

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



PUCP

**ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DEL FOSFATO Y GLIFOSATO
PRESENTES EN SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO ARCILLAS
ORGANOFÍLICAS COMO MATERIALES ADSORBENTES**

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

KATHERINE MARITZA MARTÍNEZ BELLIDO

ASESOR:

Dra. MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

Agosto, 2018

Estudio de la adsorción del fosfato y glifosato presentes en soluciones acuosas utilizando arcillas organofílicas como materiales adsorbentes.

RESUMEN

La presente tesis se ha centrado en evaluar el estudio de la adsorción del fosfato y glifosato en soluciones acuosas empleando arcillas organofílicas como materiales adsorbentes. Las arcillas organofílicas se obtienen mediante la sustitución de los cationes de cambio presentes en la arcilla precursora homoiónica (CP) con los cationes amónicos cuaternarios hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y tetrametilamonio (TMA) en concentraciones de 1, 2 y 4 veces la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla.

La caracterización de los materiales adsorbentes se ha realizado mediante técnicas analíticas e instrumentales, lo cual permite conocer la morfología, la estructura y las propiedades superficiales de las arcillas.

En base a la capacidad de adsorción (q_e) de las arcillas organofílicas para la retención de fosfato presente en soluciones acuosas, se ha obtenido el siguiente orden: CP-HDTMA-4 > CP-HDTMA-2 > CP-HDTMA-1 > CP-TMA-4 > CP-TMA-2 > CP-TMA-1, en forma similar para el caso de glifosato se ha observado el siguiente orden: CP-HDTMA-4 > CP-HDTMA-2 > CP-TMA-4 > CP-TMA-2 > CP-HDTMA-1 > CP-TMA-1. El tiempo de equilibrio necesario para alcanzar la máxima adsorción del fosfato ha sido de 15 min y para el glifosato ha sido de 20 min. El modelo cinético que presenta un mejor ajuste con los resultados experimentales para la adsorción de ambos adsorbatos ha sido el de pseudo-segundo orden. Para el estudio de las isotermas, la adsorción del fosfato y glifosato han presentado un mejor ajuste con el modelo de Langmuir. En todos los resultados el pH ha sido un factor importante debido a que afecta la capacidad de adsorción, encontrándose que los valores máximos de adsorción para el fosfato y glifosato, han sido a pH=2 y pH=12, respectivamente.

Palabras claves: Arcillas organofílicas, HDTMA, TMA, adsorción de fosfato y glifosato.

ABSTRACT

This thesis focuses on the adsorption study of phosphate and glyphosate in aqueous solutions using organophilic clays as adsorbent materials. The organophilic clays are obtained by replacing the cations (Na^+) in the homoionic precursor clay (CP) with the quaternary ammonium cations of hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and tetramethylammonium (TMA) in concentrations 1, 2 and 4 times the cationic exchange capacity (CEC) of clay.

The characterization of these adsorbent materials is carried out using analytical and instrumental techniques, which revealed the morphology, structure and physicochemical properties of the clays.

The obtained order of adsorption capacity (q_e) using organophilic clays for phosphate retention is:

CP-HDTMA-4 > CP-HDTMA-2 > CP-HDTMA-1 > CP-TMA-4 > CP-TMA-2 > CP-TMA-1, similarly, for the glyphosate the order is:

CP-HDTMA-4 > CP-HDTMA-2 > CP-TMA-4 > CP-TMA-2 > CP-HDTMA-1 > CP-TMA-1.

The equilibrium time to obtain the maximum adsorption of phosphate and glyphosate are 15 and 20 min, respectively. The best-fit model for the kinetic results is the pseudo-second order for both adsorbates. For the isotherm studies, the phosphate and glyphosate adsorption presents a better correlation with the Langmuir model. For all the studied materials, the pH is an important factor that affects the adsorption capacity. The maximum adsorption capacity for phosphate and glyphosate is achieved at $\text{pH} = 2$ and $\text{pH} = 12$, respectively.

Keywords: Organophilic clays, HDTMA, TMA, phosphate and glyphosate adsorption.



Dedicatoria

A mis hijos Gaelle y Daphne por su amor infinito.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la salud y fortaleza todos los días de mi vida.

A mi familia por su apoyo constante, en especial a mi madre por estar siempre a mi lado pese a los momentos difíciles que nos ha tocado vivir. A mi papá por sus consejos, sabiduría, y su cariño incondicional. A Johan, mi compañero, por su paciencia, comprensión y apoyo constante. Y en especial a los dos grandes amores de mi vida Gaelle y Daphne por siempre darme alegrías.

A mi asesora de tesis Dra. María del Rosario Sun Kou por todas las enseñanzas aprendidas, sus consejos, su paciencia y por la predisposición a responder cualquier inquietud a lo largo de toda la realización de la tesis.

A mis compañeros de laboratorio Cynthia, Henry, Fabiola, Kenjo, Anais, Liz, Jorge, Omar y Flor por compartir sus conocimientos y amistad.

También agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC), por brindarme una beca para realizar los estudios de Maestría en Química en la Pontificia Universidad Católica del Perú y a los profesores por el conocimiento brindado durante el desarrollo de la maestría. Un agradecimiento especial a Milka Cajahuanca, por la enseñanza y ayuda en el manejo de los equipos requeridos para los análisis.

ÍNDICE

Pág.

ÍNDICE DE TABLAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
GLOSARIO	IX
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
3. OBJETIVOS	4
3.1 Objetivo general	4
3.2 Objetivos específicos	4
4. MARCO TEÓRICO	5
4.1 FERTILIZANTES	5
4.1.1 Fertilizantes fosfatados	5
4.1.2 Propiedades fisicoquímicas de los fosfatos	7
4.1.3 Fuentes ambientales: ciclo del fósforo	7
4.1.4 Impacto ambiental: Eutrofización	8
4.1.5 Remoción del fosfato	10
4.2 PLAGUICIDAS	11
4.2.1 Clasificación de los plaguicidas	12
4.2.2 Herbicida: Glifosato	12
4.2.3 Propiedades fisicoquímicas del glifosato	13
4.2.4 Impacto del glifosato al medio ambiente	14
4.3 ARCILLAS	15
4.3.1 Arcillas naturales	15
4.3.2 Estructura de las arcillas	15
4.3.3 Capacidad de intercambio catiónico	16
4.3.4 Arcillas organofílicas	17
4.4 ADSORCIÓN	19
4.4.1 Cinéticas de adsorción	20

4.4.2 Isotermas de adsorción	20
4.4.2.1 Isoterma de adsorción sólido-líquido	22
4.4.2.2 Isoterma de adsorción sólido-gas	23
5. METODOLOGÍA	26
5.1 REACTIVOS Y MATERIALES	26
5.2 EQUIPOS	26
5.3 PREPARACIÓN DE LAS ARCILLAS ORGANOFÍLICAS	27
5.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS PRECURSORA Y ORGANOFÍLICAS	29
5.4.1 Determinación del punto de carga cero	30
5.4.2 Análisis de la acidez y la basicidad total	30
5.4.3 Análisis por FTIR	31
5.4.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	31
5.4.5 Análisis textural	31
5.4.6 Análisis morfológico y determinación de la composición elemental	32
5.5 CUANTIFICACIÓN DE FOSFATO y GLIFOSATO	33
5.5.1 Cuantificación del fosfato	33
5.5.2 Cuantificación del glifosato	34
5.6 ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL FOSFATO y GLIFOSATO	34
5.6.1 Cinética de adsorción	34
5.6.2 Isoterma de adsorción	35
5.6.3 Efecto del pH de la solución	36
5.6.4 Efecto de la cantidad de sal amónica	36
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	37
6.1.1 Análisis superficial	37
6.1.2 Análisis de la acidez y la basicidad total	39
6.1.3 Análisis por FTIR	41
6.1.4 Análisis por difracción de rayos X	44
6.1.5 Análisis textural	49

6.1.6 Análisis morfológico y de composición elemental	52
6.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL FOSFATO y DEL GLIFOSATO	55
6.2.1 Cinética de adsorción y modelamiento	55
6.2.1.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos cinéticos	59
6.2.2 Isotherma de adsorción y modelamiento	63
6.2.1.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas	66
6.2.3 Efecto del pH de la solución en el proceso de adsorción	70
6.2.4 Efecto de la cantidad de sal amónica en el proceso de adsorción	74
7. CONCLUSIONES	76
8. BIBLIOGRAFÍA	80
9. ANEXOS	87
Anexos 9.1 Valores experimentales para la determinación del punto de carga cero	87
Anexo 9.2 Curvas de calibración del fosfato y de glifosato	91
Anexo 9.3 Curvas de cinética de adsorción de fosfato usando las arcillas organofílicas como adsorbentes	92
Anexo 9.4 Curvas de cinética de adsorción de glifosato usando las arcillas organofílicas como adsorbentes	95

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1.	Principales fertilizantes fosfatados.	6
Tabla 2.	Propiedades fisicoquímicas del glifosato puro y de su sal en forma comercial.	13
Tabla 3.	Modelos cinéticos de adsorción.	20
Tabla 4.	Modelos de isotermas de adsorción.	21
Tabla 5.	Características de la arcilla precursora CP.	27
Tabla 6.	Características de la sales de amonio cuaternario.	28
Tabla 7.	Valores de la acidez y la basicidad total de la arcilla precursora y de las arcillas organofílicas.	40
Tabla 8.	Variación de la acidez y la basicidad total de la arcilla precursora después del intercambio catiónico con HDTMA y TMA.	40
Tabla 9.	Patrones de difracción de los minerales arcillosos.	46
Tabla 10.	Valores del espaciado basal d_{001} e incremento del espaciado d_{001} en las arcillas organofílicas.	48
Tabla 11.	Parámetros texturales de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas.	51
Tabla 12.	Análisis elemental de las arcillas precursora y organofílicas obtenidas por EDX.	55
Tabla 13.	Capacidad máxima de adsorción del fosfato y del glifosato usando las arcillas organofílicas como adsorbentes.	59
Tabla 14.	Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich para la adsorción del fosfato con arcillas organofílicas.	61
Tabla 15.	Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich para la adsorción del glifosato con arcillas organofílicas.	62

Tabla 16.	Parámetros, coeficiente de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y Temkin para la adsorción del fosfato empleando como material adsorbente a las arcillas organofílicas.	67
Tabla 17.	Parámetros, coeficiente de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y Temkin para la adsorción del glifosato empleando como material adsorbente a las arcillas organofílicas.	68



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Especiación del fosfato en función del pH.	7
Figura 2. Ciclo del fósforo.	8
Figura 3. Cambios ocurridos con la eutrofización de las aguas.	9
Figura 4. Estructura química del glifosato.	13
Figura 5. Estructura de las arcillas T-O-T: a) capa octaédrica, b) arcilla tipo 1:1, c) arcilla tipo 2:1.	16
Figura 6. Clasificación de las isotermas según Giles para un sistema sólido-líquido: a) tipo C, b) tipo L, c) tipo H y d) tipo S.	23
Figura 7. Clasificación de las isotermas de adsorción de gases según la IUPAC.	25
Figura 8. Diagrama de flujo del proceso de preparación de la arcilla organofílica.	29
Figura 9. Variación del pH versus el pH inicial de la arcilla CP.	38
Figura 10. Variación del pH versus el pH inicial de las arcillas organofílicas CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.	38
Figura 11. Variación del pH versus el pH inicial de las arcillas organofílicas CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	39
Figura 12. Espectros FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica HDTMA y las arcillas organofílicas CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.	42
Figura 13. Espectros FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica TMA y las arcillas organofílicas CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	42
Figura 14. Difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.	44
Figura 15. Difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	45
Figura 16. Diversos arreglos moleculares que pueden presentarse en las arcillas intercambiadas a) monocapa, b) bicapa, c) pseudo-trimolecular y d) <i>paraffin-type</i> .	49

Figura 17.	Isotermas de sorción del N ₂ de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4 y b) CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	50
Figura 18.	Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC.	50
Figura 19.	Micrografías SEM de la arcilla precursora a) CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: b) CP-HDTMA-1, c) CP-HDTMA-2 y d) CP-HDTMA-4 con aumentos de 3000X.	53
Figura 20.	Micrografías SEM de la arcilla precursora a) CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: b) CP-TMA-1, c) CP-TMA-2 y d) CP-TMA-4 con aumentos de 800X.	54
Figura 21.	Curvas de cinéticas de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.	57
Figura 22.	Curvas de cinéticas de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	57
Figura 23.	Curvas de cinéticas de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.	58
Figura 24.	Curvas de cinéticas de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	58
Figura 25.	Isotermas de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.	64
Figura 26.	Isotermas de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	65
Figura 27.	Isotermas de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.	65
Figura 28.	Isotermas de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.	66
Figura 29.	Reacciones ácido-base del fosfato a distintos pKa.	70
Figura 30.	Reacción de equilibrio del glifosato.	71

- Figura 31. Efecto del pH en la adsorción del fosfato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a las condiciones de equilibrio. 73
- Figura 32. Efecto del pH en la adsorción del glifosato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a las condiciones de equilibrio. 73
- Figura 33. Porcentaje de adsorción de fosfato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a diferentes concentraciones de la sal amónica (1, 2 y 4). 75
- Figura 34. Porcentaje de adsorción de glifosato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a diferentes concentraciones de la sal amónica (1, 2 y 4). 75



GLOSARIO

OMS	Organización Mundial de la Salud.
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
HDTMA	Catión hexadeciltrimetilamonio.
TMA	Catión tetrametilamonio.
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
CEC	Capacidad de intercambio catiónico.
CP	Arcilla precursora homoiónica con Na ⁺ .
CP-HDTMA	Arcilla CP intercambiada con el catión HDTMA.
CP-TMA	Arcilla CP intercambiada con el catión TMA.
DRX	Difracción de rayos X.
pH _{PZC}	Punto de carga cero.
FTIR	Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier.
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es el recurso natural fundamental para el desarrollo de la vida en la Tierra [1]. El excesivo uso de fertilizantes químicos y plaguicidas está generando la contaminación de suelos de cultivo, ubicados principalmente en zonas rurales, y de fuentes de agua, lo cual produce efectos adversos sobre el ecosistema [2,3]. Los fertilizantes químicos en una dosis apropiada aumentan el rendimiento de las tierras de cultivo, pero su uso excesivo sin un control adecuado conduce a la contaminación de los suelos y de las fuentes de agua cercanas (ríos, lagos, pozos) porque incrementan la concentración de nutrientes (PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , entre otros) en el medio en el que se depositan [4]. En el caso del uso de fertilizantes químicos que tiene en su composición el dihidrogenofosfato de potasio (KH_2PO_4), se produce la contaminación del agua debido a la elevada solubilidad de su anión fosfato, este es fácilmente arrastrado por las aguas superficiales generando graves problemas de eutrofización provocando la sequedad de lagos, alteración en el cauce de los ríos y la muerte de una gran cantidad de especies acuáticas [5]. Para controlar estos efectos, la Comunidad Económica Europea (CEE) estableció normas de control de calidad de aguas superficiales destinadas a su uso como agua potable, establecido un límite máximo de 0.7 mg/L P_2O_5 (0.8 mg/L PO_4^{3-}) [6]. En el caso del Perú el valor es de 1 mg/L para fosfatos (PO_4^{3-}) establecido por los Estándares de Calidad del Agua (ECA) de Categoría III [7].

Por otro lado, los plaguicidas son sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar las plagas que afectan los cultivos, pero su uso desmedido, también puede producir la contaminación del suelo y de las fuentes de agua. Entre estas sustancias tenemos herbicidas, insecticidas, fungicidas, entre otros [8,9]. El glifosato (N-fosfometilglicina) es uno de los herbicidas más utilizados, su eficacia para el control de malezas y su bajo costo lo convierten en una excelente opción para su aplicación como herbicida en áreas de cultivo [10]. El glifosato es químicamente estable en el agua, la baja movilidad del glifosato en el suelo indica un potencial mínimo de contaminación en aguas subterráneas. Sin embargo, el glifosato puede también encontrarse en aguas superficiales debido a su uso directo en las cercanías del medio acuático, por escorrentía o por filtración [11]. Las normas internacionales para el agua potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS) establecieron un valor máximo de 5 mg/L de glifosato como

residuo de plaguicidas para el caso de sistemas de abastecimiento de agua [12]. La Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo [13] ha indicado que en el caso de la quinua, alimento de mayor demanda de exportación del Perú, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha establecido como único ingrediente activo permitido al glifosato con una concentración máxima de 5 ppm.

Actualmente los métodos más utilizados para el tratamiento del agua contaminada con fosfato y glifosato son: precipitación química [14], tratamiento biológico [15], cristalización [15,16] y biodegradación [17]; si bien es cierto estos métodos convencionales han sido extensivamente estudiados, también presentan algunos inconvenientes debido al uso de insumos de alto costo, generación de grandes volúmenes de lodos, entre otros. Por otro lado, la adsorción es un proceso no destructivo siendo el más recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) para el tratamiento de compuestos contaminantes [18]. En esta investigación se ha seleccionado a la arcilla debido a su alta disponibilidad en la naturaleza, sus propiedades de hinchamiento e intercambio catiónico, baja o nula toxicidad y bajo coste, todo lo cual le da una viabilidad económica para su aplicación como adsorbente [19]. Sin embargo, la presencia de cargas negativas en la superficie de la arcilla, especialmente en la arcilla bentonita, no favorece la adsorción de contaminantes aniónicos. Una solución a este inconveniente es el tratamiento de las arcillas con sales de amonio cuaternario para obtener arcillas organofílicas [20], las cuales presentan una naturaleza hidrofóbica y permiten la adsorción de los contaminantes orgánicos. Teniendo en cuenta lo anterior en este trabajo de tesis se estudió la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas en la remoción de fosfato y glifosato presentes en soluciones acuosas.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

De acuerdo a los antecedentes reportados, la arcilla organofílica ha mostrado ser un adecuado material adsorbente para la remoción de contaminantes orgánicos. Sin embargo, son pocos los estudios reportados para la adsorción del ion fosfato en agua empleando las arcillas organofílicas. Además, no se tiene conocimiento de la interacción que habría entre el glifosato y estas arcillas organofílicas, por lo que se presentan las siguientes interrogantes:

¿Cuál de las dos especies: fosfato o glifosato presentará mayor adsorción empleando arcillas organofílicas como materiales adsorbentes?

¿Cómo se verá afectada la adsorción del fosfato y del glifosato al variar el tipo y la concentración de sales amónicas empleadas en la preparación de las arcillas organofílicas?

Para responder estas interrogantes, en este trabajo de tesis se llevó a cabo la preparación de arcillas organofílicas utilizando una arcilla tipo bentonita previamente homoionizada a su forma sódica.

El intercambio de los cationes metálicos presentes inicialmente en la arcilla de partida se realizó utilizando dos cationes de amonio cuaternario: hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) de cadena larga y tetrametilamonio (TMA) de cadena corta, y las concentraciones de estos cationes se varió en 1, 2 y 4 veces la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla de partida.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la adsorción del fosfato y glifosato presentes en soluciones acuosas utilizando arcillas organofílicas como materiales adsorbentes.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar arcillas organofílicas por intercambio iónico con dos cationes de amonio cuaternario: HDTMA y TMA, a diferentes concentraciones (1, 2 y 4 veces la CEC de la arcilla).
- Caracterizar los materiales adsorbentes mediante las técnicas instrumentales: DRX, FTIR, SEM-EDX, sorción de N₂, pH_{PZC} y Titulación Bohem.
- Evaluar la adsorción del fosfato y glifosato a diferentes condiciones de pH y variando la cantidad de sal amónica.
- Estudiar las isotermas y las cinéticas de adsorción para cada adsorbato, y correlacionar estos resultados con los diferentes modelos teóricos a fin de determinar la naturaleza de la interacción entre cada adsorbato y las arcillas organofílicas.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. FERTILIZANTES

Los fertilizantes se definen como aquella sustancia o mezcla de sustancias que contiene uno o más nutrientes primordiales para el desarrollo de las plantas, su crecimiento, su valor nutricional, la mejora del suelo para posteriores cultivos, entre otros [21].

Los fertilizantes pueden ser de origen orgánico (natural) o sintético (artificial) [22]. Dentro de los primeros se consideran aquellos fertilizantes que son provenientes de desechos de vegetales o de animales que no son procesados (o tienen un mínimo de procesamiento), como principal ventaja se tiene que mejoran la calidad del producto final, además de ser ecológicos, es decir, son amigables al medio ambiente; sin embargo, son lentos de procesar. Por otro lado, los fertilizantes sintéticos son más rápidos y específicos, no obstante, su uso repetitivo genera altas concentraciones de estas sustancias (nutrientes). Por ejemplo, en el suelo puede concentrarse en forma de sales, lo que conllevaría a un cambio significativo en el pH del suelo, pudiendo afectar la adsorción de otros nutrientes y por tanto generar un efecto negativo sobre las plantas.

Es importante que el uso de los fertilizantes sea realizado en una dosis adecuada para que se pueda desarrollar una agricultura sostenible, y así evitar que se genere altas concentraciones de estos nutrientes en el medio (suelo o agua) en donde se depositan [4].

4.1.1. Fertilizantes fosfatados

El surgimiento de la industria de fertilizantes químicos se dio en los años cuarenta [23]. A partir de estudios realizados a las plantas, los investigadores lograron determinar que estas se nutren de ciertas sustancias específicas las cuales favorecen su calidad. Desde los avances encontrados se inició la producción a gran escala de los denominados fertilizantes sintéticos (químicos), los cuales fueron incorporados en los suelos, para así mejorar la industria agrícola. Uno de estos fertilizantes que fueron desarrollados son aquellos que tienen dentro de su composición al fósforo, lo que tuvo como consecuencia la modificación de su ciclo natural.

El fósforo es un elemento químico, el cual es necesario para la vida (animal y vegetal) debido a que es uno de los elementos encargados de proporcionar energía en forma del trifosfato de adenosina (ATP) [24]. El fósforo que obtienen las plantas, lo realizan mediante la absorción del fosfato del suelo. Sin embargo, debido al incremento de actividades agrícolas, se genera un desequilibrio entre el fosfato presente (de forma natural a partir de rocas fosfóricas) y el fosfato que necesitan las plantas. Debido a esta problemática, surge la necesidad de adicionar fertilizantes fosfatados para contrarrestar este desbalance y evitar que decaiga el rendimiento de los cultivos. En la tabla 1 se presentan algunos de los principales fertilizantes fosfatados y las características que poseen.

