). Endocrine disruption caused by oral administration of atrazine in European quail (*Coturnix coturnix coturnix*). *Comparative Biochemistry and Physiology*, 156, 159–165.
- De Wilde, T., Spanoghe, P., Ryckeboer, J., Jaeken, P. & Springael, D. (2009). Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere*, 75(1), 100-108.
- Deng, J., Jiang, X., Lu, X., Yu, G. F., Fang, W., & Zhang, B. (2007). Atrazine adsorption behavior on a fluvo-aquic soil as influenced by contact periods. *Pedosphere*, 17(6), 786-791.
- Diamanti-Kandarakis, E., Bourguig, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., Gore, A. C. (2009). Endocrine-disrupting chemicals: an scientific statement. *Endocrine Society*, 30(1), 293-342.

- Díaz Rodríguez, L. A., & Torrecillas, R. (2002). Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 41(5), 459-470.
- Díaz-Nava, M. C., Olguín, M. T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M. T., & Aguilar-Elguezabal, A. (2005). Characterization and Improvement of Ion Exchange Capacities of Mexican Clinoptilolite-rich Tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 51, 231-240.
- Díaz-Nava, M., Olguín, M. T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M. T., & Aguilar-Elguezabal, A. (2008). Effects of preparation and experimental conditions on removal of phenol by surfactant-modified zeolites. *Environmental Technology*, 11(29), 1229-1239.
- Doménech Antúnez, X. (2004). *Environmental Chemistry* (Segunda ed.). Barcelona: Reverté S. A.
- Dong, Y., Wu, D., Chen, X., & Lin, Y. (2010). Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 585–590.
- Dos Santos, T. G., & Martínez, C. B. (2012a). Atrazine promotes biochemical changes and DNA damage in a Neotropical fish species. *Chemosphere*, 89(9), 1118-1125.
- Dos Santos, T. G., & Martínez, C. B. (2012b). Genotoxic and biochemical effects of Atrazine and Roundup, alone and in combination, on the Asian clam *Corbicula fluminea*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 100, 7-14.
- Fall, C. (2003). Estudio multifactorial de la adsorción del fenentreno en agua y suelo. *Ingeniería Hidráulica en México*, 18(2), 21-33.

- FAO. (2002). Manual on development and use of FAO and WHO specifications of pesticides. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
- Fernández, N. E., Pujol, E. E., & Maher, S. E. (2012). *Los plaguicidas aquí y ahora*. Buenos Aires, Argentina: Ministerio de Educación de la Nación.
- Figueruelo Alejano, J. E., & Marino Dávila, M. (2004). *Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales*. Barcelona: Reverté S. A.
- Flores-Maya, S. (2000). Efectos de los herbicidas metribuzina y ametrina (triazinas) sin y con activación metabólica vegetal in vivo sobre la cinética del ciclo celular y el índice mitótico en linfocitos humanos en cultivo. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 16(3), 127-137.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 54-60.
- Gammoudi, S., Frini-Srasra, N., & Srasra, E. (2012). Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, 69, 99–107.
- Garbellini, G. S., Pedrosa, V. A., Salazar-Banda, G. R., & Avaca, L. A. (2007). Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. *Química Nova*, 30(8), 2025-2034.
- García Romero, E., & Suárez Barrios, M. (2015). *LAS ARCILLAS: PROPIEDADES Y USOS*. Recuperado el 07 de abril de 2015, de <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/arcillas.htm>

- Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M. H., & Asghari, A. (2014). Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study. *Journal of Industrial and Engineering*, 20, 17-28.
- Giannetto, P. G. (1990). *Zeolites: Characteristics, properties and applications*. Caracas: Innovación Tecnológica.
- Golla, V., Nelms, J., Taylor, R., & Mishra, S. (2011). Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well-water. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5, 955-961.
- Gómez, R. A. (2012). *Reducción de microcontaminantes orgánicos persistentes en aguas. Eliminación de atrazina por adsorción y foto degradación: Tesis de maestría no publicada*. Coruña: Universidade da Coruña.
- González-Pradas, E., Socías-Viciano, M., Saifi, M., Ureña-Amate, M. D., Flores-Céspedes, F., Fernández-Pérez, M., & Villafranca-Sánchez, M. (2003). Adsorption of Atrazine from aqueous solution on heat treated kerolites. *Chemosphere*, 51, 85-93.
- Graymore, M., Stagnitti, F., & Allinson, G. (2001). Impacts of Atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International*, 26(7-8), 483–495.
- Grundgeiger, E., Lim, Y. H., Frost, R. L., Ayoko, G. A., & Xi, Y. (2015). Application of organo-beidellites for the adsorption of Atrazine. *Applied Clay Science*, 105–106, 52–258.
- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsd, D., Hutson, J., . . . Ellis, A. V. (2010). Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 616-621.
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2013). *Environmental Water* (Primera ed.). Amsterdam: Elsevier.

- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.
- Gustafson, K. D., Belden, J. B., & Bolek, M. G. (2015). The effects of the herbicide Atrazine on freshwater snails. *Ecotoxicology*, 24, 1183–1197.
- Hansen, A. M., Treviño-Quintanilla, L. G., Márquez-Pacheco, H., Villada-Canela, M., Gonzáles-Márquez, L. C., Guillén-Garcés, R. A., & Hernández- Antonio, A. (2013). Atrazina: Un herbocida Polémico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 9, 65-84.
- Hayes, T. B., Anderson, L. L., Beasley, V. R., Solla, S. R., Iguchi, T., Ingraham, H., . . . Willingham, E. (2011). Demasculinization and feminization of male gonads by Atrazine: Consistent effects across vertebrate classes. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 127(1-2), 64-73.
- Henry, T. V. (1999). *Decontamination For Hazardous Materials Emergencies* (Primera ed.). New York: Delmar.
- Hernández-Antonio, A., & Hansen, A. M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27, 115-127.
- Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H.-D., & Schwuger, M. J. (2001). Physicochemical interactions between Atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18, 211-222.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681-689.
- Hong-Yu , W., Hui-Fei , H., & Jia-Qian , J. (2011). The effect of metal cations on phenol adsorption by hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide (hdtma) modified clinoptilolite (Ct.). *Separation and Purification Technology*, 80, 658–662.

- Ikhtiyarova, G. A., Ozcan, A. S., Gok, O., & Ozcan, A. (2012). Characterization of natural- and organo-bentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Minerals*, 47, 31-44.
- INE-SEMARNAT. (2004). *Las sustancias tóxicas persistentes en México*. México: Instituto Nacional de Ecología.
- Instituto Latinoamericano de Comunicación Educativa. (2015). *¿QUÉ SON LAS ARCILLAS?* Recuperado el 07 de abril de 2015, de http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html
- Itodo, A. U., & Itodo, H. U. (2010). Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherm. *Life Science Journal*, 7(4), 31-39.
- Jin, X., Jiang, M., Du, J., & Chen, Z. (2014). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified kaolinite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3025–3032.
- Jović-Jovičić, N. P., Milutinović-Nikolić, A. D., Žunić, M. J., Mojović, Z. D., Banković, P. T., Gržetić, I. A., & Jovanović, D. M. (2013). Synergic adsorption of Pb²⁺ and reactive dye — RB5 on two series of organomodified bentonites. *Journal of Contaminant Hydrology*, 150, 1-11.
- Kabra, S., Katara, S., & Rani, A. (2013). Characterization and Study of Turkish Perlite. *International Journal of Innovative Research in Science*, 9(2), 4319-4325.
- Kaminski, W., Kusmierk, K., & Swiatkowski, A. (2014). Sorption equilibrium prediction of competitive adsorption of herbicides 2,4-D and MCPA from aqueous solution on activated carbon using ANN. *Adsorption*, 20(7), 899-904.

- Karickhoff, S. W. (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10(8), 833–846.
- Koubaissy, B., Toufaily, J., El-Murr, M., Hamieh, T., Magnoux, P., & Joly, G. (2011). Elimination of aromatic pollutants present in wastewater by adsorption over zeolites. *Physics Procedia*, 21, 220-227.
- Kovaios , I. D., Paraskeva, C. A., Koutsoukos, P. G., & Payatakes, A. C. (2006). Adsorption of Atrazine on soils: Model study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 88-94.
- Kovaios, D. I., Paraskeva, A. C., & Koutsoukos, G. P. (2011). Adsorption of Atrazine from aqueous electrolyte solutions on humic acid and silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 277-285.
- Koyuncu, H., Yildizb, N., Salgın, U., Köroğlub, F., & Çalimli, A. (2011). Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 1332–1339.
- Krajišnik, D., Daković, A., Milojević, M., Kragović, M., Bajuk, B. D., Dondur, V., & Milić, J. (2011). Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83, 165-172.
- Kreutz, L. C., Gil Barcellos, L. J., Dos Santos, E. D., Pivato, M., & Zanatta, R. (2012). Innate immune response of silver catfish (*Rhamdia quelen*) exposed to atrazina. *Fish and Shellfish Immunology*, 33(4), 1055-1059.
- Kruk, M., & Jaroiec, M. (2001). Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3169-3183.
- Kumar, K. Y., Muralidhara, H. B., Nayaka, Y. A., Balasubramanyam, J., & Hanumanthappa, H. (2013). Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles

and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution. *Powder Technology*, 246, 125-136.

Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. (2014). Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials*, 7(1), 333-364.

Lafuente, S. L., Burguete A., M. I., & Altava B., B. (1997). *Introducción a la química orgánica* (4 ed.). Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I.

Lee, S. M., & Tiwari, D. (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 55, 84–102.

Lei, C., Hu, Y., & He, M. (2013). Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites. *Chemical Engineering Journal*, 219, 361-370.

Lemić, J., Kovacević, D., Tomasević-Canović, M., Kovacević, D., Stanić, T., & Pfenđ, R. (2006). Removal of Atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. *Water Res*, 40(5), 1079-85.

Li, Z., & Bowman, R. (1998). Sorption of Perchloroethylene by Surfactant-Modified Zeolite as Controlled by Surfactant Loading. *Environmental Science Thechnology*, 32, 2278-2282.

Li, Z., & Bowman, R. S. (2001). Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Research*, 35(16), 3771–3776.

Li, Z., Alessi, D., Zhang, P., & Bowman, R. (2002). Organo-Illite as a Low Permeability Sorbent to Retard Migration of Anionic Contaminants. *Journal of Environmental Engineering*, 128(7), 583–587.

Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K., & Yuan, S. (2013). Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal:

A batch and fixed-bed column study. *Chemical Engineering Journal*, 228, 496–505.

Linares, H. I. (2006). *Tratamiento de aguas residuales por medio de un sistema de electrocoagulación-biosorción*. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Liu, H., Chen, W., Liu, C., Liu, Y., & Dong, C. (2014). Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for Atrazine. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 72-78.

Liu, J. (2005). Atrazine. En P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (págs. 188-190). Elsevier.

Lladó, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M., & Dorado, A. D. (2015). Role of activated carbon properties in Atrazine and andparacetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 51–59.

Macías Hernández, P. G. (2012). *Herbicidas orgánicos Vs. Herbicidas químicos*. Poza Rica: Universidad Veracruzana.

Magaña, S. M., Quintana, P., Aguilar, D. H., Toledo, J. A., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M. A., Torres Sánchez, R. M. (2008). Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 192-199.

Malekian, R., Abedi-Koupai, J., & Eslamian, S. S. (2011). Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 970-976.

Millán, C. E. (2008). *Remoción de cadmio (II) y plomo (II) en soluciones acuosas*. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Miyashiro, A., & Shido, F. (1970). Progressive metamorphism in zeolite assemblages. *Lithos*, 3(3), 251-260.

- Mona , M. H., Gaafar, R. M., Helal, I. B., Omran, N. E., & Salama, W. M. (2013). Evaluation of cytotoxic effects of Atrazine and glyphosate herbicides on *Biomphalaria glabrata* snails. *The Journal of Basic and Applied Zoology*, 66, 68-75.
- Mudhoo, A., & Garg, V. K. (2011). Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. *Pedosphere*, 21(1), 11-25.
- Naranjo, P. M., Molina, J., Sham , E. L., & Farfán Torres, E. M. (2015). Synthesis and characterization of hdtma-organoclays: insights into their structural properties. *Quimica Nova*, 38(2), 166-171.
- Neitsch, L. S., McInnes, J. K., Senseman, A. S., White, G. N., & Simanek, E. E. (2006). Melamine-based organoclay to sequester Atrazine. *Chemosphere*, 64, 704-710.
- Nödler , K., Licha , T., & Voutsas , D. (2013). Twenty years later-Atrazine concentrations in selected coastal water of the Mediterranean and the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 70(1-2), 112-118.
- Park, Y., Ayoko, A. G., & Frost, R. L. (2011). Application of organoclays for the adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, 292-305.
- Park, Y., Sun, Z., Ayoko, G., & Frost, R. (2014). Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 415, 127-132.
- Paul, B., Martens, W. N., & Frost, R. L. (2011). Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionic alachlor and anionic imazaquin. *Applied Surface Science*, 257(13), 5552–5558.
- Plachá, D., Martynková, G. S., & Rummeli, M. H. (2008). Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327(2), 341–347.