Tabla 1. Principales fertilizantes fosfatados [25]

Nombre	%N	%P ₂ O ₅	Características
Fosfato diamónico (DAP)	18	46	Es altamente soluble en agua, por ende tiene una acción rápida de fertilización en los cultivos.
Fosfato monoamónico (MAP)	10-12	48-52	Dada la alta concentración de fósforo y nitrógeno (como complemento), presenta un eficaz uso para praderas mixtas, lo cual permite aumentar los rendimientos y la calidad del pasto.
Fosfato triple de calcio (SPT)	-	46	Presenta una elevada solubilidad con el agua, lo cual le permite una rápida disponibilidad para la planta. Se recomienda no utilizar en mezclas con urea.
Fosfato natural (arenado)	-	29	Se presenta en forma de una roca con elevada solubilidad, esto facilita su aplicación.
Fosfato natural (granulado)	-	27	Es un fertilizante recomendado para suelos ácidos a ligeramente ácidos. Además, su precio es de bajo coste.

4.1.2. Propiedades físico-químicas de los fosfatos

El fosfato (PO_4^{3-}) es un ion inorgánico, y tiene un peso molecular de 94.97 g/mol. El fosfato está conformado por un átomo de fósforo unido a cuatro átomos de oxígeno en forma tetraédrica. Las sales de fosfato que tienen como contraión al sodio, potasio y amonio son solubles en agua.

En disolución acuosa el fosfato se puede presentar de cuatro formas, el cual depende de la condición del medio en donde se encuentre. A valores de pH muy básico predomina el ion fosfato (PO_4^{3-}), a condiciones de basicidad intermedia está en forma de ion hidrógenofosfato (HPO_4^{2-}); para valores de mediana acidez, se presenta en forma del ion dihidrógenofosfato (H_2PO_4^-); y a valores de pH muy ácido, predomina la forma de ácido fosfórico (H_3PO_4) (figura 1) [16].

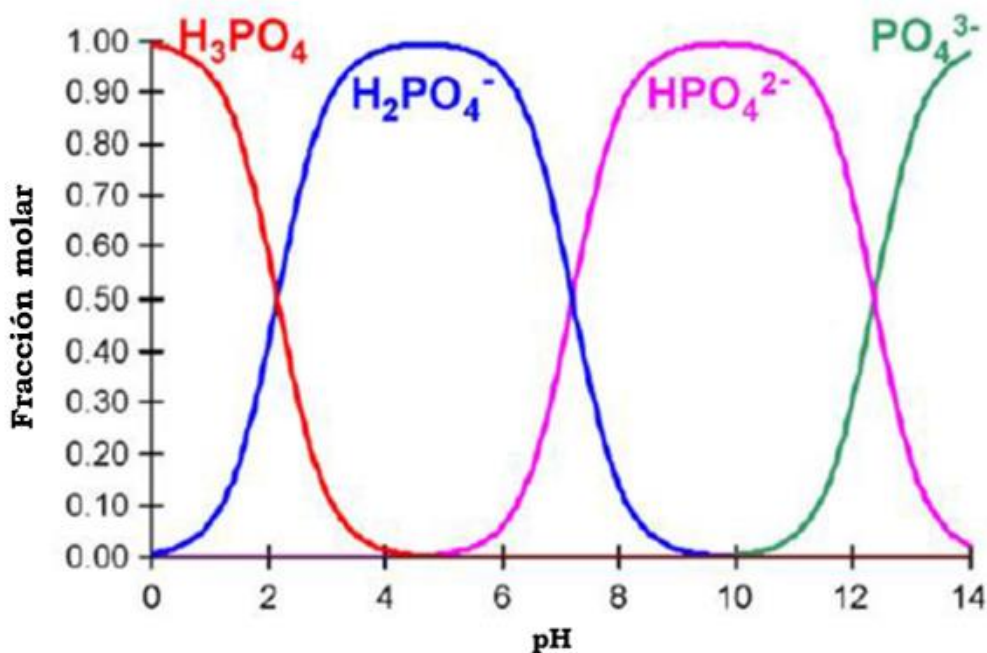


Figura 1. Especiación del fosfato en función del pH [16]

4.1.3. Fuentes ambientales: ciclo del fósforo

El ciclo del fósforo es un ciclo biogeoquímico, es decir, es un ciclo que relaciona la interacción de los organismos vivos y el ambiente que lo rodea, además es un ciclo crucial porque el fósforo es normalmente el nutriente limitante en los ecosistemas (figura 2) [5].

El fósforo en estado gaseoso, no es estable, por lo que no es posible encontrarlo en esta forma siendo parte de su ciclo. El fósforo se encuentra mayoritariamente en la geósfera en forma del mineral hidroxiapatita, el cual es poco soluble. Éste puede ser desprendido a partir de la meteorización de las rocas, es dispersado en forma de fosfatos en el medio en donde se encuentre, y así es absorbido por las plantas. Así mismo, puede encontrarse el fósforo en forma de fosfato orgánico e inorgánico en los lechos marinos.

El fósforo forma parte de la cadena alimenticia. El fósforo está presente en los organismos acuáticos inferiores como es el plancton, así como también se encuentra disuelto en el agua. Este fósforo es consumido por peces y aves, y por ende es consumido por el hombre. Posteriormente, el fósforo regresa al suelo por acción de ciertos organismos descomponedores que procesan los restos orgánicos (animales muertos) y las excreciones.

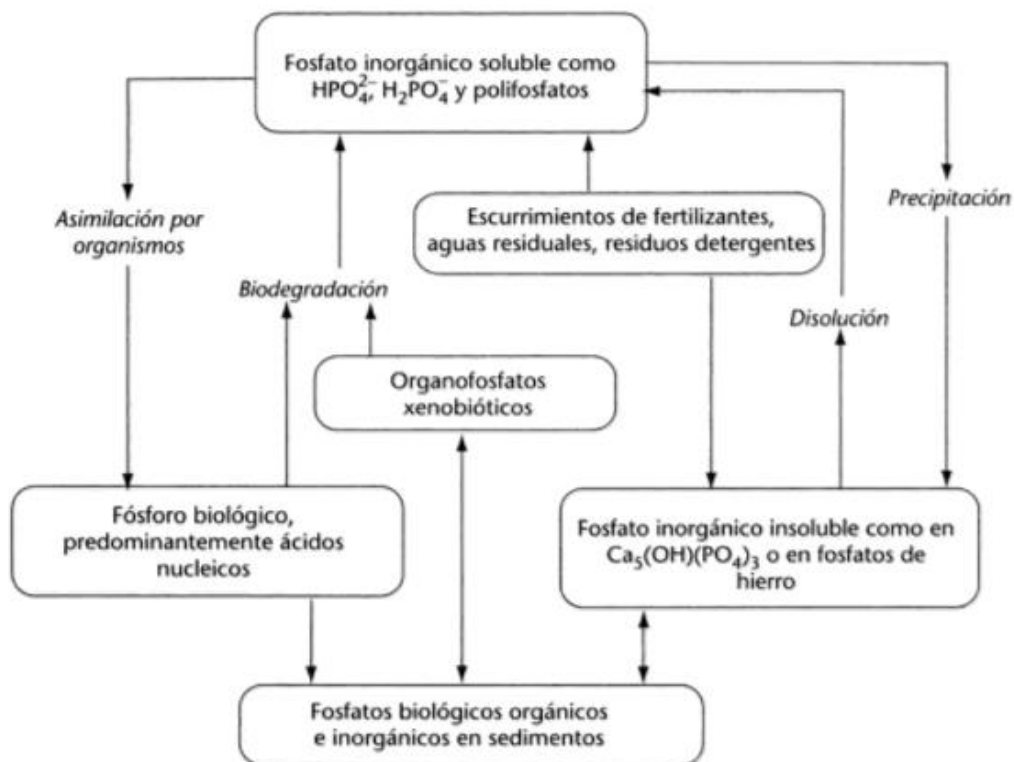


Figura 2. Ciclo del fósforo [5]

4.1.4. Impacto ambiental: Eutrofización

La eutrofización es un proceso natural y lento [26,27], el cual se define como el enriquecimiento con nutrientes para la vida vegetal en un medio acuático. Sin embargo,

este proceso típicamente lento se puede acelerar en gran medida debido al uso desmesurado de nutrientes, como son: el fósforo, el nitrógeno y el potasio [28]. Estos principalmente provienen de actividades antropogénicas, como es el uso de fertilizantes, y tiene como resultado un excesivo crecimiento de la materia orgánica, como son las algas y otras plantas, las cuales se encontrarían cubriendo la superficie de estos cuerpos de agua e impiden el ingreso de la luz solar a niveles inferiores, además de alterar la presencia de las especies acuáticas.

En la figura 3, se presenta la relación que existe entre el flujo de fósforo, la producción primaria dada por los organismos autótrofos (organismos capaces de sintetizar su propio alimento a partir de sustancias inorgánicas), el oxígeno disuelto, la biodiversidad y el estado trófico (relación entre la cantidad de nutrientes y el crecimiento de sustancias orgánicas presentes en un lago). A partir de la figura 3, se observa que a medida que la cantidad de fósforo se incrementa, el oxígeno disuelto decae significativamente, además se genera un aumento de la producción primaria (más presencia de especies vegetales). Así mismo, conforme se desarrolla este fenómeno, se llega a un punto crítico donde se inicia un estado eutrófico, en donde se puede evidenciar que la biodiversidad se reduce hasta un mínimo, teniendo como consecuencia la alteración y/o desaparición de las especies en donde esté ocurriendo este fenómeno [26].

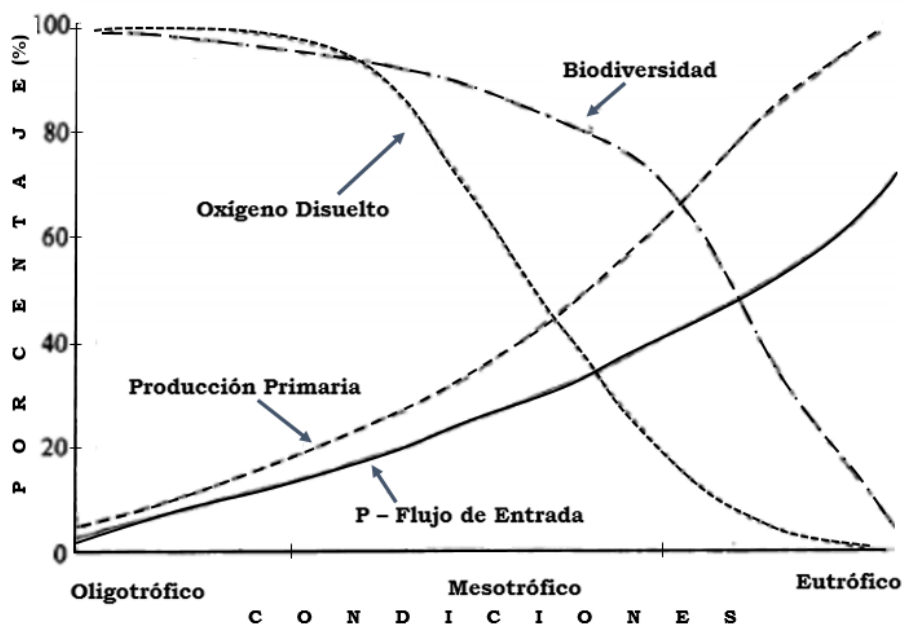


Figura 3. Cambios ocurridos con la eutrofización de las aguas [26]

El impacto de este proceso de eutrofización también se ha visto reflejado a nivel mundial. En estudios realizados en Asia [29-31] y Europa [32,33], los investigadores reportaron altas concentraciones de fosfatos presentes en lagos y en cuerpos de agua cercanos a centros de cultivo, y también en aguas residuales. Los autores indicaron que la concentración de fosfatos excedió a los valores establecidos por sus respectivos países. Con respecto al Perú, se presenta el estudio realizado por Teves [34], donde se evaluó la calidad del agua del río Caca de la Región Lima. De los resultados obtenidos se concluyó que los niveles de fosfatos presentes en el río Paluche en la región Áncash, uno de los contribuyentes del río Caca, fue de 1.002 mg/L ; este excedió al valor establecido por los Estándares de Calidad del Agua (ECA). Esto se debió a la actividad agrícola que se desarrolló cerca de la zona de estudio y al vertido de desechos domésticos, como el uso de detergentes. Esto puede generar un impacto negativo, si no se tiene un control de los vertidos de este contaminante. En otro estudio realizado por la Comisión Nacional para el Desarrollo y Vida sin Drogas (DEVIDA) [35] sobre la calidad del agua en el valle del río Apurímac se reportó que las microcuencas de Sankirhuato, Piene, Mayapo y Santa Rosa presentaron niveles de fosfatos que sobrepasaron el estándar del agua para consumo humano, incluso se duplicó, esta situación provocó problemas de eutrofización. La alta concentración de fosfatos se debió principalmente al uso excesivo de fertilizantes fosfatados en los cultivos de coca, los cuales fueron arrastrados por las lluvias y desplazados a los cursos de agua superficial y subterránea ubicados cerca de la zona agrícola.

4.1.5 Remoción del fosfato

La presencia de altas concentraciones del fosfato en los distintos cuerpos de agua ha generado un impacto negativo sobre el ecosistema. Es por ello que en los últimos años se ha venido investigando el uso de materiales adsorbentes para su remoción. Un material prometedor y de una química específica es la arcilla, a la cual se le ha realizado modificaciones (con otro elemento o compuesto), con la finalidad de mejorar su eficacia para la adsorción del fosfato presente en el agua. Entre los trabajos referentes para la remoción de fosfato, tenemos la investigación realizada por Mohamed et al. [36], donde se evaluó la capacidad de adsorción de los iones fosfatos en soluciones acuosas usando una bentonita natural y una bentonita modificada con hidróxido de magnesio. Estos

investigadores obtuvieron una máxima adsorción con la bentonita modificada a un pH = 7 y con un porcentaje de eficiencia de remoción final mayor a 54 %. En otro trabajo realizado por Zamparas et al. [37] se preparó una bentonita modificada incorporando iones Fe(III) en el espacio interlaminar de la arcilla, y se evaluó su capacidad para la adsorción de iones fosfato presentes en aguas naturales. Los resultados obtenidos evidenciaron una mejora en la capacidad de adsorción de 11.15 mg/g para la bentonita modificada en comparación con la bentonita sin modificar con el que se obtuvo 4.12 mg/g. Adicionalmente, en la investigación realizada por Lianget al. [38], se sintetizó tres tipos de bentonitas inorgánicas modificadas: una bentonita con pilares de aluminio, una bentonita con pilares de hierro y una bentonita con pilares mixtos de hierro-aluminio para eliminar el ion fosfato presente en una solución acuosa. Los estudios termodinámicos mostraron que el proceso de adsorción fue endotérmico y espontáneo por naturaleza. La eficiencia de adsorción fue superior al 90 %, lo que sugiere que estas estructuras son excelentes adsorbentes para la eliminación efectiva de fosfato en un medio acuoso.

4.2. PLAGUICIDAS

El código internacional que regula la distribución y el uso de plaguicidas de la Organización Food and Agriculture Organization (FAO) de las Naciones Unidas [39], define a los plaguicidas como la sustancia o mezcla de sustancias, las cuales son destinadas a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedades; así como también, a especies no deseadas que pueden ocasionar un daño constante a otras especies.

Los plaguicidas pueden ser de origen natural o sintético; estos últimos cumplen roles importante para el desarrollo de las actividades agrícolas, teniendo como finalidad proteger los cultivos. Dentro de sus principales funciones están: combatir o destruir, repeler o mitigar a virus, bacterias, hongos, nemátodos, ácaros, moluscos, insectos, plantas no deseadas, roedores, entre otros. Sin embargo, el uso constante e indiscriminado de estas sustancias, no sólo puede causar enfermedades a corto y largo plazo a las personas que lo manipulan, sino también puede afectar al medio ambiente,

debido a que puede bioacumularse en los distintos eslabones de la cadena alimenticia, en el suelo y en las distintas fuentes de agua [40].

4.2.1. Clasificación de los plaguicidas

Los plaguicidas se clasifican de distintas formas, los cuales van a depender del organismo que desean controlar, de la composición química (ingrediente activo), su persistencia, modo de acción, entre otros [41].

La clasificación de los plaguicidas [41], puede darse según:

- a) Según el tipo de organismos que se desea controlar: insecticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, nematocidas, molusquicidas, rodenticidas, avicidas.
- b) Según el grupo químico del principio activo: compuestos organofosforados, carbamatos, organoclorados, piretoides, triazinas, tiocarbamatos, entre otros.
- c) Según su persistencia en el medio ambiente: persistentes, poco persistentes, no persistentes.

Así mismo, es importante tener en cuenta que los plaguicidas son sustancias tóxicas, y pueden modificar los mecanismos fisiológicos en animales superiores. A partir de ello, la Organización Mundial de la Salud (OMS) [40] estableció una clasificación basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, la cual se define como la capacidad del plaguicida para producir un daño agudo en la salud a través de su exposición, en un período de tiempo relativamente corto.

4.2.2. Herbicida: Glifosato

El glifosato se considera el herbicida de mayor uso a nivel mundial, debido a su alta efectividad [42]. Es utilizado como producto protector de cultivos, y constituye uno de los descubrimientos agroquímicos más importantes en las últimas décadas.

El glifosato (figura 4) es un herbicida aniónico organofosforado ampliamente usado para contrarrestar las malas hierbas. Es un sólido blanco cristalino, inodoro, altamente soluble en agua (10,1 g/L a 20°C). Presenta un peso molecular bajo de 169 g/mol. Tiene un coeficiente de partición octanol - agua (K_{ow}) bajo ($\log K_{ow} = -3.5$), lo cual le permite bioacumularse en los tejidos animales [42,43].

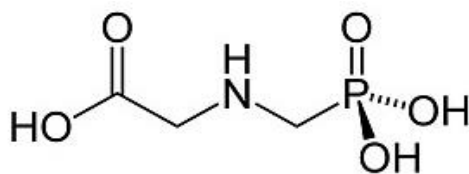


Figura 4. Estructura química del glifosato [44]

4.2.3. Propiedades fisico-químicas del glifosato

El glifosato se comercializa en la forma de concentrados solubles (sal de isopropilamina), el cual está conformado por el glifosato (ingrediente activo) más los ingredientes inertes (como aditivos, tensoactivos) requeridos para cada tipo de formulación comercial. Esto permite una dispersión uniforme sobre el follaje de las plantas a las cuales se les aplica. Las principales propiedades del glifosato y su respectiva sal, se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del glifosato puro y de su sal en forma comercial [45]

Propiedad	Glifosato	Sal de isopropilamina
Fórmula molecular	C ₃ H ₈ NO ₅ P	C ₆ H ₁₇ N ₂ O ₅ P
Peso molecular (g/mol)	169.1	228.2
Estado físico	Sólido blanco	Líquido viscoso de color ámbar a amarillo
Olor	Inodoro	Ligeramente olor a amina
Densidad (g/mL)	0.5	1.16 - 1.18
Punto de fusión (°C)	184.5	No aplica*
Presión de vapor (mm _{Hg})	1.84 x 10 ⁻³ a 45°C	3 x 10 ⁻³ a 25°C
Punto de ebullición (°C)	187 (se descompone)	>100
pH en solución al 1%	2.5	4.7
Solubilidad en agua (ppm) a 25°C	12	900
Otros solventes	Ninguno	Solo es soluble en agua
Estabilidad	32 días a 25°C y pH= 5.7 ó 9	32 días a 25°C y pH= 7 ó 9
Corrosividad	No corrosivo	No corrosivo

* Estado líquido

4.2.4. Impacto del glifosato en el medio ambiente

La adsorción del glifosato en los suelos, va a depender de las características que presentan los mismos. En los estudios realizados por Piccolo et al. [46] y Morillo et al. [47], los investigadores encontraron que la adsorción de glifosato en el suelo va a depender de la presencia de otros compuestos, como el óxido de hierro u otros minerales. Este último reacciona con el glifosato formando un complejo de glifosato-cobre. En un estudio brasileño realizado por Prata et al. [48] se determinó que el glifosato puede competir con el fósforo, generalmente proveniente de la aplicación de fertilizantes en los suelos de cultivo, por los sitios específicos de adsorción de la arcilla utilizada como material adsorbente.

Asimismo, teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas del glifosato, éste presenta poca movilidad en el suelo y es fuertemente adsorbido por la materia orgánica de los mismos, degradándolo a su metabolito el ácido aminometil-fosfónico (AMPA) y a dióxido de carbono. El glifosato puede llegar a fuentes de agua, generalmente aguas superficiales, mediante lixiviación, provocando la contaminación de estas fuentes [49].

Un tipo de herbicida que tiene en su composición como ingrediente activo al glifosato, es el denominado Roundup. Si esta sustancia se encuentra en altas concentraciones en las fuentes de agua puede causar la alteración en los organismos acuáticos. Dentro de las posibles modificaciones que se pueden desarrollar están: inhibir el crecimiento de algas o peces, la eclosión en erizos, cambios histopatológicos en las branquias de los peces, vacuolación de hepatocitos, picnosis nuclear en hígado y en riñón, alteración de la actividad sexual y de transaminasas en peces, entre otros. Otros autores [47] afirman que glifosato se puede disipar rápidamente en las aguas superficiales (lagos, lagunas o manantiales) y sugieren que las principales formas en que se reduce la concentración de glifosato en el agua de estas fuentes se puede deber a su adsorción en el sedimento y a la biodegradación.