- Plan Nacional de la Minería. (2014). *Programa Nacional de Explotación Minera: Minería de rocas industriales*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Prado , B., Duwig, C., Hidalgo , C., Müller, K., Mora , L., Raymundoe, E., & Etchevers, J. D. (2014). Transport, sorption and degradation of Atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. *Geoderma*, 232-234, 628–639.
- Prosen, H., & Zupančič-Kralj, L. (2005). Evaluation of photolysis and hydrolysis of Atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. *Environmental Pollution*, 133, 517–529.
- Pucarević , M., Šovljanski , R., Lazić , S., & Marjanović, N. (2002). Atrazine in groundwater of Vojvodina Province. *Water Research*, 36(20), 5120-5126.
- Reija Otero, B. (2007). *Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes*. Santiago de Compostela: Universidade de Santiago de Compostela. Servizo de Publicacións e Intercambio Científico.
- Rodríguez-Iznataga, I., Petranovskii, V., Rodríguez, G., Mendoza, C., & Benítez, A. (2007). Exchange and reduction of Cu²⁺ ions in clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface*, 316, 877-886.
- Rojas , R., José , M., José , U., Delgado-Moreno, L., & Gan, J. (2013). Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science of The Total Environment*, 458-460, 614–623.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Vanderlinden, E., & Bakouri, H. E. (2015). Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hydrology*, 520, 461–472.
- Rojas-Walker, C., Chacón S. , A., Moyano A. , S., Estay P., P., Sepúlveda R. , P., Ormeño N. , J., & González M., S. (2007). Manejo de agroquímicos en sistemas hortícolas. *Boletín Instituto de Investigaciones Agropecuarias*, 101-110.

- Salgado-Gómez, N., Macedo-Miranda, M. G., & Olguín, M. T. (2014). Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff. *Applied Clay Science*, *95*, 197-204.
- Salvestrini, S., Sagliano, P., Lovino, P., Capasso, S., & Colella, C. (2010). Atrazine adsorption by acid-activated zeolite-rich tuffs. *Applied Clay Science*, *49*, 330-335.
- Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L. F., & Sánchez-Martín, M. J. (2005). Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla–Leon region, Spain. *Environmental Monitoring and Assessment*, *105*(1), 11-24.
- Sarkara, B., Xia, Y., Megharaja, M., Krishnamurti, G. S., Rajarathnama, D., & Naidu, R. (2010). Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays. *Journal of Hazardous Materials*, *183*(1-3)87–97.
- Sass, J. B., & Colangelo, A. (2006). European union bans Atrazine, while the United States negotiates continued use. *International Journal of Occupational Environmental Health*, *12*, 260-267.
- Sheng, G., Xu, S., & Boyd, S. A. (1996). Mechanism(s) Controlling Sorption of Neutral Organic Contaminants by Surfactant-Derived and Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.*, *30*, 1553-1557.
- Shishir, K. B., Hyeong, W. K., Jeong-Eun, O., & Hung-Suck, P. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment*, *409*(20), 4351–4360.

- Shomar , B. H., Muller , G., & Yahya , A. (2006). Occurrence of pesticides in groundwater and topsoil of the Gaza Strip. *Water, Air and Soil Pollution*, 171(1-4), 237-251.
- SIAVI. (2012). *Secretaría de Economía. México (Sistema de información arancelaria)*. Recuperado el 15 de Mayo de 2013, de <http://www.siavi.economia.gob.mx>
- Smith, J. A., Bartelt-Hunt, S. L., & Burns, S. E. (2003). Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 96(1), 91-97.
- Smith, A. E., & Walker, A. (1989). Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzin in regina heavy clay. *Canadian Journal of Soil Science*, 69(3), 587-595.
- Stipičević, S., Sekovanić, L., & Drevenkar , V. (2014). Ability of natural, acid-activated, and surfactant-modified Terra Rossa soils to sorb triazine herbicides and their degradation products. *Applied Clay Science*, 88(89), 56-62.
- Su, J., Lin, H. F., Wang, Q. P., Xie, Z. M., & Chen, Z. L. (2011). Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. *Desalination*, 269(1-3), 163–169.
- Sullivan, E. J., Hunter, D. B., & Bowman, R. S. (1998). Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite. *Environmental Science Techonology*, 32(13), 1948-1955.
- Taffarel, S. R., & Rubio, J. (2010). Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering*, 23, 771–779.
- Tang, W. W., Zeng, G. M., Gong, J. I., Liu, Y., Wang, X. Y., Liu, Y. Y., . . . Tu, D. Z. (2012). Simultaneous adsorption of Atrazine and Cu (II) from wastewater by