Estudios realizados por la Comisión Nacional de Investigación de Agroquímicos presidida por el titular del Ministerio de Salud de Argentina [50] han mostrado que la intoxicación por glifosato puede ser una de las causas de enfermedades crónicas en el hombre, que puede presentar efectos teratógenos, oncógenos y hepatorreñales, causando alteraciones metabólicas, los cuales van a depender de la dosis y el tiempo de

exposición. En marzo del 2015, la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC) perteneciente a la Organización Mundial de la Salud (OMS) concluyó que el glifosato es una sustancia probablemente cancerígena perteneciente al grupo 2A. Entre los posibles tipos de cáncer asociados con la intoxicación de glifosato incluyen linfoma no-Hodgkin, carcinoma del túbulo renal, adenoma de células de los islotes pancreáticos y tumores en la piel. En el caso del Perú se presentó un problema de contaminación por glifosato debido a aspersiones aéreas realizadas con este herbicida que provocó síntomas de asfixia, ardor de ojos, vómitos y hasta pérdida del conocimiento en las personas afectadas [51,52].

4.3. ARCILLAS

4.3.1 Arcillas naturales

Se define a las arcillas, como un material de origen natural, aspecto terroso y que presenta un tamaño de gran fino menor a 2 μm . Está constituida principalmente por Si, Al y H_2O , denominándose aluminosilicatos hidratados; además, puede contener en su composición cantidades inferiores de Mg, Mn, Fe, Ca, Na y K [53].

Las arcillas son los constituyentes fundamentales de la mayoría de los suelos y sedimentos, debido a que son el resultado de los procesos de meteorización de los silicatos.

4.3.2. Estructura de las arcillas

Las propiedades que presentan las arcillas dependen de sus características estructurales. Las arcillas son filosilicatos formado por capas tetraédricas y octaédricas. De acuerdo al ordenamiento de las mencionadas capas, se tiene filosilicatos de tipo 1:1 o T-O formada por una capa tetraédrica y una capa octaédrica, y el tipo 2:1 o T-O-T, formada por dos capas tetraédricas entre una capa octaédrica. Los cationes interlaminares o cationes de cambio más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{+2} y Ca^{+2}) [54].

La capa octaédrica puede estar ocupada por Al o por Mg. En caso de contener Al, a este grupo de materiales se le denomina también aluminosilicatos o esmectitas, los cuales

pueden presentar sustitución isomórfica, donde el silicio puede ser reemplazado, en parte, por aluminio en las capas tetraédricas, y el aluminio puede ser reemplazado por magnesio o por hierro, en las capas octaédricas, estos cambios genera una densidad de carga negativa en la arcilla, la cual es compensada por los cationes de cambio que se encuentran entre el espacio interlaminar (figura 5).

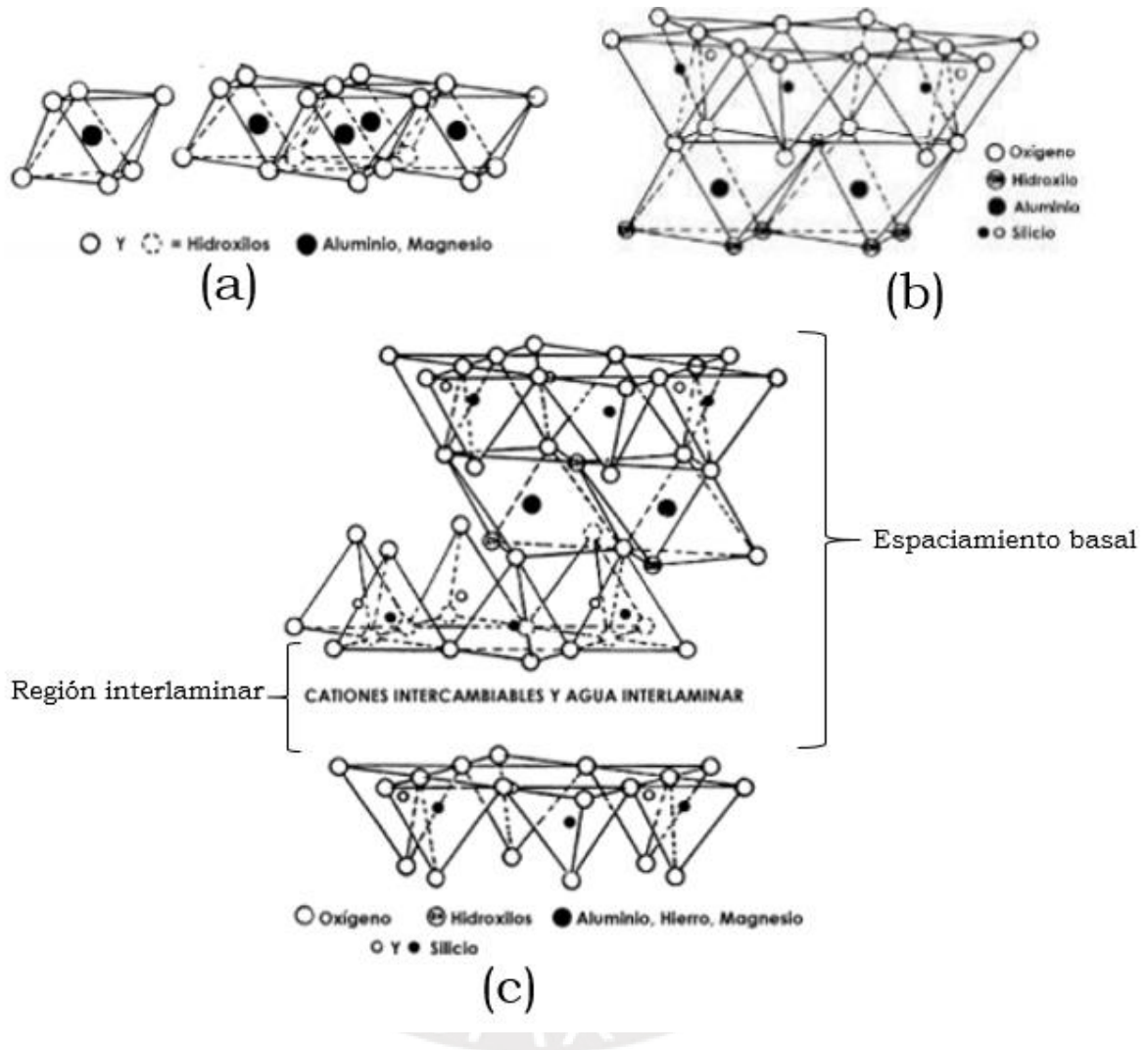


Figura 5. Estructura de las arcillas: a) capa octaédrica, b) arcilla tipo 1:1, c) arcilla tipo 2:1 [54]

4.3.3. Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) es una propiedad fundamental de la arcilla tipo esmectita. La CEC se define como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a una condición dada de pH. Estos cationes de cambio son fácilmente intercambiables por otros existentes en las soluciones acuosas [54].

4.3.4. Arcillas organofílicas

En ocasiones se aplican procesos físicos y químicos a las arcillas esmectíticas con el objeto de potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones. Entre estas aplicaciones se tiene los procesos que cambian las propiedades de superficie de la arcilla mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o bien modifican el espacio interlamilar mediante intercambio iónico. En este último caso se encuentran las denominadas arcillas organofílicas, en las cuales los cationes de cambio de la arcilla natural son sustituidos por cationes amónicos cuaternarios, esto modifica la naturaleza hidrofílica de la arcilla a hidrofóbica, aumentando de esta forma su afinidad por las moléculas orgánicas.

Para la preparación de las arcillas organofílicas se pueden usar diferentes arcillas esmectíticas: bentonitas o hectoritas, ésta última es importante ya que esta esmectita da un producto de alto poder gelificante en sistemas altamente polarizados [55].

La arcilla organofílica se usa cada vez más en el saneamiento de aguas subterráneas y suelos como material adsorbente de compuestos orgánicos. En un estudio realizado en la Universidad de Wisconsin [56] se analizó varias arcillas organofílicas y se encontró que la capacidad de adsorción estaba relacionada con la carga orgánica del tratamiento.

Las arcillas organofílicas se dividen en tres grupos, los cuales van a depender del tipo de material modificador que se usa en el intercambio catiónico [57]. Se tiene las del tipo I, que son aquellas arcillas que han sido obtenidas mediante el tratamiento iónico con cationes amónicos cuaternarios de cadena corta, como es el caso del tetrametilamonio (TMA). Las del tipo II, son aquellas arcillas que han sido obtenidas mediante el tratamiento iónico con cationes amónicos cuaternarios de cadena larga, como es el caso del hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). Finalmente, se tienen las arcillas organofílicas del tipo III, las cuales se obtienen mediante el tratamiento iónico empleando cationes poliméricos, surfactantes no iónicos (o de carácter anfotérico), o un tipo de modificador orgánico (surfactantes + polímeros).

En los últimos años, se ha incrementado el número de estudios de estas arcillas modificadas con sales de amonio cuaternario. Se reporta el estudio evaluado por Alkaram et al. [58] donde prepararon y caracterizaron la bentonita y la caolinita

modificada con dos tensoactivos: bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y bromuro de feniltrimetilamonio (PTMA) para formar cuatro clases de arcillas modificadas orgánicamente: HDTMA-bentonita (BHM), HDTMA-caolinita (KHM), PTMA-bentonita (BPM) y PTMA-caolinita (KPM). La adsorción de fenol utilizando las cuatro arcillas modificadas dio como resultado un aumento en la capacidad de adsorción comparado con las arcillas naturales. También se determinó que la adsorción se realizó en un periodo de tiempo relativamente corto de 30 min para la retención de fenol usando BHM y BPM; y de 50 min cuando se empleó KHM y KPM. En el trabajo realizado por Li y Bowman [59], se utilizó una caolinita natural modificada con el tensoactivo bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) con una concentración dos veces superior al de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla. En este trabajo se evaluó y cuantificó la adsorción de nitrato, arsenato y cromato utilizando la caolinita organofílica y se determinó que la mayor adsorción fue de nitrato, con una capacidad de adsorción máxima de 24 mmol/kg. En base a los resultados obtenidos, los autores concluyeron que las arcillas organofílicas preparadas adecuadamente pueden eliminar los oxianiones, así como los compuestos orgánicos no polares presentes en aguas contaminadas. En otro estudio realizado por Ma y Zhu [60] investigaron la viabilidad de usar inorgano-bentonita (IOB), que era un mineral de bentonita modificado con un policatión de Fe(III) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMAB), para eliminar simultáneamente fosfato y fenantreno del agua. Los resultados mostraron que el IOB presentó fuerte afinidad tanto para el fosfato como para los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como el fenantreno en agua. Se encontró que más del 95% de fosfato y 99% de fenantreno se eliminó del agua en 30 minutos. Se indicó además que el IOB fue un adsorbente favorable que permitió eliminar simultáneamente ambos contaminantes orgánicos no biodegradables en el tratamiento de aguas residuales.

Otros estudios asociados con la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de las arcillas fue reportado por Messabeb et al. [61] los cuales sintetizaron la esmectita organofílica por intercalación del bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) en el espacio interlamilar de una esmectita sódica tunecina purificada, la concentración usada de esta sal amónica fue de 0.5 a 3 veces la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla. Los resultados de adsorción mostraron que se alcanzó una remoción total del

compuesto analizado utilizando la esmectita organofílica preparada con una concentración de HDTMA de dos veces la CEC de la arcilla, mientras que la adsorción se redujo cuando se utilizó mayores cantidades de HDTMA en la arcilla debido a un proceso de saturación. Este resultado está de acuerdo con lo reportado por Hongping et al. [62] quienes realizaron la síntesis de las arcillas organofílicas (OC) por intercalación de cationes de amonio cuaternario (QAC) en la arcilla montmorillonita (Mt). La principal contribución que hicieron estos autores fue establecer la relación entre la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de Mt y el espaciamiento basal de las arcillas organofílicas que, a su vez, dependía de la concentración y la naturaleza de la sal amónica añadida. Los investigadores concluyeron que a bajas concentraciones de la sal amónica, menores de 1 CEC, se formó el órgano-Mt (OMt) usando el catión amónico con una longitud de cadena carbonada corta, lo que condujo a un espaciamiento basal entre 1 a 1.6nm y que mostró ser independiente de la CEC. Sin embargo, utilizando un catión amónico de cadena carbonada larga, el espaciamiento basal varió gradualmente. Así, para una concentración de QAC de 1.5 CEC obtuvieron un espaciado de 3.2 a 3.8 nm y para una concentración de 2.0 CEC el incremento solo fue entre 3.5 a 4.0 nm.

4.4. ADSORCIÓN

La adsorción es el proceso de separación y concentración de uno o más componentes de un sistema (adsorbato) sobre una superficie sólida (adsorbente), esta transferencia de masa ocurre en la región interfacial. En el proceso de adsorción se utiliza adsorbentes porosos que presentan una química superficial muy reactiva y específica (grupos funcionales).

La adsorción es un proceso espontáneo (disminución de la energía libre de adsorción). Estas energías pueden ser del tipo electrostáticas y no electrostáticas. Cuando la adsorción está dada por fuerzas de naturaleza física y son relativamente débiles como las del tipo van der Waals se denomina fisisorción; en cambio cuando la adsorción se da mediante la formación de enlaces se denomina quimisorción, esta última hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias propias del proceso.

4.4.1. Cinética de adsorción

El estudio de la cinética es importante porque permite analizar y entender la dinámica del proceso de adsorción. Mediante la correlación de los resultados cinéticos con los modelos teóricos se puede determinar la constante cinética y el tiempo de equilibrio. En este trabajo de tesis se utilizará los siguientes modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich (tabla 3).

Tabla 3. Modelos cinéticos de adsorción

Pseudo primer orden	Pseudo segundo orden	Elovich
<p>Este modelo define que la adsorción está dada por la diferencia entre la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y el obtenido a un tiempo t [63]. La forma lineal está dada por la ecuación 1:</p> $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$	<p>Este modelo define que en el proceso está predominando la quimiadsorción [64]. La forma lineal está dada por la ecuación 2:</p> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$	<p>Este modelo supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello presentan diferentes energías de activación. Esto se basa en un mecanismo de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea [65]. La forma lineal está dada por la ecuación 3:</p> $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$

Donde:

- q_e (mg/g): capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en el equilibrio.
- q_t (mg/g): capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbato en el tiempo t .
- t (min): tiempo de contacto.
- k_1 : constante cinética del modelo de pseudo primer orden.
- k_2 : constante cinética del modelo de pseudo segundo orden.
- α (mg/g.min): velocidad inicial de adsorción.
- β (g/mg): constante relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción.

4.4.2. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la representación matemática de la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración del adsorbato en la solución, en las condiciones de equilibrio. La isoterma se obtiene al graficar la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e). En este trabajo de tesis, los modelos de isotermas que se utilizarán son: Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y de Temkin (tabla 4) [66-68].

Tabla 4. Modelos de isotermas de adsorción

Freundlich	Langmuir	Redlich-Peterson	Temkin
<p>Este modelo considera que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, la cual está conformada por grupos de sitios de adsorción de energías con distintas características. También, tiene en cuenta que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa [67]. La forma lineal está dada por la ecuación 4:</p> $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$	<p>Este modelo supone que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se limita a una monocapa sin la existencia de interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato [67]. La forma lineal está dada por la ecuación 5:</p> $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$	<p>Este modelo de isoterma define un mecanismo de adsorción híbrida. Su ecuación es el resultado de combinar las ecuaciones de Langmuir y Freundlich [69]. La forma lineal está dada por la ecuación 6:</p> $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_R} + \frac{a_R^\beta}{K_R} C_e^\beta \quad (6)$	<p>Este modelo supone que el calor de adsorción de las moléculas en la capa adsorbida se reduce linealmente con el cubrimiento debido a la interacción adsorbente-adsorbato. La adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de enlace [68]. La forma lineal está dada por la ecuación 7:</p> $q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T) + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (7)$

Donde:

- C_e (mg/L): concentración del adsorbato en el equilibrio
- q_e (mg/g): capacidad de adsorción en el equilibrio
- K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} / \text{g}$): constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción del material
- $1/n$: representa una medida de la intensidad de adsorción en la isoterma de Freundlich.
- K_L (L/mg): constante de Langmuir.
- q_m (mg/g): capacidad de adsorción de la monocapa en la ecuación de Langmuir.
- K_R (L/g) y a_R (L/mg): constantes de la isoterma de Redlich- Peterson
- β : exponente entre 0 y 1 (Si β es cercano a 1 la isoterma se acerca al modelo de Langmuir y si β es cercano a 0 la isoterma se acerca a la ecuación de Henry).
- R (kJ/molK): Constante universal de los gases.
- T (K): Temperatura absoluta
- K_T (L/g) : Constante de equilibrio de Temkin
- b (J/mol): variación de la energía de adsorción

4.4.2.1 Isotermas de adsorción sólido-líquido

Giles [70] propuso 4 clases de isotermas de adsorción identificadas como de tipo: C, L, H y S (Figura 6), que son las que actualmente son recomendadas por la IUPAC [66].

- **Isoterma tipo C:** Este tipo de isoterma se caracteriza por tener una tendencia lineal que pasa por el origen, el cual indica que la concentración del adsorbato en la solución y la concentración del adsorbato en el sólido es la misma.
- **Isoterma tipo L:** Esta isoterma relaciona directamente la concentración del soluto en la solución con el aumento de su cantidad inicial, formando una curva cóncava, esto indica que se presenta una saturación progresiva del sólido. De este tipo de isoterma se puede formar dos grupos. El primero, en el cual el sólido tiene una capacidad límite de adsorción (presenta una meseta) y el otro grupo en la que no se observa una capacidad límite de adsorción.
- **Isoterma tipo H:** Esta isoterma se caracteriza por presentar una pendiente muy pronunciada mostrando que el adsorbato posee una gran afinidad hacia el sólido.
- **Isoterma tipo S:** Esta isoterma es del tipo cóncava. Esto indica, que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida, lo cual se debe a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas (adsorción cooperativa). Generalmente, en este tipo de isoterma existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos.

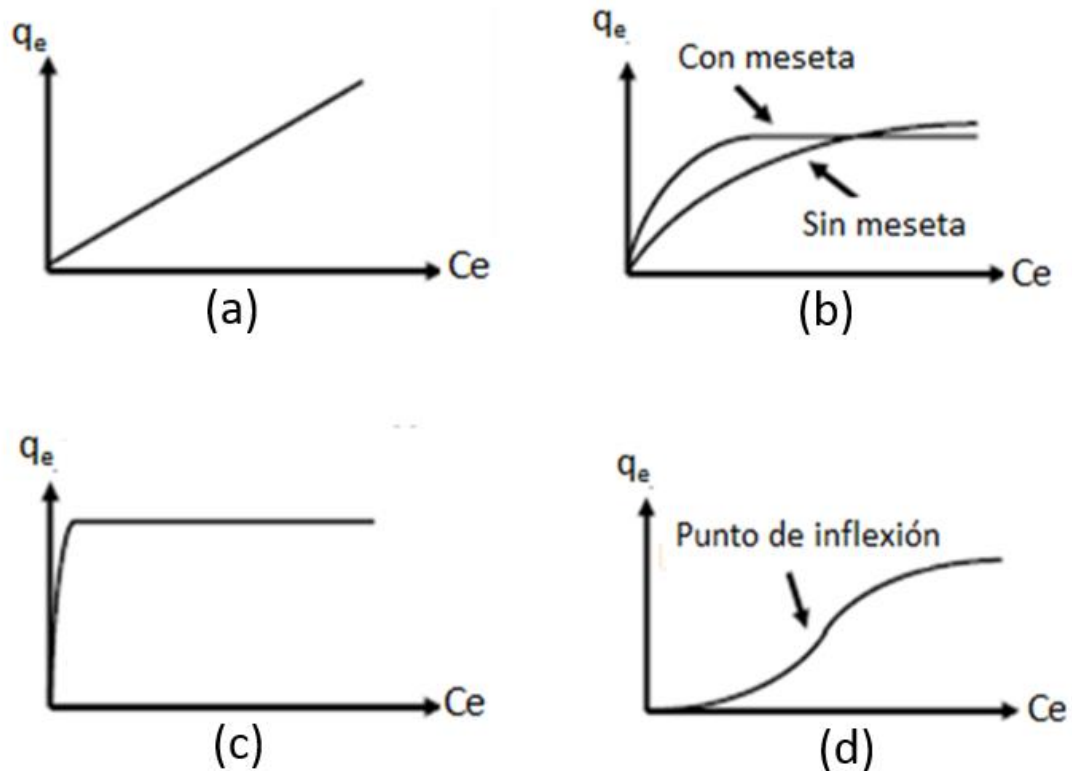


Figura 6. Clasificación de las isothermas según Giles [70] para un sistema sólido-líquido:
a) tipo C, b) tipo L, c) tipo H y d) tipo S.

4.4.2.2 Isothermas de adsorción sólido-gas

La isoterma de adsorción permite entender la interacción de las moléculas de los gases con la superficie del material adsorbente. Se expresa mediante la relación entre la cantidad de gas que se adsorbe sobre la superficie en el equilibrio y la presión relativa del gas. La clasificación de las isothermas de adsorción es la propuesta por la IUPAC [71,72], las cuales se presentan en la figura 7.

- **Isotherma tipo I:** Esta isoterma es característica en sólidos microporosos. La adsorción tiene lugar a presiones relativas baja como resultado del aumento potencial de adsorción generado por la proximidad de las paredes del poro. Las isothermas para materiales con microporos menores a 1nm, son del tipo **Ia**. Mientras que aquellos materiales que presentan una distribución de poro más amplio (<2.5 nm) son del tipo **Ib**.

- **Isoterma del tipo II:** Esta isoterma es característica para materiales no porosos o macroporosos (poro > 50 nm). Este tipo de isoterma también se clasifica a su vez en dos: la del tipo **IIa** corresponde a la adsorción en mono-multicapas que presentan heterogeneidad superficial. Además la adsorción-desorción es totalmente reversible. Las isotermas del tipo **IIb** es típica de agregados no rígidos (cementos o pigmentos). La desorción en este tipo de isoterma genera un ciclo de histéresis a presiones relativas altas y origina un bucle de histéresis tipo H, generalmente debido a la condensación interparticular.
- **Isoterma del tipo III:** Este tipo de isoterma se presentan en sólidos macroporosos o no porosos, se presenta cuando hay una débil interacción entre el sólido y el gas. El estudio de este proceso de adsorción es difícil y poco común, dado que no existe una interacción superficial entre el sólido y el gas.
- **Isoterma del tipo IV:** Este tipo de isoterma se presenta en materiales mesoporosos, con un tamaño de poro entre 2 – 50 nm. La adsorción sobre los mesoporos está determinada por la interacción adsorbato-adsorbente y la interacción entre moléculas en el estado condensado (condensación capilar). Se presentan dos tipos: la isoterma tipo **IVa** se caracteriza por la presencia de ciclo de histéresis. Es similar a la isoterma del tipo **IIa**, a presiones relativas bajas o intermedias, mientras que a mayores presiones relativas comienza la condensación capilar en los mesoporos. Con respecto a la isoterma del tipo **IVb**, no presenta ciclo de histéresis y generalmente se presenta en sólidos mesoporosos ordenados.
- **Isoterma tipo V:** Este tipo de isoterma, indica que se da una adsorción débil al inicio del proceso seguida de una condensación capilar. Es poco común que se de este tipo de isoterma y es complejo su interpretación debido a que la afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja.

- **Isoterma tipo VI:** Este tipo de isoterma se presenta generalmente en sólidos en los que la adsorción tiene lugar capa a capa debido a que la superficie es energéticamente muy homogénea.

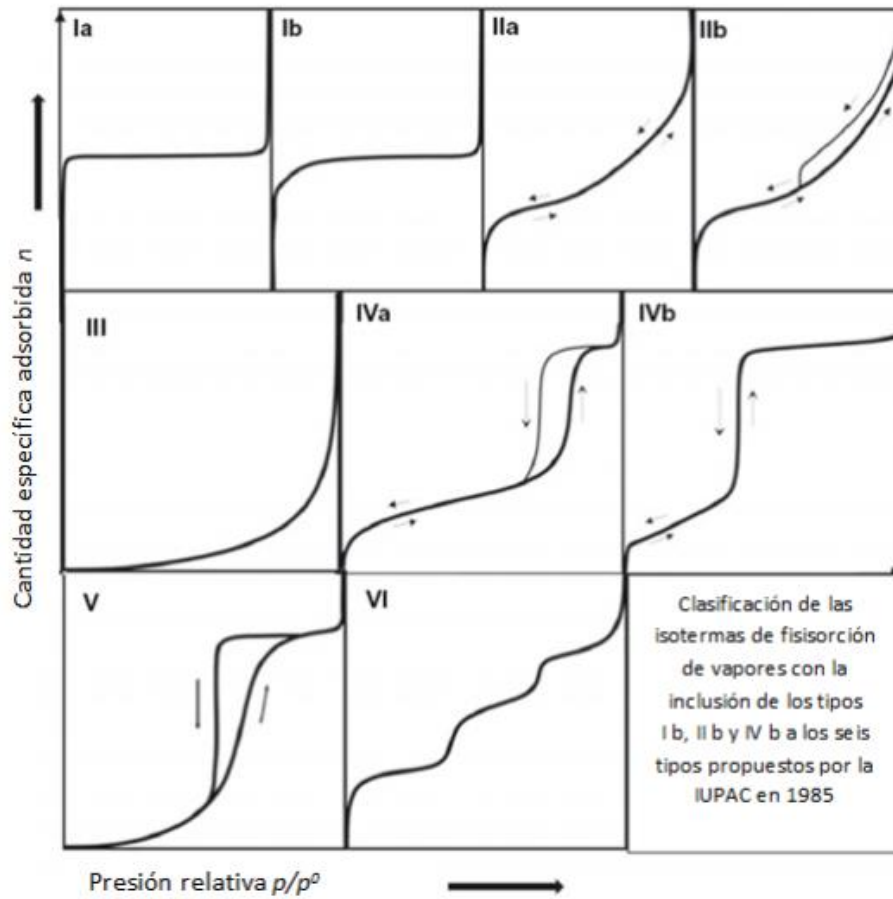


Figura 7. Clasificación de las isothermas de adsorción de gases según la IUPAC [71]

5. METODOLOGÍA

5.1. REACTIVOS y MATERIALES

- Arcilla bentonita sódica, nombre comercial CLARIT-P
- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Merck, 97%)
- Cloruro de tetrametilamonio (Sigma Aldrich, 99.9%)
- Sal de KH_2PO_4 (Merck, 99.9 %)
- NaOH (Merck, 99%)
- KCl (Merck, 99%)
- HCl (Merck, 37% w/v)
- Biftalato de potasio (Merck, p.a.)
- Molibdato de amonio (Merck, 98%)
- Metavanadato de amonio (Merck, extra puro)
- Glifosato (Sigma Aldrich, grado analítico)
- Cloruro de 9-fluorenil metoxicarbonilo (FMOC-Cl) (Sigma Aldrich, grado analítico)
- Diclorometano (Merck, grado HPLC)
- Membrana de intercambio iónico (Spectra/pro^R MWCO:25000 width 34mm)
- Papel filtro N°42 (125mm diámetro)

5.2. EQUIPOS

- Balanza analítica (NAPCO, modelo ESJ200-4)
- Estufa (Ecocell MM group)
- Agitador magnético orbital (Innova-2000)
- Agitador magnético con plancha calefactora (VELP SCIENTIFICA, modelo F20330164)
- Potenciómetro (WTW Series modelo PH730).
- Agitador múltiple (VELP Scientific Multistiner 15)
- Potenciómetro (SI analytics, modelo 850)
- Electrodo (SI analytics, modelo BlueLine 14pH)

- Espectrofotómetro UV-VIS (Agilent 8453)
- Espectrómetro Infrarrojo (Perkin Elmer modelo Frontier)
- Difractómetro de rayos X (BRUKER, modelo D8-FOCUS)
- Equipo de Sorción de N₂ (Gemini VII, modelo 2390t)
- Microscopio Electrónico (SEM) (FEI Quanta, modelo 650)
- Espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) (FEI Quanta, modelo 650)

5.3. PREPARACIÓN DE LAS ARCILLAS ORGANOFÍLICAS

Para la síntesis de las arcillas organofílicas, se empleó como material precursor una arcilla tipo bentonita (nombre comercial: CLARIT-P), la cual se adquirió previamente homoionizada, y se le denominó CP. Las principales características de la arcilla CP se presentan en la Tabla 5.

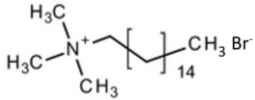
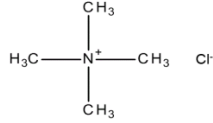
La preparación de las arcillas organofílicas se realizó por intercambio iónico de los cationes de cambio de la arcilla CP por cationes amónicos cuaternarios provenientes del bromuro de hexadeciltrimetilamonio y del cloruro de tetrametilamonio, siguiendo la metodología usada por Lazo et al [67]. Las principales características de estas sales amónicas se presentan en la tabla 6.

Tabla 5. Características de la arcilla precursora (CP)

Características	CP
Color	Blanco
Olor	Inodoro
Capacidad de hinchamiento (cm ³ /100g)	10
Contenido de sílice	3% máx.
¹ CEC (meq/100g)	100
Humedad	13% máx.
pH	10

¹CEC: capacidad de intercambio catiónico.

Tabla 6. Características de las sales de amonio cuaternario

Características	Sales de amonio	
	Bromuro de	Cloruro de
Nombre	hexadeciltrimetilamonio	tetrametilamonio
Apariencia	Sólido blanco	Sólido blanco
Estructura química		
Fórmula química	$[C_{19}H_{42}N]^+Br^-$	$[C_4H_{12}N]^+Cl^-$
Masa molar (g/mol)	346.46	153.96
pH (50 g/L en H ₂ O, 20 °C)	5 – 7	5.5 - 6.5
Solubilidad (g/L 20°C)	55	100

La preparación de las arcillas organofílicas se realizó aplicando un sistema tipo batch a la temperatura de 22 °C. Se preparó una suspensión de la arcilla al 1%, para ello se mezcló 20 g de arcilla en 2000 mL de agua desionizada y se mantuvo bajo agitación constante (300 rpm) durante 4 h. Paralelamente se preparó una solución de cada sal de amonio empleando una cantidad equivalente a la CEC (1, 2 y 4) de la arcilla, la sal amónica se mezcló con 500 mL de agua desionizada. Luego esta solución amónica se adicionó lentamente a la suspensión de arcilla, y el intercambio catiónico se llevó a cabo durante 12 h, bajo agitación constante (450 rpm). Finalizado el tiempo de intercambio se realizó el lavado por diálisis del material obtenido hasta que la conductividad del agua fue menor a 20 $\mu S/cm$. El sólido resultante fue secado en una estufa a 60°C por 48 h; y posteriormente fue molido y tamizado con mallas N°60 y N°80 hasta obtener un tamaño uniforme. El material fue mantenido seco en un vial y dentro de un desecador hasta su uso. El proceso descrito se esquematiza en el diagrama de flujo presentado en la figura 8.

Las arcillas organofílicas obtenidas a partir del intercambio con el catión amónico cuaternario de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) se denominaron CP-HDTMA, y las intercambiadas con el catión de tetrametilamonio (TMA) se denominaron CP-TMA. Adicionalmente se varió la concentración de sal amónica en 1, 2 y 4 veces la CEC de la arcilla, considerando estos cambios, la denominación final de estas arcillas fue: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2, CP-HDTMA-4 y CP-TMA-1, CP-TMA-2, CP-TMA-4, respectivamente.

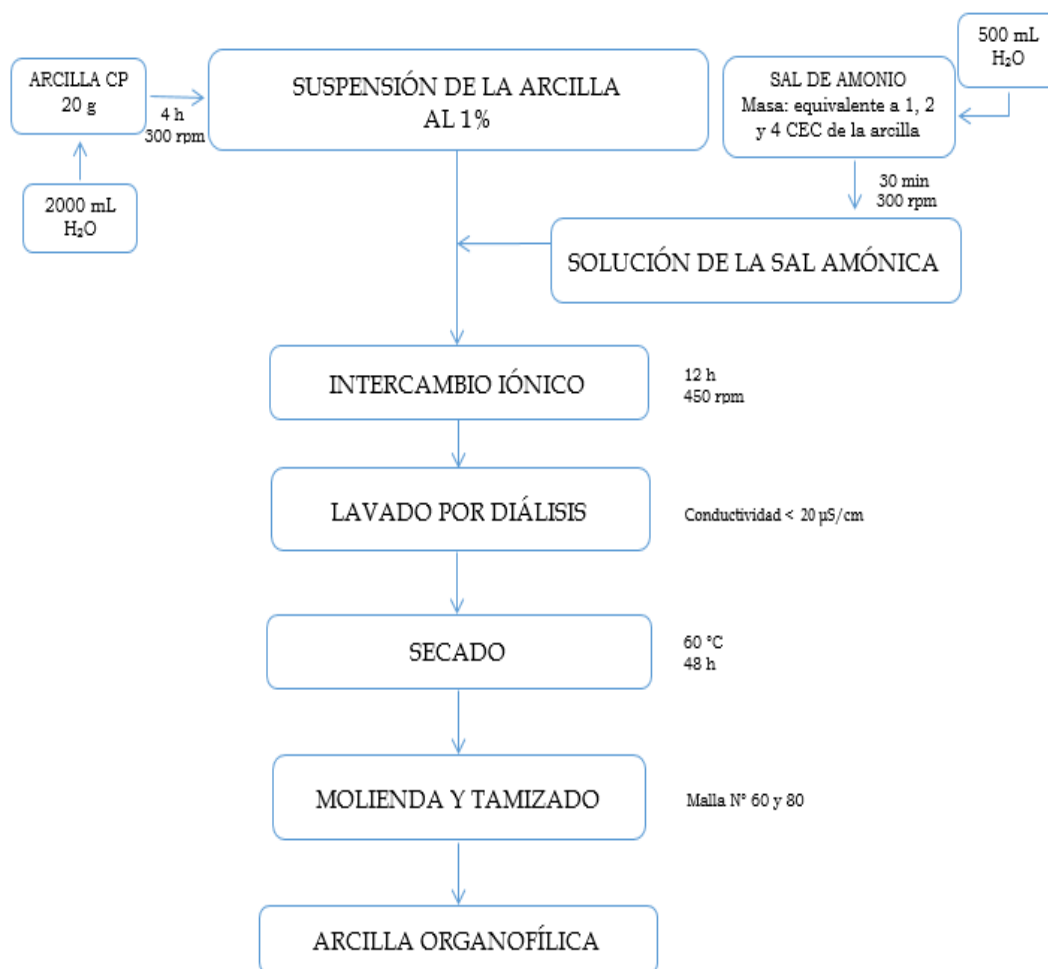


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso de preparación de la arcilla organofílica

5.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS PRECURSORA y ORGANOFÍLICAS

Para realizar la caracterización de las arcillas precursora y organofílicas se emplearon distintas técnicas analíticas e instrumentales que permitieron evaluar las características estructurales, texturales y morfológicas de cada material adsorbente.

5.4.1. Determinación del punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero (PZC-point zero of charge ó pH_{PZC}), permitió encontrar el valor de pH en el que la carga neta de la superficie de la arcilla es cero [73]. El procedimiento consistió en preparar soluciones ácidas y básicas en un rango de pH de 1 a 12, para regular este pH se empleó NaOH 0.1 M y HCl 0.1 M. Luego, en una serie de viales se colocó en cada uno 50 mg del material adsorbente (arcillas precursora y organofílicas) con 20 mL de la solución ácida, el mismo procedimiento se realizó con la solución básica, luego todos los viales se mantuvieron en agitación constante durante 24h a la temperatura de 22 °C, empleando un agitador múltiple (VELP Scientific Multistiner 15). Finalmente, cada muestra fue filtrada y centrifugada, se midió el pH de la solución filtrada al final del proceso con un potenciómetro WTW Series modelo PH730. Para determinar el punto de carga cero, se graficó la variación de ΔpH ($pH_{final} - pH_{inicial}$) versus $pH_{inicial}$, se realizó una regresión en la sección lineal de la gráfica y el punto de intersección con el eje de $pH_{inicial}$ proporcionó el valor de pH_{PZC} .

5.4.2 Análisis de la acidez y la basicidad total

La acidez y la basicidad total de las arcillas se determinaron utilizando el método de titulación Boehm [74]. Este método permitió determinar los grupos ácidos oxigenados en la superficie de las arcillas. Para esta caracterización se preparó soluciones de HCl 0.05M y NaOH 0.05M, ambas soluciones fueron previamente estandarizadas. Para la solución de NaOH se empleó la sal de biftalato de potasio, la cual sirvió para estandarizar la solución de HCl. El procedimiento consistió en colocar en diferentes viales, 10 mg del material adsorbente y 20 mL de la solución de HCl 0.05M para determinar la basicidad total. En otros viales se realizó el mismo procedimiento pero esta vez se utilizó 20mL de solución NaOH 0.05M para determinar la acidez total. En todos los casos la mezcla se mantuvo en agitación durante 48h a temperatura ambiente, empleando un agitador múltiple (VELP Scientific Multistiner 15). Finalmente, la mezcla fue filtrada y se tomó una alícuota de 5mL (por triplicado) de la solución remanente y se valoró con las soluciones de NaOH 0.05M o HCl 0.05M según correspondió para la evaluación de la acidez total o basicidad total, para ello se hizo uso del potenciómetro WTW Series modelo PH730.

5.4.3 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitió estudiar la química superficial y detectar los grupos funcionales presentes en las arcillas. Para este análisis se empleó el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Frontier, ubicado en el Laboratorio de Instrumentación de la Sección de Química. Las muestras fueron molidas y mezcladas al 1% con KBr usando un mortero de ágata. La mezcla resultante fue comprimida en una prensa hidráulica hasta obtener una delgada pastilla, la cual fue analizada en el espectrofotómetro en el rango espectral de 400-4000 cm^{-1} .

5.4.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

Mediante la difracción de rayos X se logró realizar el análisis estructural de las arcillas. Esta técnica permitió determinar el valor del espaciado basal d_{001} de la arcilla precursora CP y la variación de dicho espacio basal en las arcillas modificadas con las sales de amonio cuaternario. Para este análisis se empleó un difractómetro de la marca Bruker, modelo D8- FOCUS, que se encuentra ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP. Se empleó un generador de rayos X a 40 kV y 40 mA, con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ con filtro de Ni. Los difractogramas fueron registrados en el intervalo angular (2θ) de 2-80°, a una velocidad de 2°/min. Para cada ensayo se utilizó aproximadamente 2000 mg de muestra.

El espaciado basal (d_{001}) se calculó mediante la Ley de Bragg (ecuación 8):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (8)$$

Donde:

- λ (\AA) = 1,5406 \AA corresponde a la fuente de $\text{CuK}\alpha$
- θ = ángulo de difracción, calculado a partir del difractograma

5.4.5. Análisis textural

El análisis textural se realizó mediante la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno. Para el análisis se utilizó el equipo Gemini VII 2390t ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP. Las arcillas precursora y organofílicas fueron

previamente secadas a 60°C durante 12 h. Posteriormente, la arcilla precursora fue desgasificada a 200°C y las arcillas organofílicas a 120°C durante 3h respectivamente, este tratamiento se realizó con el objetivo de eliminar la humedad o alguna sustancia no deseada retenida en la superficie del material.

Este análisis permitió determinar el área superficial y la distribución de poros de las arcillas en base a las isothermas de adsorción-desorción de N₂, la cual fue obtenida al graficar el volumen adsorbido de N₂ versus la presión relativa (P/P₀) a una temperatura constante de 77 K. El área superficial específica (S_{BET}) se calculó a partir de la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [75], la cual se muestra a continuación.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (9)$$

Donde:

- P: presión en equilibrio
- P₀: presión de saturación del gas N₂
- V (cm³/g): volumen adsorbido de N₂
- V_m (cm³/g): volumen del gas adsorbido en la monocapa
- C: constante BET

El volumen y el área microporosa se determinó empleando el método t-plot, aplicando la ecuación 10:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{0.5} \quad (10)$$

Donde:

- t (nm): representa el grosor estadístico de la capa adsorbida de N₂
- P: presión en equilibrio
- P₀: presión de saturación del gas

5.4.6. Análisis morfológico y determinación de la composición elemental

El análisis morfológico de las arcillas se llevó a cabo a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y para la determinación de la composición elemental se empleó la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), para ambos análisis se

utilizó el microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 650, ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales de la PUCP. Para el análisis, las muestras fueron previamente secadas a 60°C y luego colocadas sobre una oblea de carbón e introducidas dentro de la cámara del equipo donde se le aplicó alto vacío. El SEM presenta tres sistemas de detección: electrones secundarios (secondary electrons, ETD), electrones retrodispersivos (backscattered electrons, CBS) y detección mixta (MIX), con una magnificación de 6X a 100000X.

5.5. CUANTIFICACIÓN DEL FOSFATO y GLIFOSATO

5.5.1. Cuantificación del fosfato

La cuantificación del fosfato se realizó mediante determinación espectrofotométrica, para este análisis se utilizó el espectrofotómetro UV-VIS modelo Agilent 8453 ubicado en el Laboratorio de Instrumentación de la Sección de Química. Este es un proceso acorde al método estándar 4500-P C del ácido vanadomolibdofosfórico [76]. De acuerdo a este método las concentraciones de estudio para el ion fosfato se determinaron en el rango de 1-10 mg/L y la longitud de onda utilizada fue de 350 nm.

El procedimiento aplicado para la cuantificación del fosfato, consistió en preparar la solución colorimétrica, para ello se disolvió 25 g de molibdato de amonio en 300 mL de agua desionizada. Paralelamente se preparó otra solución conteniendo 1.25 g de metavanadato de amonio en 300 mL de agua desionizada, se enfrió y se le agregó 330 mL de HCl concentrado. Una vez fría la segunda solución, se agregó a la primera solución y se llevó a volumen de 1 L (solución colorimétrica). Para la medición del fosfato presente en las concentraciones patrones, se tomó una alícuota de 5 mL, se le adicionó 3 mL de la solución colorimétrica y se completó con agua hasta tener un volumen de 10 mL antes de ser medido en el espectrofotómetro.

De acuerdo a este método, la solución diluida de ortofosfato reacciona con el molibdato amónico en condiciones ácidas para formar el ácido molibdofosfórico; el cual en presencia de vanadio da lugar a la formación del ácido vanadomolibdofosfórico de color amarillo. La intensidad de dicho color en la solución resultante es proporcional a la concentración de fosfato presente.

5.5.2. Cuantificación del glifosato

La cuantificación del glifosato se realizó también por espectrofotometría UV-VIS. La cuantificación se llevó a cabo mediante un proceso de derivatización muy similar al utilizado por Le Fur et al. [77] y Waiman et al. [78] para el análisis de glifosato por HPLC. Los espectros se registraron en el intervalo de longitud de onda de 190-1100 nm y la absorbancia se midió con una longitud de onda de 265 nm.

El procedimiento aplicado para la cuantificación del glifosato, consistió en una derivatización con cloruro de 9-fluorenil metoxicarbonilo (FMOC-Cl) en medio alcalino. Para ello se preparó soluciones acuosas de glifosato de 1 a 10 ppm en KCl 0,1 M. Se mezclaron 0.5 mL de una solución tampón de borato con 3 mL de solución de glifosato en tubos de centrífuga de polipropileno, después se adicionó 0.5 mL de solución de FMOC-Cl (grado analítico) y la mezcla se mantuvo en agitación constante. Después de 3h, se adicionó diclorometano con la finalidad de extraer el exceso del reactivo de derivatización (FMOC-Cl), se centrifugó durante 6 min para separar el diclorometano del agua, para evitar que el FMOC-Cl pueda interferir con las mediciones espectrofotométricas. La fase acuosa, que contenía el producto de derivatización, fue separada y se cuantificó por espectrofotometría empleando una celda de cuarzo de 1 cm.