- magnetic multi-walled carbon nanotube. *Chemical Engineering Journal*, 211, 470-478.
- Tao, B., & Fletcher, A. J. (2013). Metaldehyde removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto activated carbon and polymeric sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 240–250.
- Tarek, S. J., Tarek, A. G., Hanan, S. I., & Tamer, S. S. (2011). Adsorption and isothermal models of Atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. *Solid State Sciences*, 13, 198-203.
- Thanos , A. G., Katsou , E., Malamis, S., Psarras , K., Pavlatou, E. A., & Haralambous, K. J. (2012). Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 77–88.
- Thorpe, E. (2014). *Enciclopedia de química industrial, Volumen 4*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Torres-Pérez, J., Solache-Ríos, M., & Colín-Cruz, A. (2008). Sorption and Desorption of Dye Remazol Yellow onto a Mexican Surfactant-modified Clinoptilolite-rich Tuff and a Carbonaceous Material from Pyrolysis of Sewage Sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, 187(1), 303-313.
- Treybal, R. E. (1986). *Operaciones de transferencia de masa* (2 ed.). México: McGraw-Hill.
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N., & Filizova, L. D. (1992). *Natural Zeolites*. England: Ellis Horwood Limited.
- Tuesta, E. G., Vivas, M., Sun , R., & Gutarra, A. (2005). Modificación Química de Arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 71(1), 26-36.

- Vencill, W. K. (2002). *Herbicide Handbook*. Champaign: Weed Science Society of America.
- Vidal, B. C., Raulino, G. C., Barros, L. A., Lima, A. A., Ribeiro, P. J., Pires, J. M., & Nascimento, F. R. (2012). BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, 112, 178-185.
- Wang, H. Y., Huang, H. F., & Jiang, J. Q. (2011). The effect of metal cations on phenol adsorption by hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide (hdtma) modified clinoptilolite (Ct.). *Separation and Purification Technology*, 80, 658-662.
- Weber, J. B. (1970). Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. *Residue Reviews*, 32, 93-130.
- Weber, W. J. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. New York: Wiley Interscience.
- Weber, J. W., & Morriss, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division American Society Civil Engineering*, 89, 31-60.
- WHO (2009). *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009*. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH.
- Wilson, M. J. (1994). *Clay Mineralogy Spectroscopic and Determinative Methods*. Pondicherry: Chapman & Hall.
- Xie, Q., Xie, J., Wang, Z., Wu, D., Zhang, Z., & Kong, H. (2013). Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 144–150.
- Yan, X. M., Shi, B. Y., Lu, J. J., Feng, C. H., Wang, D. S., & Tang, H. X. (2008). Adsorption and desorption of Atrazine on carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 30-38.

- Ye , C. M., Gong , A. J., Wang , X. J., Zheng , H. H., & Lei , Z. F. (2001). Distribution of Atrazine in a crop-soil-groundwater system at Baiyangdian Lake area in China. *Journal of Environmental Sciences*, 13(2), 148-152.
- Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Tao, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J., Chene, T. (2008). A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324(1-2), 142–149.
- Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., & Park, J. (2010). Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite. *Desalination*, 257, 102-109.
- Zhan, Y., Lin, J., & Zhu, Z. (2011). Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Hazardous Materials*, 186, 1972-1978.
- Zhang, T. C., Lai, K. C., & Surampa, R. Y. (2009). Pesticides. In A. Bhandari , R. Y. Surampalli , C. D. Adams, P. Champagne, S. K. Ong, R. D. Tyagi, & T. C. Zhang, *Contaminants of Emerging Environmental Concern* (pp. 343-367). Virginia: American Society of Civil Engineers.
- Zheng, S., Sun , Z., Park, Y. , Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2013). Removal of bisphenol A from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 234, 416–422.
- Zhou, Q., Wang, W., Shuang, C., Wang, M., Ma, Y., & Li, A. (2014). Reusable magnetic microspheres for efficient removal of Atrazine in aqueous media. *Chemical Engineering Journal*, 253, 190–197.
- Zhu , L., & Chen, B. (2000). Sorption behavior of p-nitrophenol on the interface between anion–cation organobentonite and water. *Environmental Science and Technology*, 34(14), 2997–3002.