5.6. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL FOSFATO Y GLIFOSATO

5.6.1. Cinética de adsorción

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en un sistema tipo batch, para esto se utilizó una serie de viales, en cada vial se mezcló 50 mg de adsorbente con 20 mL de la solución del adsorbato en estudio a una determinada concentración inicial. La mezcla fue mantenida en agitación a 300 rpm a diferentes intervalos de tiempo: 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 min. Finalizado el tiempo establecido en cada vial, la mezcla fue filtrada y se determinó la concentración del adsorbato remanente de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

La capacidad de adsorción en el tiempo t se determinó aplicando la ecuación 11:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (11)$$

Donde:

- q_t (mg/g): capacidad de adsorción en el tiempo t.
- C_0 (mg/L): concentración inicial del adsorbato
- C_t (mg/L): concentración del adsorbato en el tiempo t
- V (L): volumen de la solución
- m (g): masa del material adsorbente

Las curvas cinéticas se obtuvieron al graficar la capacidad de adsorción en el tiempo t (q_t) versus el tiempo de contacto (t). Posteriormente, los resultados experimentales obtenidos se correlacionaron con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich, para determinar el tiempo de equilibrio y los parámetros cinéticos.

5.6.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son importantes para poder conocer el posible mecanismo de adsorción en condiciones de equilibrio. Para realizar estos ensayos se utilizó una serie de viales, en cada uno se colocó 50 mg del material adsorbente y se adicionó 20 mL del adsorbato a diferentes concentraciones iniciales: 2, 4, 6, 10, 15 y 20 ppm, cada uno representaba un punto en la isoterma. En este caso, cada punto de la isoterma de adsorción se obtuvo utilizando el tiempo de equilibrio previamente determinado en los ensayos cinéticos. Una vez alcanzado las condiciones de equilibrio en cada vial, la mezcla fue filtrada y se determinó la concentración del adsorbato remanente de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) se determinó aplicando la ecuación 12:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (12)$$

Donde:

- q_e (mg/g): capacidad de adsorción en el equilibrio.
- C_0 (mg/L): concentración inicial del adsorbato
- C_e (mg/L): concentración del adsorbato en el equilibrio
- V (L): volumen de la solución
- m (g): masa del material adsorbente

Las isothermas se obtuvieron al graficar dicha capacidad de adsorción (q_e) versus la concentración en el equilibrio del adsorbato remanente (C_e). Los resultados experimentales de estas isothermas fueron posteriormente correlacionadas con los siguientes modelos: Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y Temkin, para poder establecer el posible proceso por el cual se llevó a cabo la adsorción.

5.6.3. Efecto del pH de la solución

El efecto del pH de la solución puede ser un factor importante para poder determinar las propiedades del adsorbente. Además, el pH puede afectar la disociación de los compuestos presentes en la solución. Se evaluó cómo influye este parámetro en la adsorción del fosfato (de sus especies) y del glifosato, para ello se trabajó a distintos valores de pH, en un rango entre 2 a 12 y se mantuvo los otros parámetros constantes, como el tiempo de contacto, el volumen y la concentración, tanto del adsorbato como del adsorbente.

5.6.4. Efecto de la cantidad de sal amónica

La cantidad de sal amónica presente en las arcillas organofílicas puede afectar la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes. Para evaluar este efecto, se prepararon arcillas organofílicas con diferentes cantidades de sal amónica (1, 2 y 4 veces la CEC de la arcilla de partida). Para analizar los resultados obtenidos se graficó la capacidad de adsorción en el equilibrio de los adsorbatos versus la concentración de sal amónica empleada en cada uno de los materiales adsorbentes.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

6.1.1. Análisis superficial

Se determinó el punto de carga cero (pH_{PCZ}), siendo el valor de pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie de los materiales adsorbentes es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos son iguales.

Los valores medidos de pH se presentan en el anexo 9.1 tanto para la arcilla precursora CP como para las arcillas organofílicas.

Para determinar el valor del pH_{PZC} de cada material adsorbente se siguió el procedimiento descrito en el ítem 5.4.1. A partir de los valores medidos de pH, se procedió a graficar la diferencia de pH versus el pH inicial para cada material adsorbente, donde el punto de intersección con el eje X corresponde al valor obtenido de pH_{PZC} de cada arcilla en estudio, los cuales se presentan en las figuras 9-11.

A partir de la figura 9 se determinó el pH_{PZC} de la arcilla precursora CP, siendo el valor de 10.340, lo cual indica que se trata de una arcilla básica. De las figuras 10 y 11, se observa que los valores de pH_{PZC} de las arcillas organofílicas descienden respecto a la arcilla CP, lo cual se atribuye al carácter ácido que presentan las sales amónicas (HDTMA y TMA) como se indica en la tabla 6. Asimismo, se observa que la reducción del pH_{PZC} de las arcillas modificadas se da en forma proporcional con el incremento de la concentración de la sal amónica, esto indicaría una mayor cantidad de cationes amónicos presentes en el espaciado interlamilar. Esto se evidencia en los resultados de DRX.

Si se compara la variación del punto de carga cero de las arcillas modificadas con el catión amónico HDTMA respecto al catión TMA, se aprecia que este último aporta mayor acidez a las arcillas organofílicas. Asimismo, la cadena hidrocarbonada del catión amónico HDTMA cede densidad electrónica al grupo amino por efecto inductivo, generando un incremento del valor de pK_a [79]. Esto podría relacionarse por qué no hay un gran cambio en el pH_{PZC} de las arcillas modificadas con el catión amónico HDTMA respecto a la arcilla precursora CP.

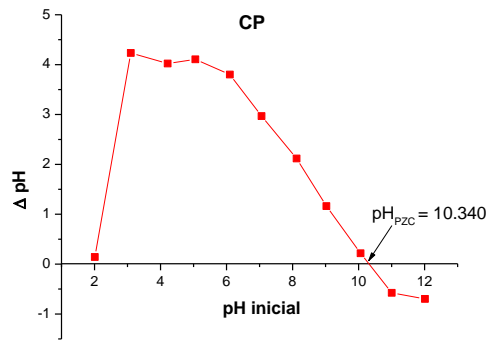


Figura 9. Variación del pH versus el pH inicial de la arcilla CP

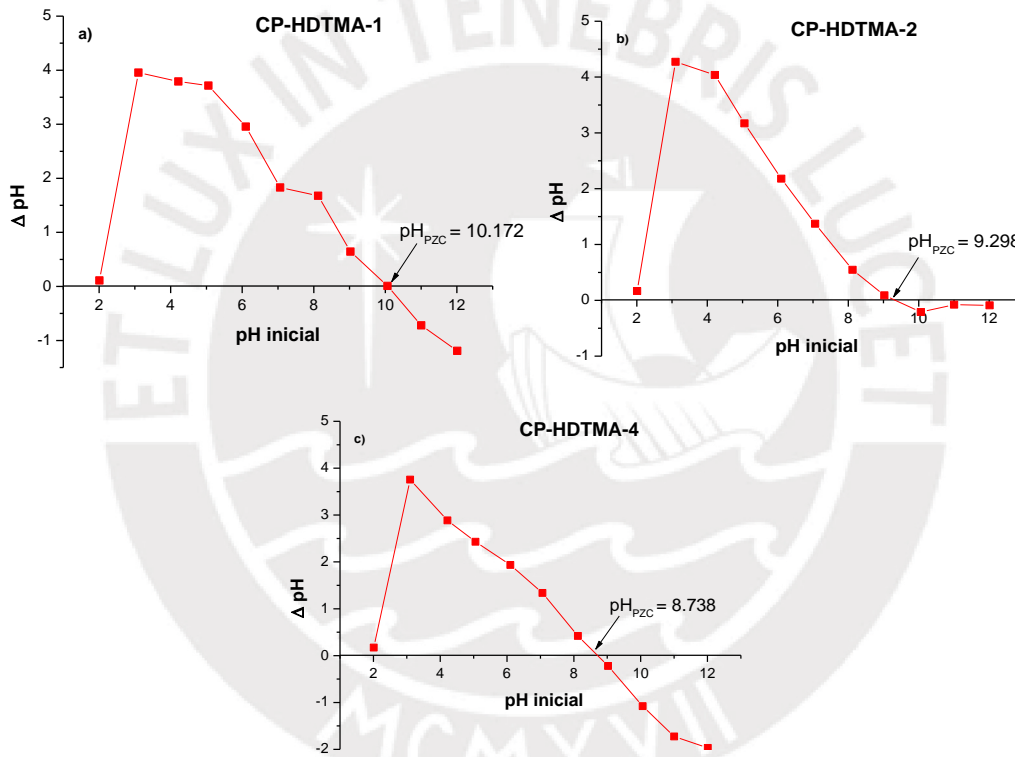


Figura 10. Variación del pH versus el pH inicial de las arcillas organofílicas:

a) CP-HDTMA-1, b) CP-HDTMA-2 y c) CP-HDTMA-4.

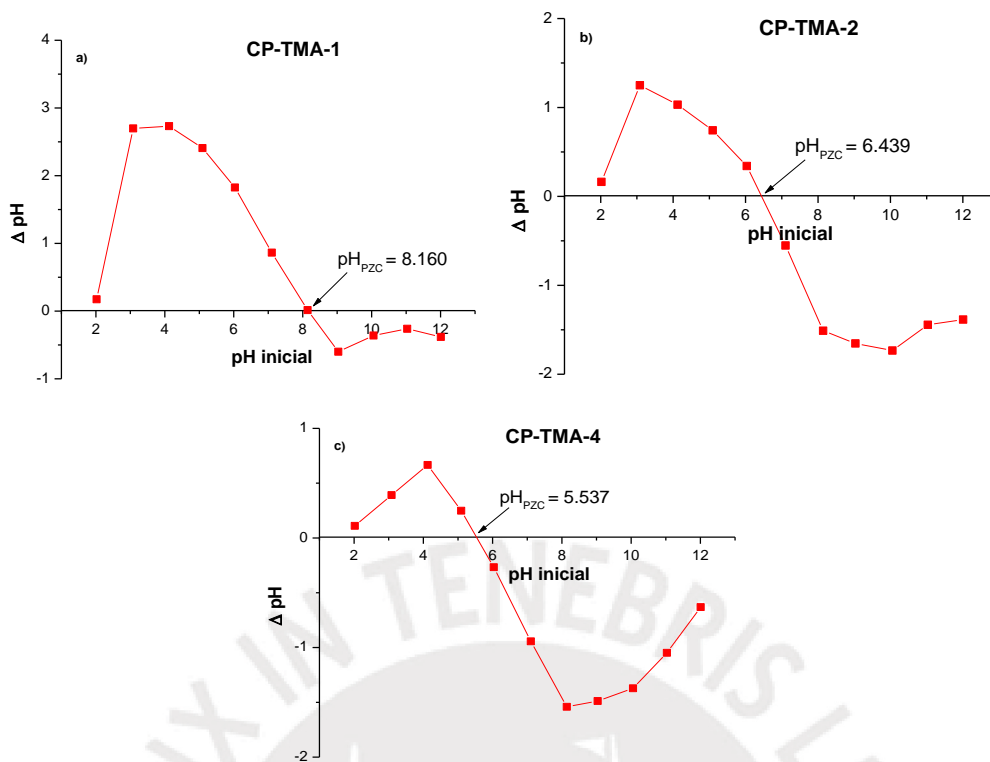


Figura 11. Variación del pH versus el pH inicial de las arcillas organofílicas:

a) CP-TMA-1, b) CP-TMA-2 y c) CP-TMA-4.

Según el análisis del punto de carga cero, se tiene que si el pH de la solución es igual al valor del pH_{PZC} indica que la densidad de carga en la superficie de los materiales adsorbentes es cero, pero si el pH es de menor valor que pH_{PZC} , la superficie de estos materiales adsorbentes está cargada positivamente permitiéndole atraer especies con carga negativa (aniones) y por último, cuando el valor del pH sea mayor al valor del pH_{PZC} , esto indica que la superficie de los materiales adsorbentes está cargada negativamente, y podrá atraer especies con carga positiva (cationes).

6.1.2. Análisis de la acidez total y la basicidad total

Mediante esta técnica se pudo determinar la acidez y la basicidad de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas. Los resultados obtenidos de los materiales adsorbentes en estudio, se presentan en las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Valores de la acidez y la basicidad total de la arcilla precursora y de las arcillas organofílicas

Arcillas	Acidez	Basicidad
	(mmol H ⁺ /g arcilla)	(mmol OH ⁻ /g arcilla)
CP	0	2.198 ± 0.058
CP-HDTMA-1	0.275 ± 0.008	1.974 ± 0.047
CP-HDTMA-2	0.486 ± 0.013	1.013 ± 0.049
CP-HDTMA-4	0.538 ± 0.013	0.956 ± 0.022
CP-TMA-1	0.453 ± 0.073	0.996 ± 0.061
CP-TMA-2	0.558 ± 0.010	0.866 ± 0.011
CP-TMA-4	0.592 ± 0.004	0.856 ± 0.012

Tabla 8. Variación de la acidez y la basicidad total de la arcilla precursora después del intercambio catiónico con HDTMA y TMA

Arcillas	Δ Acidez	Δ Basicidad
	(mmol H ⁺ /g arcilla)	(mmol OH ⁻ /g arcilla)
CP-HDTMA-1	0.275	-0.224
CP-HDTMA-2	0.486	-1.185
CP-HDTMA-4	0.538	-1.242
CP-TMA-1	0.453	-1.202
CP-TMA-2	0.558	-1.332
CP-TMA-4	0.592	-1.342

De la tabla 7, se observa que la arcilla precursora CP presenta un valor de acidez igual a 0, indicando que se trata de una arcilla con carácter básico, esto es congruente con las características de este tipo de arcilla indicado en la tabla 5. El valor obtenido de la basicidad para la arcilla precursora CP es igual a 2.198 mmol OH⁻/g arcilla.

Asimismo, de la tabla 7, se aprecia un incremento en los valores obtenidos de acidez en las arcillas organofílicas conforme aumenta la concentración de sal amónica empleada en cada una.

Las arcillas organofílicas presentan un aumento de acidez en 0.275, 0.486 y 0.538 mmol H⁺/g arcilla para las arcillas CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4 y 0.453, 0.558 y 0.592 para las arcillas CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4 respectivamente. El aumento de la acidez se atribuye a la incorporación de las sales de los cationes amónicos HDTMA y TMA de naturalezas ácidas, así como también, debido al incremento de la concentración de cada sal amónica.

Por el contrario, los valores de la basicidad de las arcillas organofílicas presentan una ligera disminución conforme aumenta el contenido de sal amónica en la arcilla, siendo 1.974, 1.013 y 0.956 mmol OH⁻/g arcilla para las muestras CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4, y 0.996, 0.866 y 0.856 mmol OH⁻/g arcilla para CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4, respectivamente.

6.1.3. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Mediante este análisis instrumental, se pudo determinar la presencia de los grupos funcionales en la arcilla precursora CP y en las arcillas organofílicas. Las figuras 12 y 13 muestran los espectros infrarrojos de la arcilla precursora, las sales amónica y las arcillas organofílicas, respectivamente.

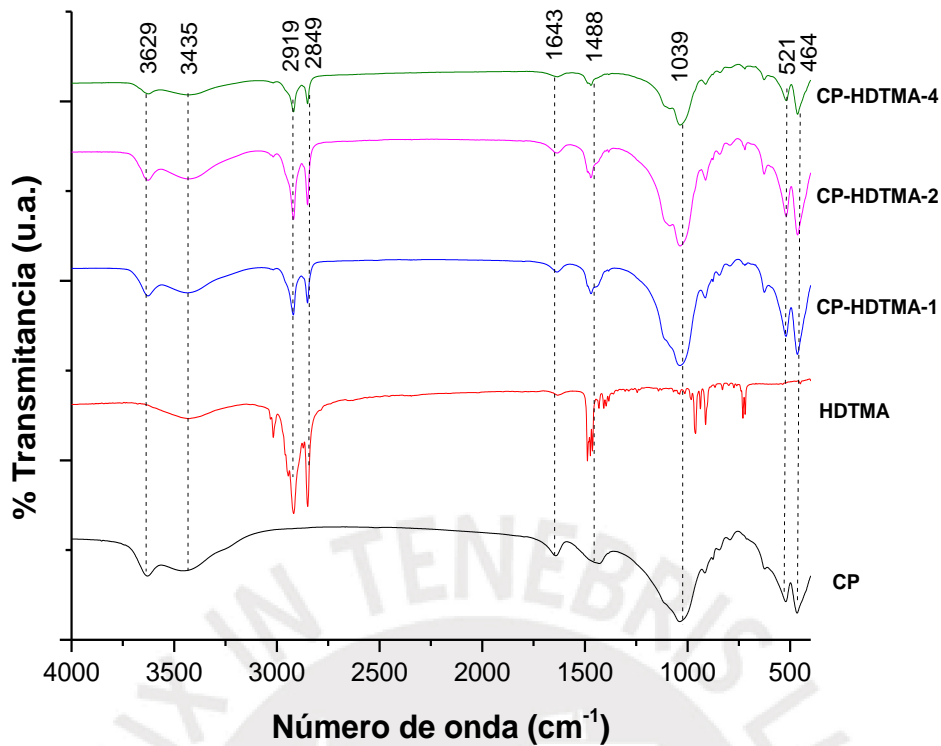


Figura 12. Espectros FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica HDTMA y las arcillas organofílicas CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4

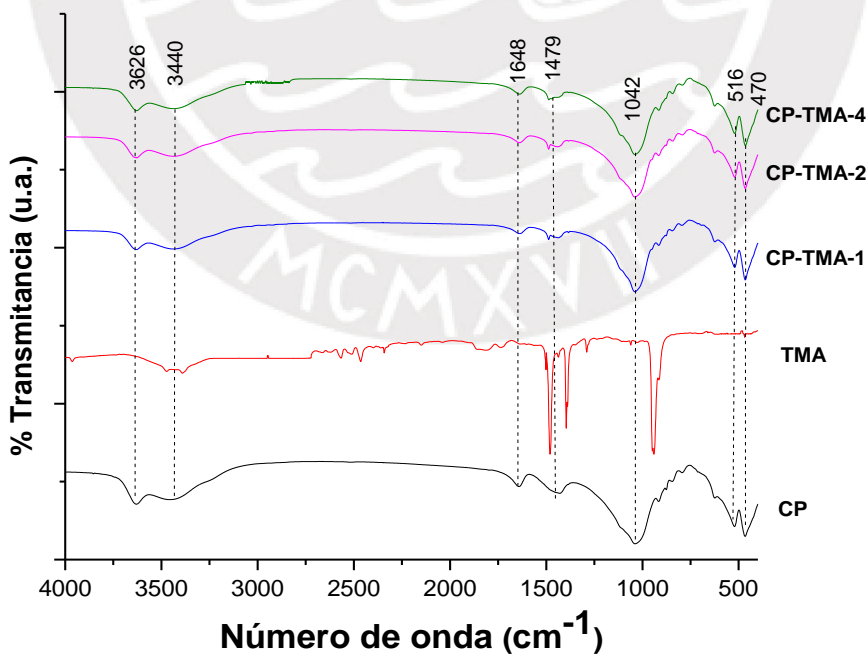


Figura 13. Espectros FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica TMA y las arcillas organofílicas CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4

En las figuras 12 y 13, se observa en los espectros de las arcillas organofílicas, un pico de mediana intensidad en el rango $1470-1489\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración del enlace C-N, perteneciente al grupo amino proveniente de los cationes amónicos HDTMA (señal más intensa) y TMA, lo cual indicaría que se ha dado la intercalación entre los cationes propios la arcilla precursora CP con los cationes amónicos mencionados.

En las dos figuras, también se muestran dos bandas anchas entre $3430 - 3630\text{ cm}^{-1}$. La primera banda corresponde a la vibración de tensión de los $-\text{OH}$ presente en la estructura de la arcilla (capa octaédrica). La segunda banda se asocia a la frecuencia de vibración del enlace O-H pertenecientes a las moléculas de agua retenidas o cristalizadas tanto en la arcilla precursora CP como en las arcillas organofílicas. Asimismo, se puede notar otra señal entre $1643 - 1648\text{ cm}^{-1}$ la cual corresponde a la vibración de flexión del enlace O-H-O perteneciente también a las moléculas de agua que están presentes en la zona interlaminar de las mismas arcillas.

De los espectros de las arcillas organofílicas intercambiadas con el catión amónico HDTMA (figura 12), se observan dos señales intensas a 2919 y 2849 cm^{-1} , los cuales corresponden a la vibración antisimétrica de tensión de $-\text{CH}_2$ y la vibración simétrica de tensión de $-\text{CH}_2$ perteneciente a la cadena hidrocarbonada del catión de la sal amónica HDTMA. Además, en la figura 13, se presenta un señal de alta intensidad en los 1500 cm^{-1} y entre los $950 - 900\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la flexión de los grupos metilos de la sal amónica, estas últimas señales no se observan luego del intercambio iónico en la preparación de las arcillas organofílicas. Esto podría sugerir que se ha dado un reordenamiento de los cationes amónicos TMA en la zona interlaminar. Asimismo, se logra evidenciar una minúscula señal aproximadamente a 1500 cm^{-1} en las arcillas modificadas con el catión amónico TMA, con lo cual evidenciaría la intercalación de estos cationes en la arcilla precursora CP.

La banda intensa en el rango entre $1035 - 1045\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la tensión asimétrica de Si-O, esta señal está presente tanto en la arcilla precursora CP y en las arcillas organofílicas, debido a que este enlace es proporcionado por la arcilla precursora CP y por ende, se mantiene luego de haberse realizado la intercalación con los cationes amónicos HDTMA y TMA. Finalmente, las bandas entre el rango entre $515 - 460\text{ cm}^{-1}$

corresponden a la vibración simétrica y asimétrica de O-Si-O, las cuales también están presentes en todas las arcillas de este estudio.

A partir de los resultados obtenidos se puede asegurar la obtención de las arcillas organofílicas, ya que los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado por otros autores [67,80].

6.1.4. Análisis por difracción de rayos X

Mediante esta técnica se pudo determinar la cristalinidad de los materiales adsorbentes así como también la medida del espaciado basal (d_{001}) de la arcilla precursora CP y la variación de dicho espacio basal en las arcillas organofílicas. Los difractogramas fueron obtenidos en el rango 2θ entre $3 - 70^\circ$ y se presentan en las figuras 14 y 15.

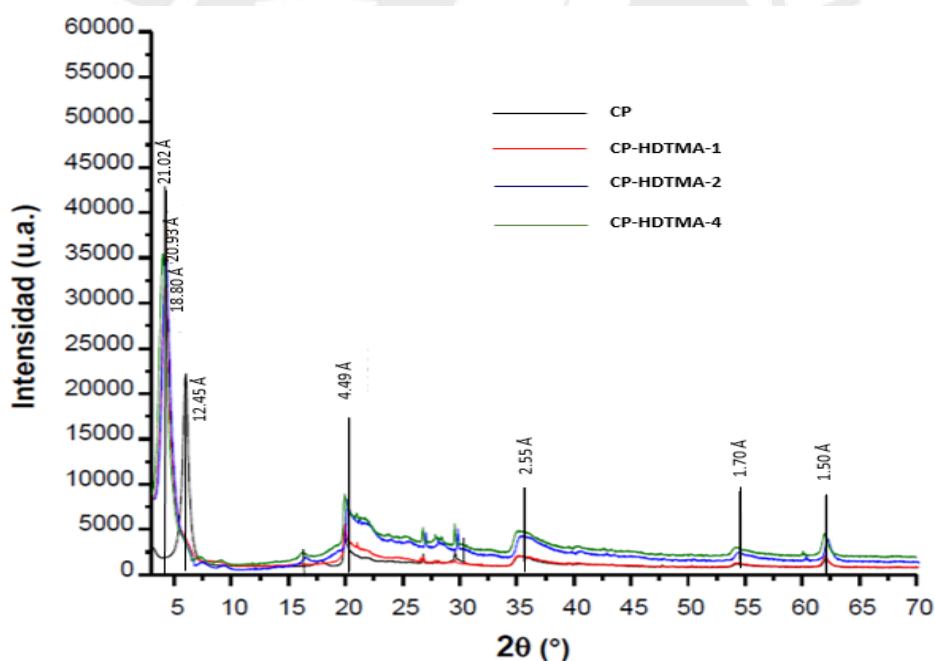


Figura 14. Difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4

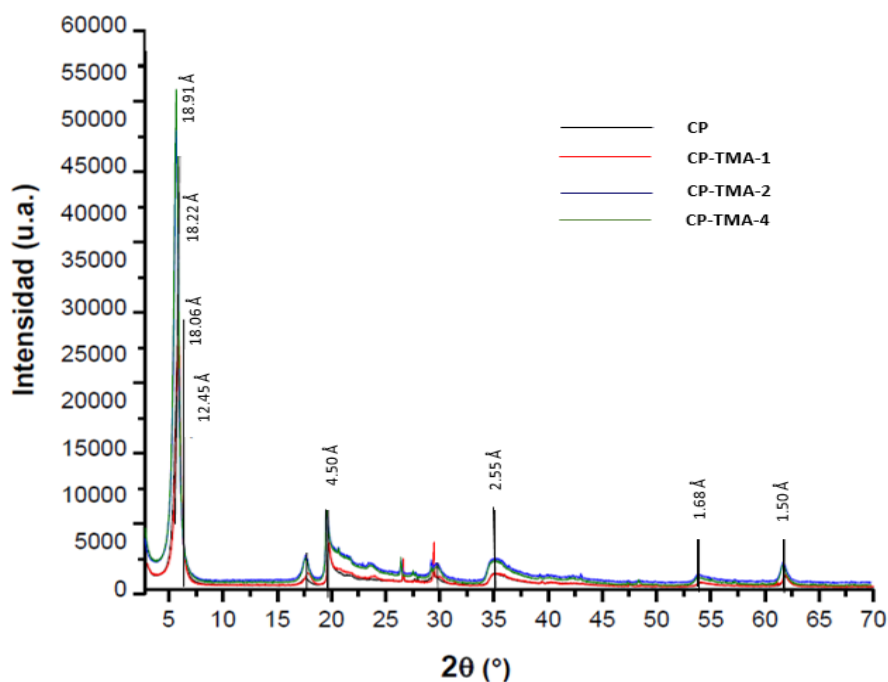


Figura 15. Difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4

En las figuras 14 y 15, se observa que los difractogramas siguen un mismo patrón de difracción identificados a partir de las fichas ASTM: 13-259 y 29-1498 [67]. Por tanto, se corrobora que las muestras analizadas corresponde a una arcilla esmectítica del tipo montmorillonita cálcica (tabla 9).

Además, de los difractogramas se puede observar que por encima del valor de $2\theta=12^\circ$, no hay un cambio significativo en los picos de las arcillas organofílicas respecto a la arcilla precursora CP, lo cual indicaría que el intercambio iónico, entre los cationes de cambio de la arcilla precursora CP y los cationes amónicos (HDTMA y TMA), se realizó en la zona interlamina de la arcilla evidenciando que este intercambio iónico no ha afectado la estructura del tipo 2:1 (característica de la bentonita), al no observarse ninguna modificación en el resto de la estructura de la arcilla precursora CP. En los difractogramas también se puede observar pequeñas señales asociadas a la presencia de impurezas tales como el cuarzo, feldespato y calcita, los cuales estarían presentes en las arcillas.

Tabla 9. Patrones de difracción de los minerales arcillosos [67]

Mineral	Fórmula	Posición de reflexión principal	
		2 θ	d (Å)
Montmorillonita (M)	$\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.96	12.69
		19.712	4.5
		34.742	2.58
		61.797	1.5
Muscovita (Mus)	$(\text{K},\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	8.916	9.91
		19.757	4.49
		24.503	3.63
		26.75	3.33
Cristobalita (Cris)	SiO_2	21.984	4.039
		28.438	1.136
		31.461	2.487
		36.079	2.841
Cuarzo (Q)	SiO_2	20.86	4.255
		26.64	3.343
		50.139	1.818
		67.74	1.382

El valor obtenido del espacio basal d_{001} para la arcilla precursora CP es de 12.45 Å, este valor es menor según lo reportado en las fichas de los patrones de difracción [67] para la arcilla esmectítica del tipo montmorillonita ($d_{001}=12.69$ Å), lo cual se debe a la cantidad de moléculas de agua presentes en su estructura (hidratación de la arcilla).

En los difractogramas de las arcillas organofílicas (figuras 14 y 15), se puede observar que el valor del espacio basal d_{001} se ve desplazado hacia ángulos de menor tamaño ($<2\theta$) incrementando el valor del espaciado interlamina (d_{001}), afectando el grado de intercambio dentro de las láminas en la arcilla. Además de las figuras en mención, se puede notar, que a medida que se incrementa la cantidad de sal amónica incorporada

en las arcillas organofílicas, hay un aumento del espaciado basal d_{001} ; mientras que el resto de los picos cristalográficos se mantiene constante.

Los valores obtenidos del espaciado basal d_{001} para las arcillas intercambiadas con el catión amónico HDTMA con una concentración de 1, 2 y 4 CEC de la arcilla son 18.80, 20.93 y 21.02 Å, respectivamente (tabla 10). Se puede apreciar un notable desplazamiento hacia ángulos menores con el incremento de la separación interlaminar, siendo directamente proporcional con el incremento de la concentración de sal amónica. El mismo efecto, se observó para las arcillas intercambiadas con el catión amónico TMA, cuyos valores del espaciado basal d_{001} son: 18.06, 18.22 y 18.91, el cual presenta el mismo comportamiento que el catión amónico HDTMA referente al espaciado interlaminar (tabla 10).

Al comparar los valores obtenidos del espaciado basal para las arcillas organofílicas CP-HDTMA-4 y CP-TMA-4, se evidencia que la arcilla intercambiada con el catión amónico TMA, catión que tiene solo cuatro grupos $-CH_3$ (cadena hidrocarbonada corta), presentó un menor valor de espaciado basal (18.91 Å); mientras que para la arcilla intercambiada con el catión amónico HDTMA (cadena hidrocarbonada larga) con similar contenido de sal amónica, presenta un espaciado basal mayor (21.02 Å).

Estos resultados son congruentes con lo reportado por Hongping et al [62], por lo que se establece que mientras mayor sea el tamaño de la cadena hidrocarbonada de la sal amónica en el proceso de intercambio iónico en la preparación de las arcillas organofílicas, se favorecerá el aumento del espacio interlaminar. La variación del incremento del espaciado basal de los materiales adsorbentes en estudio se presenta en la tabla 10.

Tabla 10. Valores del espaciado basal d_{001} e incremento del espaciado d_{001} en las arcillas organofílicas

Arcilla	Espaciado basal d_{001} (Å)	Incremento del espaciado basal d_{001} (Å)
CP	12.45	--
CP-HDTMA-1	18.80	6.35
CP-HDTMA-2	20.93	8.48
CP-HDTMA-4	21.02	8.57
CP-TMA-1	18.06	5.61
CP-TMA-2	18.22	5.77
CP-TMA-4	18.91	6.46

En el trabajo realizado por Lagaly y Mermut [81], se estableció un ordenamiento interlaminar de los cationes orgánicos (que se pueden incorporar en la arcilla) en función del espaciado basal d_{001} . Estos posibles arreglos que puede presentar la arcilla modificada se muestran en la figura 16. Esta ordenación interlaminar también va a depender de la concentración de la CEC de la arcilla; siendo: monocapa (13-15 Å), bicapa (17-18 Å), pseudo-trimolecular, de espesor equivalente a tres cadenas alquílicas paralelas a la superficie (19-21 Å) y *paraffin-type* (>22 Å). Teniendo en cuenta lo descrito, y considerando el valor medido del espaciado basal d_{001} de las arcillas organofílicas están en el rango entre 18 a 21 Å, se esperaría que las sales amónicas dentro de la estructura de las arcillas presenta un arreglo molecular de pseudo-trimolecular.

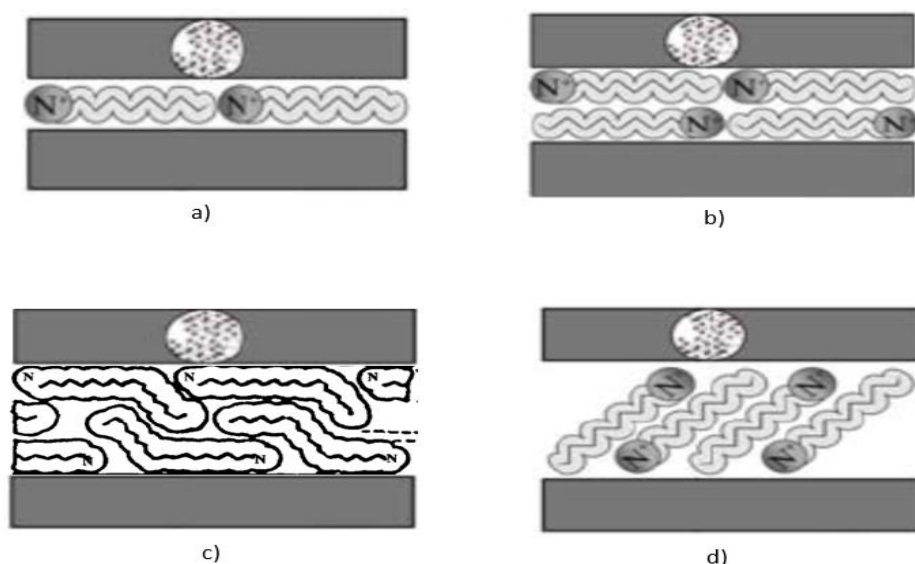


Figura 16. Diversos arreglos moleculares que pueden presentarse en las arcillas intercambiadas a) monocapa [81], b) bicapa [81], c) pseudo-trimolecular [82] y d) *paraffin-type* [81].

6.1.5. Análisis textural

Los resultados del análisis textural de los materiales adsorbentes fueron obtenidos a partir de la sorción del N_2 .

En las figuras 17a y 17b, se presentan en forma comparativa las isotermas de sorción del N_2 para la arcillas precursora CP y las arcillas organofílicas. Se puede observar que la arcilla precursora CP es del tipo IV(a) (P/P_0 aproximadamente en 0.3); según la clasificación de la IUPAC [71,83] para el sistema sólido-gas. La parte inicial de las isotermas corresponden a la formación de la monocapa (zona microporosa) y la parte restante de la isoterma corresponde a la adsorción en multicapa (zona mesoporosa), esto también está en concordancia con las isotermas presentadas por la IUPAC que se mostraron en la figura 7.

Además, se puede observar que las isotermas de las arcillas organofílicas luego del intercambio con los cationes amónicos HDTMA y TMA, presentan una reducción en el volumen inicial de la isoterma y un pequeño cambio en el bucle de histéresis, estas isotermas corresponden al tipo H3 que se atribuye a sólidos con poros laminares (figura 18).

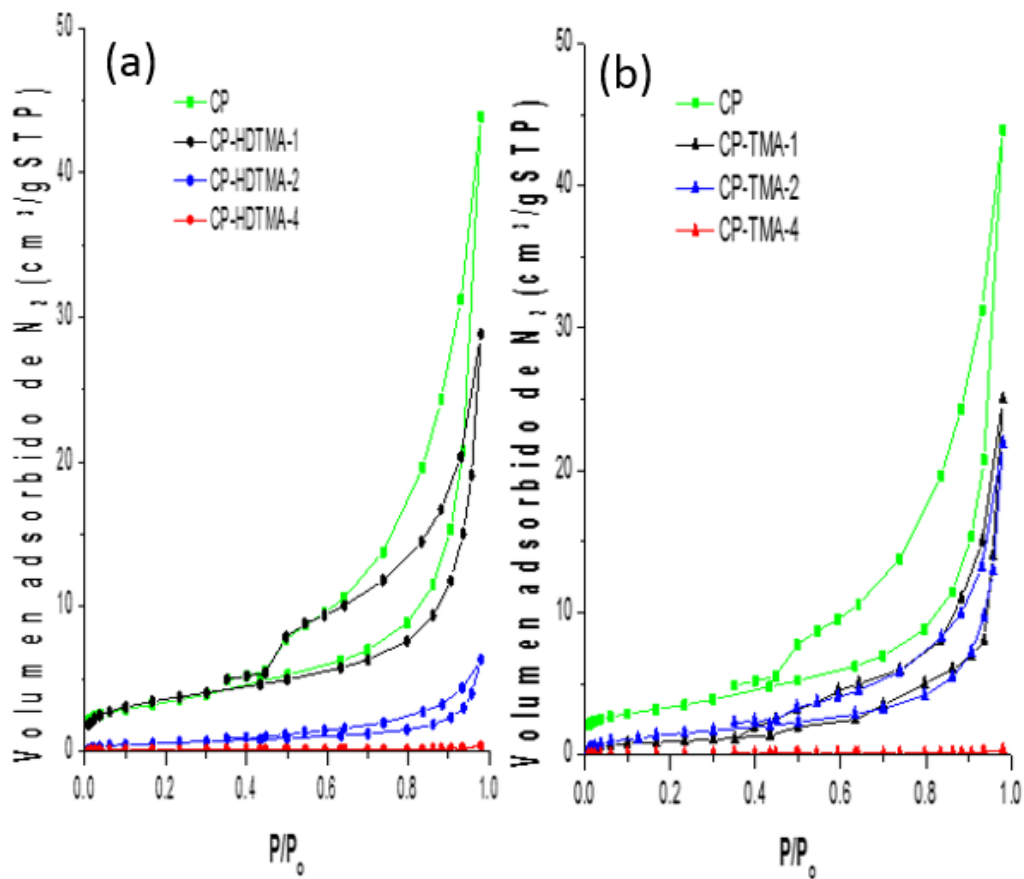


Figura 17. Isothermas de sorción del N_2 de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4 y b) CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.

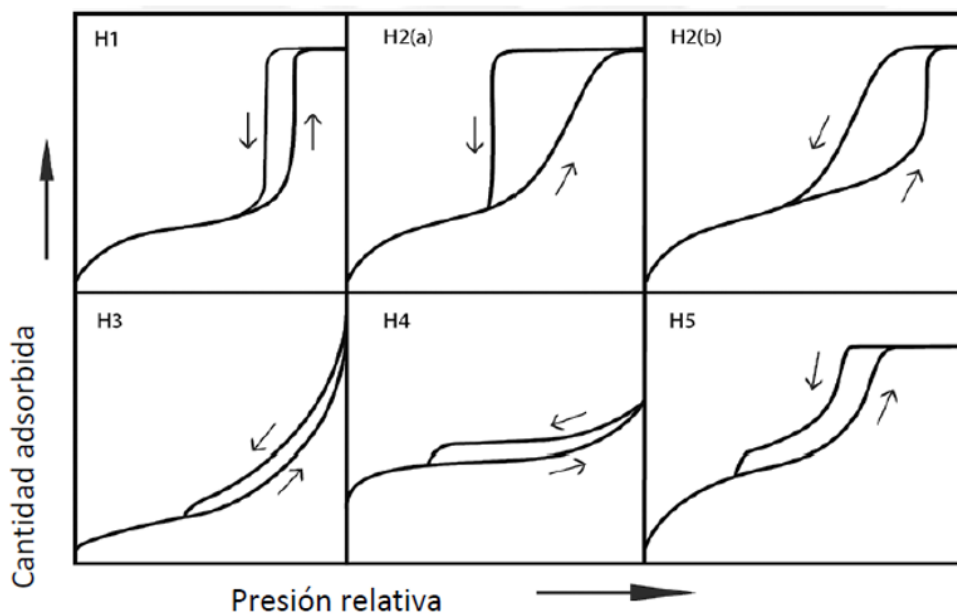


Figura 18. Clasificación de los ciclos de histéresis según la IUPAC [71].

Tabla 11. Parámetros texturales de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas

Arcilla	Área superficial (S_{BET}) (m^2/g)	Área microporosa ($S_{\mu p}$) (m^2/g)	Área mesoporosa (S_{mp}) (m^2/g)	Diámetro (d_{prom}) (Å)
CP	12.02	ND	12.02	158.77
CP-HDTMA-1	12.49	3.36	9.13	134.5
CP-HDTMA-2	2.14	ND	2.14	149.27
CP-HDTMA-4	0.24	0.16	0.08	245.16
CP-TMA-1	5.89	ND	5.89	174.82
CP-TMA-2	5.64	ND	5.64	175.06
CP-TMA-4	0.26	0.22	0.04	256.81

ND = no detectado

En la tabla 11 se presentan los parámetros texturales de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas en estudio. El valor del área superficial de la arcilla CP es $S_{BET} = 12.02 \text{ m}^2/g$, mientras que el valor del área superficial para las arcillas organofílicas es menor. Esto se debe a la incorporación de los cationes amónicos HDTMA y TMA en la arcilla, ocupando el espacio interlamilar, y debido a que presentan mayor tamaño (respecto a los cationes de cambio propios de la arcilla), especialmente el catión amónico HDTMA, provoca que la difusión del N_2 (gas de análisis) se vea reducida, en consecuencia el espacio libre en el interior de la arcilla disminuye y el diámetro de los poros se expande. Este efecto también se puede visualizar con el aumento de la cantidad de la sal amónica, donde las arcillas organofílicas con mayor concentración de la sal amónica (4 veces la CEC de la arcilla), presentan menor área superficial respecto a las arcillas organofílicas que tienen una concentración menor de la sal amónica.

6.1.6. Análisis morfológico y de composición elemental

Los análisis SEM se realizaron con la finalidad de poder observar el cambio morfológico que se da entre la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas. Las micrografías SEM obtenidas de las arcillas precursora y organofílicas se muestran en las figuras 19 y 20, en las cuales se puede visualizar la formación de aglomerados de láminas irregulares para la arcilla precursora CP y para el caso de las arcillas organofílicas también se puede observar la formación de aglomerados, siendo estos de menor tamaño para las arcillas intercambiadas con HDTMA con respecto a las que contienen TMA.

Además, de las micrografías de las arcillas organofílicas, se puede observar la formación de fragmentaciones, esto es debido a la intercalación y el empaquetamiento con los cationes amónicos dentro de la estructura de las arcillas. Asimismo, se puede observar a partir de las figuras, que mientras mayor sea la concentración de la sal amónica, se presentan aparentemente más fragmentaciones.

El análisis elemental determinado por EDX tanto de la arcilla precursora como de las arcillas organofílicas se presentan en la tabla 12, donde se muestran los valores en porcentaje de cada elemento presente en las arcillas.

De los datos mostrados en la tabla 12 se puede notar claramente que el % Na de la arcilla CP es mayor frente a los demás cationes presentes en la arcilla, esto se debe a que la arcilla CP es una arcilla que ha sido sometida previamente al proceso de homoionización. Los elementos en las arcillas organofílicas como: Si, Al, Ca, Mg y Fe no presentan una variación significativa en su concentración después del intercambio iónico con los cationes amónicos.

En la tabla 12 se observa un incremento notablemente en el % C para las arcillas organofílicas. El contenido de carbono en la arcilla intercambiada con el catión amonio HDTMA es mayor, debido a que la parte catiónica de la sal presenta una cadena larga de 16 carbonos, contribuyendo a un mayor número de carbono, respecto el catión amónico TMA. Asimismo, se observa que el incremento del % C está relacionado directamente con el aumento de la concentración de la sal amónica en las arcillas intercambias.