ANEXO 1. GLOSARIO DE ABREVIATURAS

fw	Peso molecular
SW	Solubilidad
pKa	Constante de disociación
Kow	Coeficiente de partición octanol/agua
Koc	Coeficiente de partición en carbono orgánico
ton	Toneladas
NOM	Norma Oficial Mexicana
DL ₅₀	Dosis letal media oral aguda
q _e	Cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g)
q _t	Cantidad adsorbida en el tiempo t (mg/g)
t	Tiempo (h)
K _L	Constante de adsorción de Lagergren (h ⁻¹)
K ₂	Constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg·h)
k _d	Constante de difusión intrapartícula (mg/g·h ^{0.5})
C	Grosor de la capa limite
B _t	Constante de Boyd
F	Aproximación fraccional
k _s	Velocidad de transferencia de masa

C_t	Concentración en el sobrenadante después del tiempo t (mg/L)
C_i	Concentración inicial (mg/L)
q_{\max}	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)
C_e	Concentración de soluto en sobrenadante en equilibrio (mg/L)
R^2	Coefficiente de correlación
X^2	Cuadrado de X_i
SR^2	Cuadrado de la suma de residuos
$\pm DS$	Desviación estándar
K_{LG}	Constante de Langmuir (L/mg)
R_L	Parámetro de Langmuir
K_F	Constante de equilibrio de Freundlich
n	Parámetro de Freundlich
K_{LF}	Constante modelo de Langmuir-Freundlich
q_m	Capacidad de adsorción del modelo de Langmuir-Freundlich
Q_T	Cantidad total adsorbida (mmol/Kg)
Q_A	Cantidad removida debido a la adsorción (mmol/Kg)
Q_P	Cantidad removida debido a la partición (mmol/Kg)
k_p	Constante de partición
f_{oc}	Fracción de carbono orgánico
CIC	Capacidad de intercambio catiónica (meq/g)

CICE	Capacidad de intercambio catiónica externa (meq/g)
CICI	Capacidad de intercambio catiónica interna (meq/g)
TOT	Arreglo tetraedro octaedro tetraedro
HDTMA-Br	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
HDTMA ⁺	Cation hexadeciltrimetilamonio
CMC	Concentración micelar crítica
CM	Concentración micelar
BCP	Bromuro de cetilpiridinio
CCP	Cloruro de cetilpidinio
HDTMA-Cl	Cloruro de hexadeciltrimetilamonio
DDTMA	Dodeciltrimetilamonio
FTMA	Feniltrimetilamonio
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficacia
TFIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
Z _{CHI}	Zeolita de Chihuahua natural
Z _{OXA}	Zeolita de Oaxaca natural
A _{TQA}	Arcilla bentonita natural
ZM1 _{CHI}	Zeolita de Chihuahua con primera modificación
ZM1 _{OXA}	Zeolita de Oaxaca con primera modificación

ZM2 _{CHI}	Zeolita de Chihuahua con segunda modificación
ZM2 _{OXA}	Zeolita de Oaxaca con segunda modificación
AM1 _{TQA}	Arcilla bentonita con primera modificación
AM2 _{TQA}	Arcilla bentonita con segunda modificación
Na-Z _{CHI}	Zeolita de Chihuahua homoionica
Na-Z _{OXA}	Zeolita de Oaxaca homoionica
DRX	Difracción de rayos X
p-1er	Pseudo primer orden
p-2do	Pseudo segundo orden

ANEXO 2. PRUEBA DE ESTABILIDAD DE LA ATRAZINA

Para realizar las pruebas de estabilidad de la atrazina 50 mL de una solución del herbicida fueron puestos en viales de cristal claros expuestos a la luz solar. Diariamente, durante 10 días, se realizaron barridos de esta solución buscando cambios que comprometan la estabilidad de la atrazina. Las pruebas señalan que por este tiempo el herbicida no mostró ningún cambio en la concentración, el pH ni los barridos.

DÍA	CONCENTRACIÓN (mg/L)	pH	OBSERVACIONES
0	5.023	7.19	Sin cambios en los barridos UV-VIS
1	5.014	7.24	Sin cambios en los barridos UV-VIS
2	5.017	7.16	Sin cambios en los barridos UV-VIS
3	5.027	7.17	Sin cambios en los barridos UV-VIS
4	5.018	7.19	Sin cambios en los barridos UV-VIS
7	5.020	7.21	Sin cambios en los barridos UV-VIS
8	5.021	7.16	Sin cambios en los barridos UV-VIS
9	5.026	7.19	Sin cambios en los barridos UV-VIS
10	5.019	7.17	Sin cambios en los barridos UV-VIS
11	5.021	7.23	Sin cambios en los barridos UV-VIS