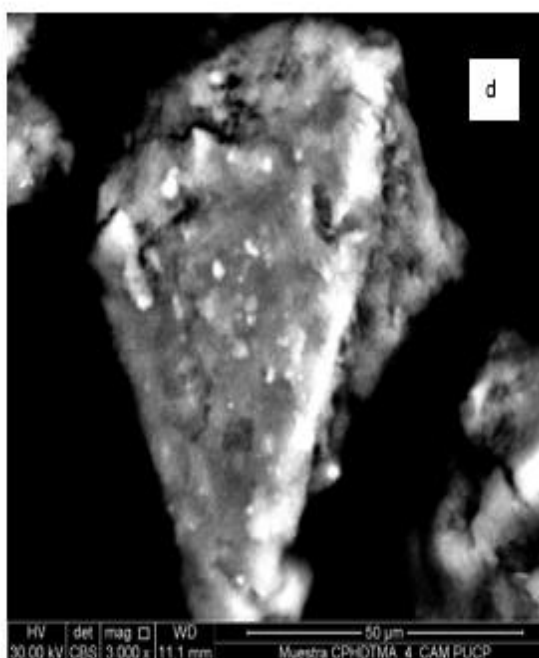
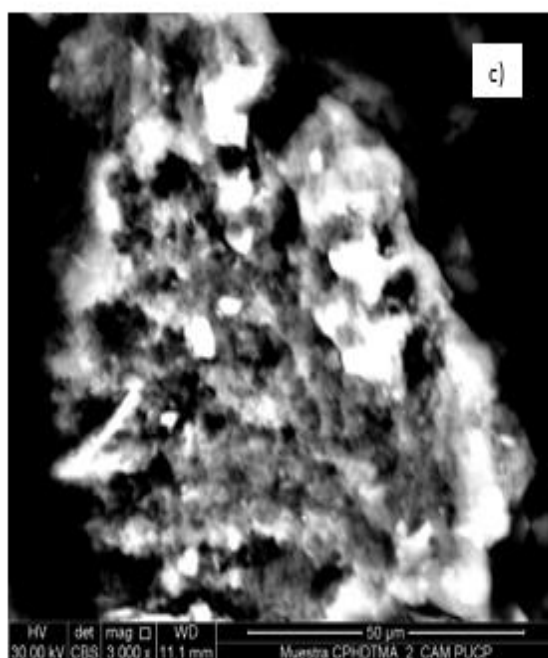
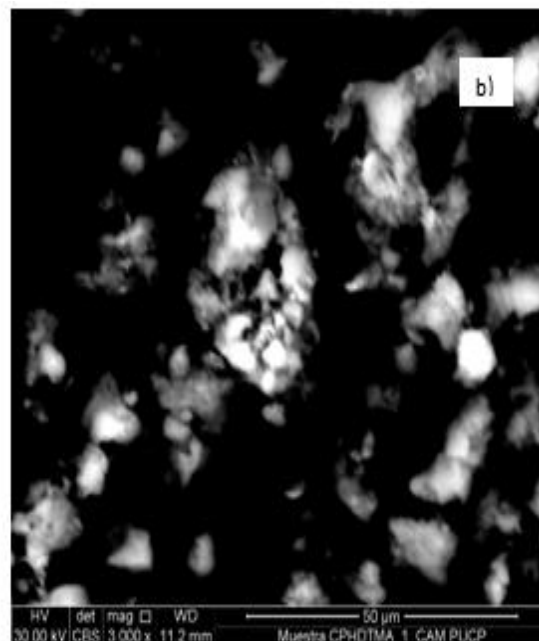
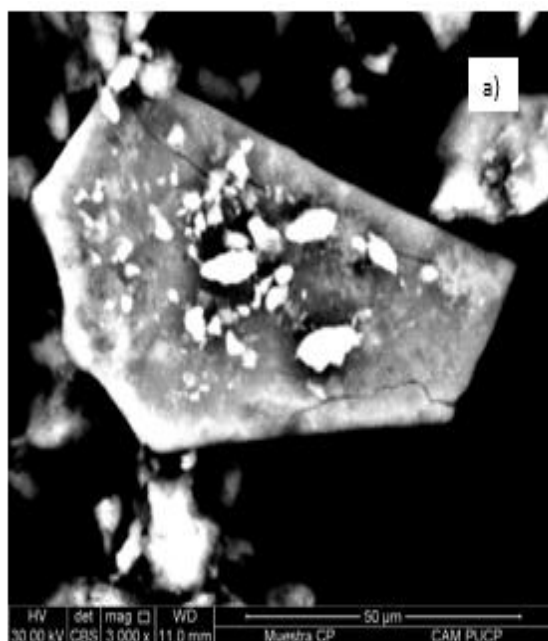


Figura 19. Micrografías SEM de la arcilla precursora a) CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: b) CP-HDTMA-1, c) CP-HDTMA-2 y d) CP-HDTMA-4 con aumentos de 3000X.

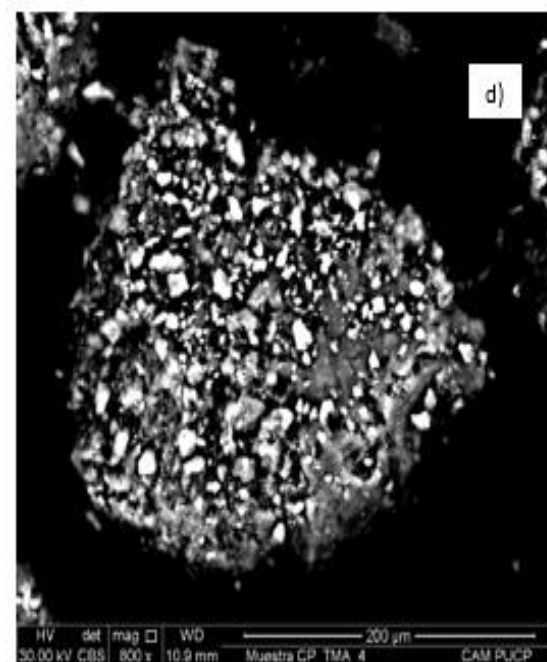
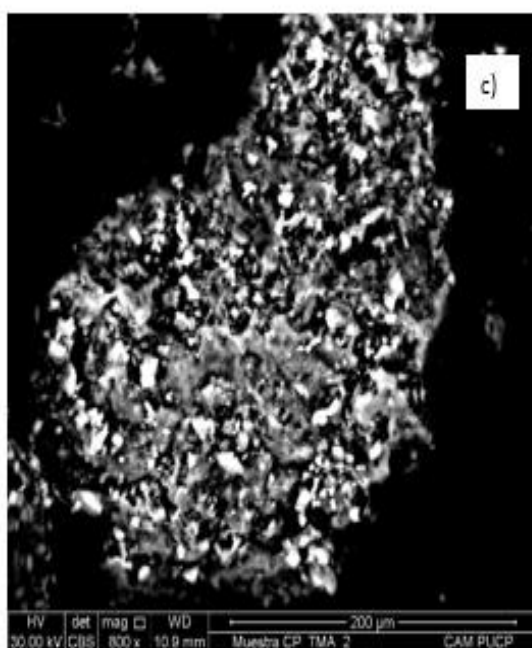
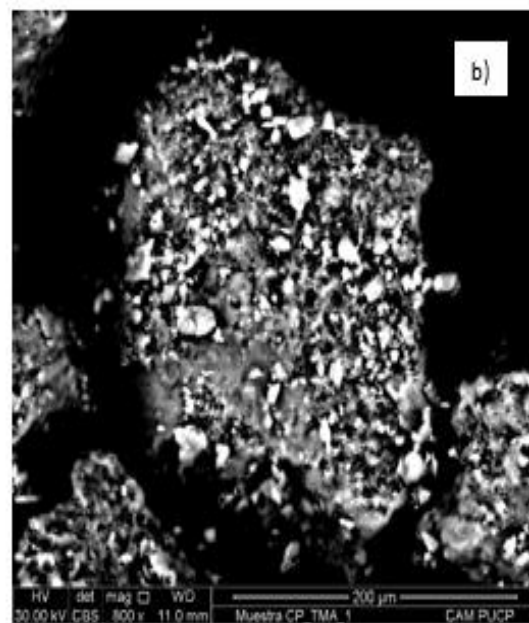
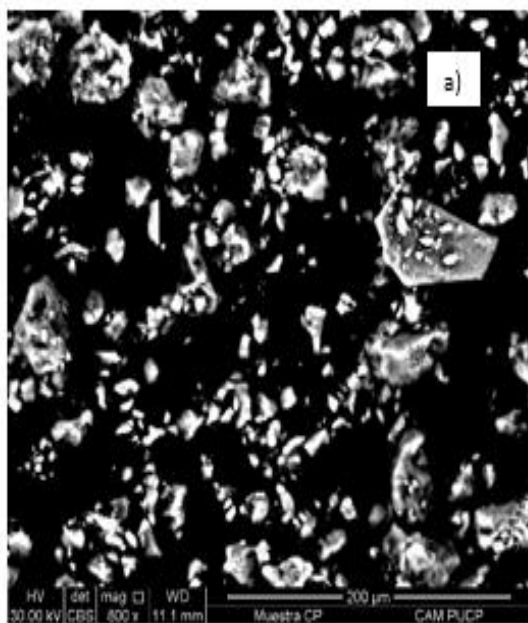


Figura 20. Micrografías SEM de la arcilla precursora a) CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: b) CP-TMA-1, c) CP-TMA-2 y d) CP-TMA-4 con aumentos de 800X.

Tabla 12. Análisis elemental de las arcillas precursora y organofílicas obtenidas por EDX

Arcilla	% Na	% Ca	% Mg	% Fe	% Al	% Si	% C	% O
CP	3.58	2.55	2.43	1.84	15.54	26.32	--	47.74
CP-HDTMA-1	--	0.97	1.19	0.92	4.42	10.75	43.66	38.09
CP-HDTMA-2	--	0.82	1.14	0.89	3.29	9.84	49.95	34.07
CP-HDTMA-4	--	0.85	1.04	0.81	2.16	8.77	53.22	33.15
CP-TMA-1	--	0.99	1.32	0.91	5.54	13.3	32.46	45.48
CP-TMA-2	--	0.97	1.17	0.72	3.89	12.32	37.57	43.36
CP-TMA-4	--	0.76	1.1	0.71	3.76	10.21	41.48	41.98

6.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DEL FOSFATO Y DEL GLIFOSATO

6.2.1. Cinética de adsorción y modelamiento

Se realizaron los ensayos cinéticos con la finalidad de determinar las constantes cinéticas y el tiempo de contacto necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio. La concentración inicial de los adsorbatos (fosfato y glifosato) fue de 10 ppm, esta concentración fue tomada en base a las referencias [13, 34, 35] sobre los vertidos de estos contaminantes a los distintos cuerpos de agua.

Los resultados de las curvas cinéticas de la adsorción del fosfato y glifosato se presentan en las figuras 21-24. De las curvas se puede observar que se alcanzó la adsorción máxima en los primeros 15 min para el fosfato logrando luego un estado de equilibrio, mientras que para el glifosato fue a los 20 min con una capacidad de adsorción comparativamente menor, esto indicaría que hay una mayor afinidad entre las arcillas organofílicas y el fosfato. En la tabla 13 se presentan los valores de la máxima capacidad de adsorción, los cuales fueron obtenidos a partir de las curvas de calibración de los adsorbatos en estudio (anexo 9.2). De la tabla 13, se observa que el más alto valor en la retención del fosfato fue de 3.12 mg/g que se obtuvo con la arcilla CP-HDTMA-4 y la mínima adsorción fue de 0.12 mg/g que se obtuvo con la arcilla CP-TMA-1 (despreciando la arcilla CP). Asimismo,

para el glifosato el máximo valor fue de 1.48 mg/ con la arcilla CP-HDTMA-4 y el valor mínimo fue de 0.06 mg/g con la arcilla CP-TMA-1. Se puede apreciar que los valores de la capacidad de adsorción del glifosato fueron menores respecto al fosfato, evidenciándose que hay una mayor interacción de los materiales adsorbentes con el fosfato. Además, de los resultados se evidencia que la cantidad adsorbida, tanto de fosfato y como de glifosato, empleando la arcilla precursora CP fue casi despreciable.

En todas las curvas cinéticas, la mayor capacidad de adsorción se obtuvo con la arcilla intercambiada con el catión amónico HDTMA respecto al catión TMA, lo cual se atribuye a una mayor interacción adsorbato-adsorbente y a la química superficial del adsorbente. Así como también, se observa que la capacidad de adsorción se incrementa cuanto mayor es la concentración del catión amónico en la arcilla (CP-HDTMA-4), lo cual también concuerda con el aumento del espacio interlaminar de estas arcillas por un mayor contenido y acomodo de los cationes HDTMA en la estructura de la arcilla.

De los resultados mostrados en la tabla 13, se evidencia que la variación de la capacidad de adsorción entre las arcillas organofílicas con una concentración de 2 y 4 veces la CEC de la arcilla, no difieren significativamente, lo cual puede deberse a la cantidad de cationes amónicos HDTMA que pueden incorporarse en el espacio interlaminar. De acuerdo a los resultados de la tabla 10, el espaciado basal de las arcillas CP-HDTMA-4 y CP-HDTMA-2 son bastante próximos.

Para el caso de las arcillas CP-TMA-4 y CP-TMA-2; los espaciados basales difieren más (tabla 10) lo que indicaría que hay mayor cantidad de cationes TMA en la arcilla CP-TMA-4; sin embargo, su baja interacción adsorbato-adsorbente no favorece la adsorción del adsorbato, resultando valores relativamente bajos comparado con los obtenidos en las arcillas organofílicas intercambiadas con el catión amónico HDTMA.

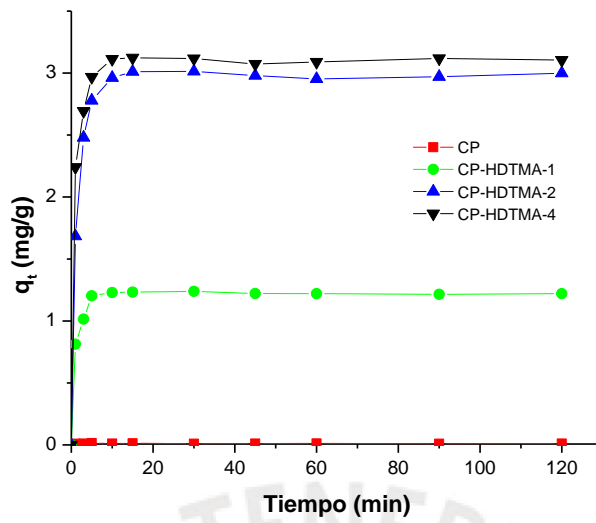


Figura 21. Curvas de cinética de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.

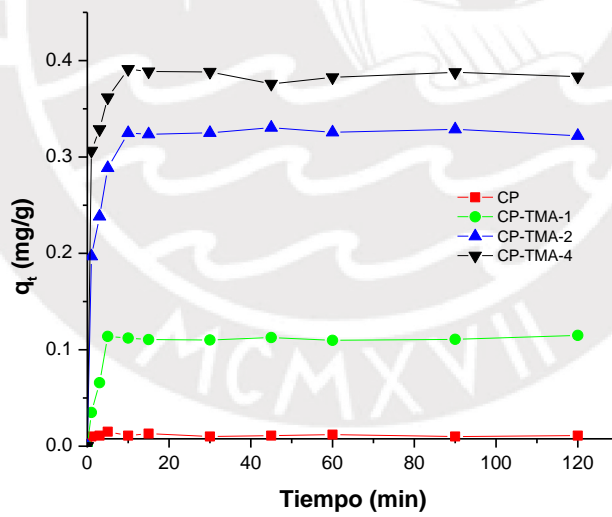


Figura 22. Curvas de cinética de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.

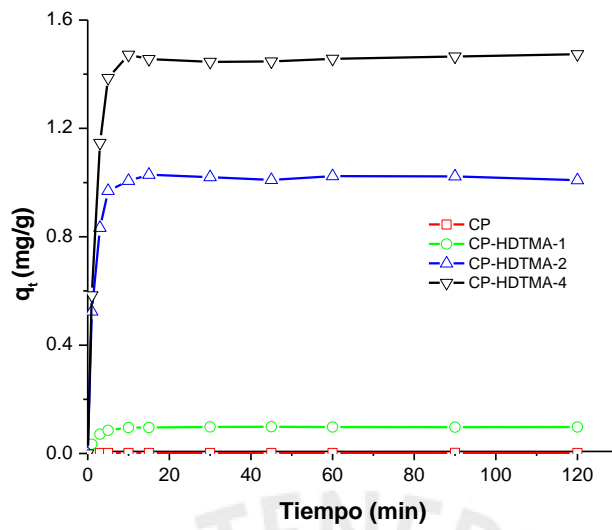


Figura 23. Curvas de cinética de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4.

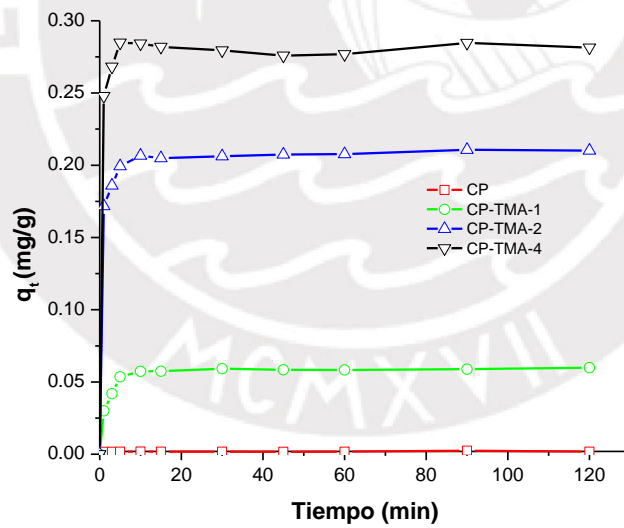


Figura 24. Curvas de cinética de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4.

Tabla 13. Capacidad máxima de adsorción del fosfato y del glifosato usando las arcillas organofílicas como adsorbentes.

Material adsorbente	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)	
	Fosfato	Glifosato
CP-HDTMA-1	1.24 ± 0.013	0.10 ± 0.023
CP-HDTMA-2	3.01 ± 0.121	1.02 ± 0.008
CP-HDTMA-4	3.12 ± 0.008	1.48 ± 0.032
CP-TMA-1	0.12 ± 0.010	0.06 ± 0.019
CP-TMA-2	0.32 ± 0.012	0.21 ± 0.002
CP-TMA-4	0.38 ± 0.104	0.28 ± 0.024

6.2.1.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos cinéticos

Los resultados experimentales obtenidos se correlacionaron con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. En las tablas 14 y 15 se presentan los parámetros cinéticos y los coeficientes de correlación (R^2) de cada modelo para la adsorción del fosfato y del glifosato. El valor de chi-cuadrado (χ^2) se obtuvo al aplicar la ecuación 13, a partir de los resultados obtenidos se pudo evaluar la precisión de los resultados con respecto a los modelos cinéticos de adsorción.

En los anexos 9.3 y 9.4, se presentan las curvas cinéticas correlacionadas con los diferentes modelos cinéticos para todas las arcillas organofílicas empleadas en la adsorción de fosfato y de glifosato, respectivamente.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{em})^2}{q_{em}} \quad (13)$$

Donde:

- q_e (mg/g) : es la capacidad de adsorción experimental
- q_{em} (mg/g): es la capacidad de adsorción aplicando el modelo

De la tabla 14 se puede observar que la adsorción del fosfato con las arcillas organofílicas presentan un mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden, donde los valores

del coeficiente de correlación (R^2) son iguales o cercanos a la unidad y los valores de chi-cuadrado (X^2) son bajos, indicando que los resultados calculados de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) del fosfato obtenidos a partir del modelo son muy cercanos a los valores experimentales obtenidos. De acuerdo con este modelo se puede establecer, que la adsorción del fosfato depende la disponibilidad de los sitios de adsorción presentes en las arcillas organofílicas. Con respecto a la correlación utilizando el modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción del fosfato, se presenta valores del coeficiente de correlación bajos, pero los valores de chi-cuadrado fueron mayores comparados con los obtenidos con el modelo de pseudo segundo orden, lo que cual indicaría que la capacidad de adsorción en el equilibrio con este modelo cinético presenta una variación significativa respecto a la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente. De otro lado, con el modelo de Elovich, los valores de coeficiente de correlación fueron también menores a la unidad y los valores de chi-cuadrado fueron relativamente bajos, lo cual podría indicar que es un modelo adecuado; sin embargo, los valores de capacidad de adsorción obtenidos con este modelo se desvían de los valores experimentales obtenidos de la capacidad de adsorción del fosfato, tal como se muestra en el anexo 9.3.

Respecto a la correlación de los modelos cinéticos para la adsorción del glifosato, se observan en los resultados de la tabla 15, que también se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden, con valores de R^2 cercanos a la unidad y valores de X^2 muy bajos. Además, los valores obtenidos de la capacidad de adsorción en el equilibrio para el glifosato empleando las arcillas organofílicas fueron cercanos a los valores experimentales, exceptuando el caso de la arcilla CP-HDTMA-4, se puede observar en la tabla 15 que el valor de la capacidad de adsorción de glifosato fue de 2.04 mg/g, este valor difiere del valor obtenido en los ensayos experimentales (1.48 mg/g), esto se ve también reflejado por presentar un bajo coeficiente de correlación (0.984) pero un alto valor de X^2 (0.221). Los modelos de pseudo primer y Elovich mostraron valores bajos de chi-cuadrado y valores altos de coeficiente de correlación para las arcillas organofílicas, pero los valores obtenidos de la capacidad de adsorción difieren medianamente con los valores obtenidos experimentalmente (Anexo 9.4).

Tabla 14. Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich para la adsorción del fosfato con arcillas organofílicas

PSEUDO PRIMER ORDEN						
Adsorbente	q_e (mg/g)	k₁(min⁻¹)	R²	χ²		
CP-HDTMA-1	0.93	5.74E-01	0.963	0.141		
CP-HDTMA-2	2.14	3.95E-01	0.974	0.592		
CP-HDTMA-4	2.20	5.31E-01	0.985	0.715		
CP-TMA-1	0.10	5.85E-01	0.898	0.113		
CP-TMA-2	0.30	5.28E-01	0.975	0.233		
CP-TMA-4	0.32	4.56E-01	0.915	0.195		
PSEUDO SEGUNDO ORDEN						
Adsorbente	q_e (mg/g)	k₂(g/mg.min)	R²	χ²		
CP-HDTMA-1	1.26	2.16E+00	0.998	0.030		
CP-HDTMA-2	3.10	1.02E+00	1.000	0.088		
CP-HDTMA-4	3.14	6.22E-01	1.000	0.036		
CP-TMA-1	0.12	8.33E+00	0.999	0.015		
CP-TMA-2	0.33	4.97E+00	0.998	0.072		
CP-TMA-4	0.39	5.67E+00	1.000	0.004		
ELOVICH						
Adsorbente	(1/b)Ln(ab) (mg/g)	1/b (mg/g)	a (mg/g)	b (g/mg)	R²	χ²
CP-HDTMA-1	0.85	0.16	1.03	1.18	0.902	0.320
CP-HDTMA-2	1.82	0.49	2.39	0.55	0.933	0.164
CP-HDTMA-4	2.11	0.34	2.67	0.43	0.948	0.527
CP-TMA-1	0.04	0.03	0.09	25.38	0.869	0.102
CP-TMA-2	0.20	0.05	0.25	5.12	0.960	0.284
CP-TMA-4	0.30	0.03	0.34	3.30	0.958	0.139

Tabla 15. Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich para la adsorción del glifosato con arcillas organofílicas

PSEUDO PRIMER ORDEN						
Adsorbente	q_e (mg/g)	k₁(min⁻¹)	R²	χ²		
CP-HDTMA-1	0.08	2.92E-02	0.967	0.214		
CP-HDTMA-2	0.71	3.79E-01	0.935	0.160		
CP-HDTMA-4	1.53	5.83E-02	0.997	0.523		
CP-TMA-1	0.04	6.29E-01	0.984	0.201		
CP-TMA-2	0.10	4.03E-01	0.902	0.164		
CP-TMA-4	0.13	3.61E-01	0.687	0.332		
PSEUDO SEGUNDO ORDEN						
Adsorbente	q_e (mg/g)	k₂(g/mg.min)	R²	χ²		
CP-HDTMA-1	0.10	7.85E+00	0.999	0.006		
CP-HDTMA-2	1.04	1.91E+00	1.000	0.045		
CP-HDTMA-4	2.04	8.28E-01	0.984	0.221		
CP-TMA-1	0.06	2.43E+01	1.000	0.002		
CP-TMA-2	0.21	2.21E+01	1.000	0.001		
CP-TMA-4	0.29	2.59E+01	1.000	0.003		
ELOVICH						
Adsorbente	(1/b)Ln(ab) (mg/g)	1/b (mg/g)	a (mg/g)	b (g/mg)	R²	χ²
CP-HDTMA-1	0.04	0.02	0.07	27.37	0.940	0.055
CP-HDTMA-2	0.58	0.19	0.80	1.71	0.906	0.458
CP-HDTMA-4	0.70	0.33	1.12	1.43	0.884	0.950
CP-TMA-1	0.03	0.01	0.04	31.94	0.933	0.021
CP-TMA-2	0.17	0.01	0.19	5.80	0.972	0.012
CP-TMA-4	0.25	0.02	0.27	3.98	0.906	0.020

6.2.2. Isotermas de adsorción y modelamiento

Las isotermas de adsorción se obtuvieron al graficar la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) versus la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e) a una temperatura constante (22°C) para los adsorbatos (fosfato y glifosato) en un rango de concentración entre 0 - 20 ppm. El procedimiento con el que se llevó a cabo la determinación de la isoterma fue descrito en el ítem 5.6.2.

Las isotermas obtenidas se presentan en las figuras 25-28, donde al comparar estas gráficas con los modelos de adsorción de acuerdo a la clasificación de Giles [70] se pudo establecer el tipo de isoterma correspondiente a cada uno de los adsorbatos en estudio.

En el caso del fosfato, inicialmente presenta una tendencia lineal y a medida que aumenta su concentración se torna cóncava con la formación de una meseta, indicando que se alcanza un equilibrio (capacidad límite de adsorción), de acuerdo a la clasificación de Giles estas isotermas son del tipo L. Para el glifosato se evidencia una adsorción rápida a bajas concentraciones y el proceso a medida que aumenta la concentración, genera también una curva cóncava, indicando una saturación progresiva, por tanto, según Giles estas isotermas se aproximarían al tipo L.

Se puede apreciar que en todas las isotermas presentadas la adsorción fue despreciable cuando se utilizó la arcilla CP, esto se explica considerando que la presencia de sus cationes de cambio (mayoritariamente Na^+) no tiene la capacidad para atraer a los adsorbatos en estudio. Luego de realizar el intercambio iónico a la arcilla precursora CP con los cationes amónicos HDTMA y TMA, se evidencia un incremento considerable en la adsorción del fosfato (figuras 25 y 26), lo cual podría deberse a una posible interacción electrostática entre el anión fosfato y el catión amónico incorporado en la arcilla CP. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que la capacidad de adsorción fue mayor cuando se emplea el catión amónico HDTMA que el TMA, esto debido a que el primero presenta una cadena hidrocarbonada larga (16 carbonos). Así mismo, un incremento en la concentración de la sal amónica también genera un aumento en la capacidad de adsorción, esto debido a que se da una mayor disponibilidad de sitios activos, lo cual también fue congruente con el incremento del espacio interlaminar de acuerdo a los resultados de DRX (tabla 10).

Para el glifosato también se evidenció un incremento en la capacidad de adsorción luego de realizar el intercambio iónico a la arcilla precursora CP con los cationes amónicos HDTMA y TMA. Al igual que en la adsorción del fosfato, se observa que la adsorción del glifosato fue mayor cuando se usó el catión amónico HDTMA respecto al TMA (figuras 27 y 28). Además, al incrementar la concentración de la sal amónica, permitió una mayor difusión del glifosato hacia los centros de adsorción de las arcillas organofílica, cabe indicar que en todos los casos los valores de la capacidad de adsorción del glifosato fueron menores que los reportados para el fosfato.

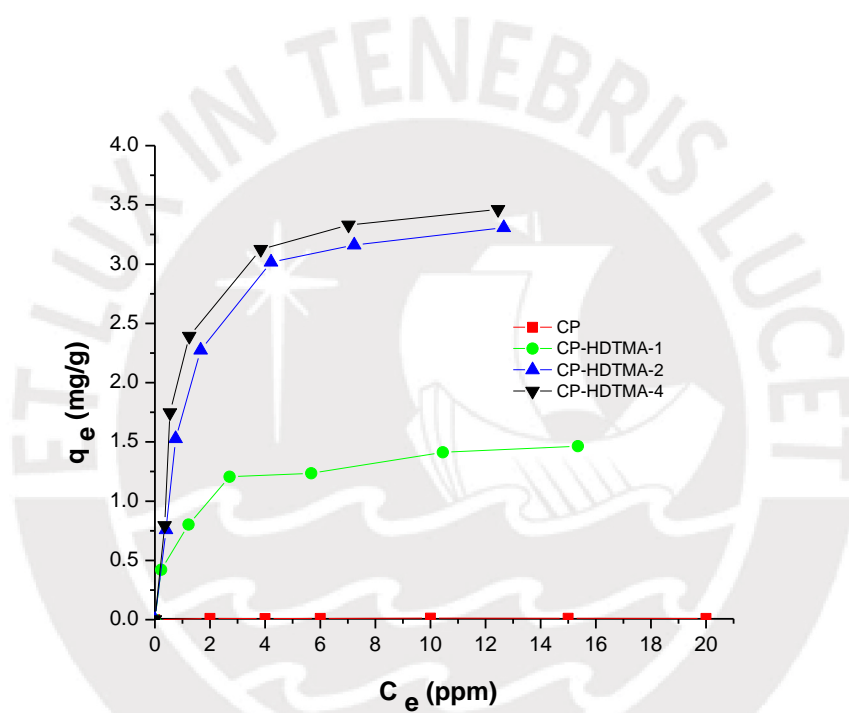


Figura 25. Isotermas de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4

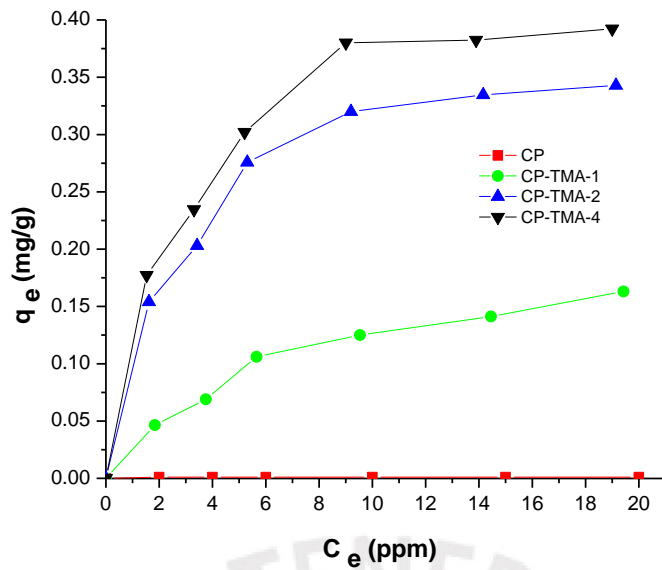


Figura 26. Isothermas de adsorción del fosfato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4

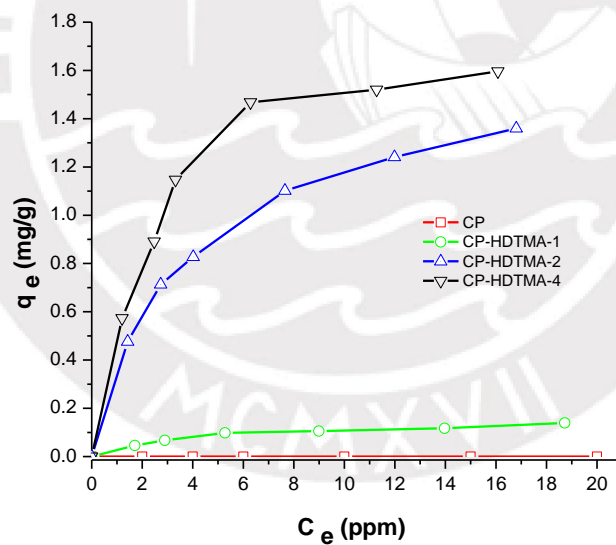


Figura 27. Isothermas de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1, CP-HDTMA-2 y CP-HDTMA-4

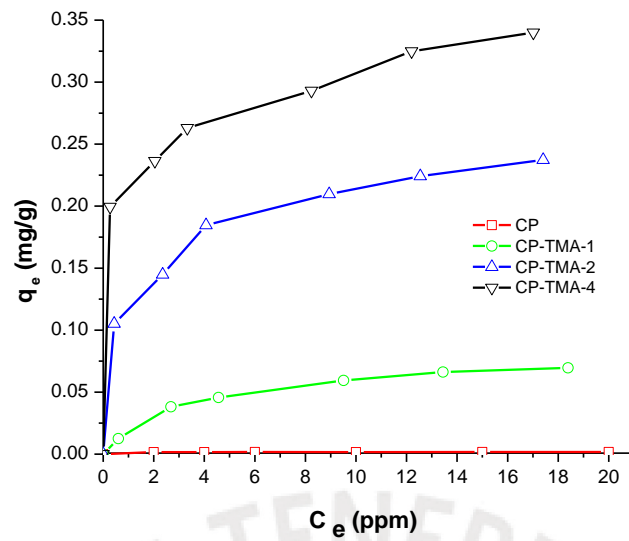


Figura 28. Isotermas de adsorción del glifosato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-TMA-1, CP-TMA-2 y CP-TMA-4

6.2.2.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos de isoterma

Los resultados obtenidos experimentalmente se correlacionaron con los modelos teóricos de las isotermas de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y Temkin, para poder establecer el posible proceso por el cual se llevó a cabo la adsorción. En las tablas 16 y 17 se presentan los parámetros de cada modelo, los coeficientes de correlación (R^2) y el valor de chi-cuadrado (χ^2) para todas las isotermas de los adsorbatos en estudio.

Tabla 16. Parámetros, coeficientes de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y Temkin para la adsorción del fosfato empleando como material adsorbente a las arcillas organofílicas

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Adsorbente	R ²	χ ²	n _F	K _F (mg/g)·(L/mg) ^{1/n}	
CP-HDTMA-1	0.9268	0.0824	1.8756	0.12	
CP-HDTMA-2	0.8915	0.1490	2.1353	1.48	
CP-HDTMA-4	0.7921	0.3087	2.8482	1.72	
CP-TMA-1	0.9568	0.0655	1.8756	0.05	
CP-TMA-2	0.9531	0.1210	2.6384	0.13	
CP-TMA-4	0.9734	0.3465	3.0047	0.16	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Adsorbente	R ²	χ ²	q _m (mg/g)	K _L (L/g)	
CP-HDTMA-1	0.9993	0.0391	0.0821	2.46E+00	
CP-HDTMA-2	0.9712	0.0648	0.6138	2.37E+00	
CP-HDTMA-4	0.9876	0.0827	0.8972	2.16E+00	
CP-TMA-1	0.9993	0.0039	0.0426	2.46E-01	
CP-TMA-2	0.9692	0.0128	0.3934	1.51E-01	
CP-TMA-4	0.9721	0.0160	0.4421	1.86E-01	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Adsorbente	R ²	χ ²	β	α (L/mg) ^β	K _{RP} (L/g)
CP-HDTMA-1	0.9981	0.0446	1.00	3.18E-01	0.03
CP-HDTMA-2	0.9924	0.0640	1.00	8.64E-01	3.13
CP-HDTMA-4	0.9972	0.1254	0.99	1.27E+00	4.58
CP-TMA-1	0.9982	0.0070	0.98	3.39E-01	0.03
CP-TMA-2	0.9933	0.0123	0.98	3.86E-01	0.15
CP-TMA-4	0.9449	0.0153	0.98	4.31E-01	0.19
ISOTERMA DE TEMKIN					
Adsorbente	R ²	χ ²	b _T	K _T (L/g)	
CP-HDTMA-1	0.9987	1.0014	42355.55	3.40E+00	
CP-HDTMA-2	0.9736	1.0448	2899.79	7.47E+00	
CP-HDTMA-4	0.9213	1.1724	3472.29	1.64E+01	
CP-TMA-1	0.9874	1.0014	39423.57	3.40E+00	
CP-TMA-2	0.9645	1.0127	27224.33	3.45E+00	
CP-TMA-4	0.9478	1.0190	26264.10	4.55E+00	

Tabla 17. Parámetros, coeficientes de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y Temkin para la adsorción del glifosato empleando como material adsorbente a las arcillas organofílicas.

ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Adsorbente	R ²	χ ²	n _F	K _F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	
CP-HDTMA-1	0.8568	0.0824	1.8756	0.02	
CP-HDTMA-2	0.9111	0.0887	2.2363	0.43	
CP-HDTMA-4	0.8913	0.1279	2.5963	0.62	
CP-TMA-1	0.8568	0.0824	1.8756	0.02	
CP-TMA-2	0.8818	0.1069	4.3274	0.13	
CP-TMA-4	0.8658	0.3465	7.6632	0.23	
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Adsorbente	R ²	χ ²	q _m (mg/g)	K _L (L/g)	
CP-HDTMA-1	0.9993	0.0039	0.0821	2.46E-02	
CP-HDTMA-2	0.9978	0.0019	1.5412	4.82E-01	
CP-HDTMA-4	0.9983	0.0188	2.0284	6.74E-01	
CP-TMA-1	0.9993	0.0039	0.0821	2.46E-02	
CP-TMA-2	0.9957	0.0507	0.2042	4.80E-01	
CP-TMA-4	0.9961	0.0643	0.2962	2.13E+00	
ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON					
Adsorbente	R ²	χ ²	β	α (L/mg) ^β	K _{RP} (L/g)
CP-HDTMA-1	0.9979	0.5041	0.99	3.09E-01	0.02
CP-HDTMA-2	0.9990	0.1247	0.96	3.28E-01	0.49
CP-HDTMA-4	0.9933	0.3358	0.95	5.60E-01	0.91
CP-TMA-1	0.9982	0.0728	0.96	3.39E-01	0.03
CP-TMA-2	0.9950	0.2473	0.98	1.06E+00	0.24
CP-TMA-4	0.9945	0.9765	0.98	1.16E+00	0.40
ISOTERMA DE TEMKIN					
Adsorbente	R ²	χ ²	b _T	K _T (L/g)	
CP-HDTMA-1	0.9876	0.0114	80375.54	1.37E+00	
CP-HDTMA-2	0.9075	0.021	67033.58	2.57E+00	
CP-HDTMA-4	0.8896	0.0301	6051.50	4.15E+00	
CP-TMA-1	0.8487	0.0195	72355.55	6.15E+00	
CP-TMA-2	0.7677	0.0138	67435.74	3.57E+01	
CP-TMA-4	0.7357	0.0147	61499.31	8.60E+01	

De acuerdo a los resultados obtenidos de la tabla 16, para la adsorción del fosfato, se observa que el modelo que presenta un mejor ajuste fue el modelo de Langmuir, donde sus valores de coeficiente de correlación fueron mayores a 0.9692, además de presentar valores bajos de chi-cuadrado (<0.0827), lo que podría indicar que la adsorción del fosfato se lleva a cabo en los sitios activos energéticamente homogéneos en las arcillas organofílicas. Con respecto al modelo de Freundlich, las isothermas a pesar de presentar valores bajos de X^2 , los valores del coeficiente de correlación fueron medianamente altos. Por lo que presenta mayor desviación con los resultados experimentales. El modelo de Redlich-Peterson presentó valores altos de coeficiente de correlación, lo que podría sugerir que fue una buena aproximación, pero sus valores de chi-cuadrado fueron más elevados comparados con el modelo de Langmuir. Sin embargo, los valores de β se aproximan a la unidad, lo que da a entender que el modelo se aproxima a la isoterma de Langmuir, y está en concordancia con los resultados obtenidos en este estudio. En el modelo de Temkin los valores de chi-cuadrado fueron muy elevados en todos los casos, no presenta buena aproximación para poder predecir el mecanismo que se da entre las arcillas organofílicas y el fosfato. Del análisis realizado, se puede establecer que el mejor ajuste para la adsorción del fosfato se da con el modelo de Langmuir, lo que indicaría que la adsorción del mismo, se estaría dando en sitios activos energéticamente homogéneos.

Para el caso de glifosato, la correlación de los resultados experimentales con los modelos teóricos de las isothermas (tabla 17), mostraron también un buen ajuste lineal con el modelo de Langmuir, donde $R^2 > 0.9957$ y $X^2 < 0.0643$. Esto indicaría que la adsorción del glifosato ocurre en sitios energéticamente homogéneos en las arcillas modificadas. Con respecto al modelo de Freundlich, se observó que los valores $1/n_F$ fueron menores a uno; sin embargo, los valores del coeficiente de correlación se desviaron bastante de la unidad y los valores de chi-cuadrado se incrementaron en lugar de reducirse. El modelo de Redlich-Peterson presentó valores de coeficiente de correlación cercanos a la unidad. Además los valores de β fueron próximos a uno, lo cual podría sugerir que el modelo más próximo es el de Langmuir, lo que estaría en concordancia con lo observado anteriormente. En cuanto al modelo de Temkin, los valores de coeficiente de correlación fueron lejanos a la unidad, lo cual indicaría que no

presenta buena correlación para ajustarse al proceso de adsorción empleando las arcillas organofílicas.

6.2.3. Efecto del pH de la solución en el proceso de adsorción

Se realizaron los ensayos de adsorción de los adsorbatos a distintos valores de pH (2, 5, 7, 10 y 12) con la finalidad de evaluar cómo se ve influenciada la adsorción empleando las arcillas organofílicas como materiales adsorbentes. La concentración inicial de los adsorbatos fue de 10 ppm y se trabajó a las condiciones de equilibrio manteniéndose estas constantes. Para regular el valor de pH se empleó las soluciones de NaOH (0.1 M) y HCl (0.1 M).

La presencia de diferentes especies en una solución depende de la acidez (capacidad para desprotonarse) de los compuestos y del pH del medio, los cuales pueden influir en la capacidad de adsorción. Para el caso del fosfato, sus átomos pueden ser protonados o desprotonados en la superficie de los materiales adsorbente, el cual va a depender del pKa que presente [84]. De acuerdo con lo publicado por CHROM Academy, los valores de pKa que presentan las especies de fosfato son: 2.16, 7.21 y 12.32 [85] como se muestra en la figura 29, respectivamente.

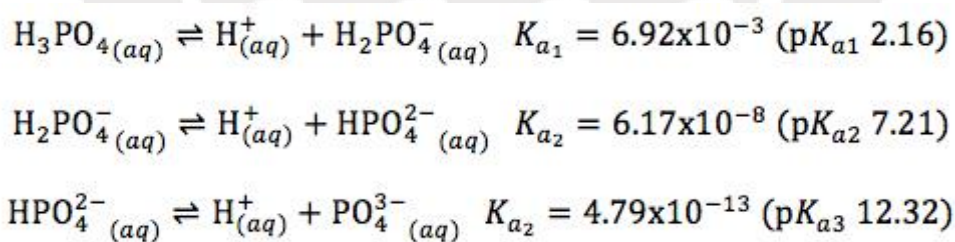


Figura 29. Reacciones ácido-base del fosfato a distintos pKa [85].

En la figura 29 se observa que para valores de pH por debajo del $\text{p}K_{a_1} = 2.16$, la forma predominante es el ácido fosfórico. Además, de la figura 29 se observa que al aumentar el pH coexisten las formas del dihidrogenofosfato e hidrogenosfosfato para el $\text{p}K_{a_2} = 7.21$. Mientras que para valores de pH básico por encima del $\text{p}K_{a_3} = 12.32$ se da un equilibrio entre las formas de hidrogenofosfato y el ion fosfato (PO_4^{3-}) [85].

Asimismo, el glifosato se encuentra principalmente en forma iónica en solución, la cual está cargada negativamente en casi toda la escala de pH. El glifosato es una molécula que tiene propiedades anfóteras, ya que tiene grupos ácidos y básicos, y presenta 4 valores de pKa, los cuales son 0.8, 2.2, 5.5 y 10.1 [86] (figura 30). Cuando el valor de pH está por debajo del valor de $pK_{a2} = 2.2$, se produce la ionización del grupo amino; mientras que para valores de pH por encima del pK_{a2} se produce el desprendimiento de un hidrógeno de la fracción del ácido fosfónico. Para valores de pH mayores al valor de $pK_{a3} = 5.5$ se produce la desprotonación del grupo carboxílico del glifosato, y para un pH básico mayor al valor de $pK_{a4} = 10.1$, se logra alcanzar una ionización de los tres hidrogeniones de los grupos ácidos del glifosato. En base a todo lo expuesto se puede establecer que la adsorción del glifosato, empleando las arcillas organofílicas como materiales adsorbentes, también se ve afectada por el pH.

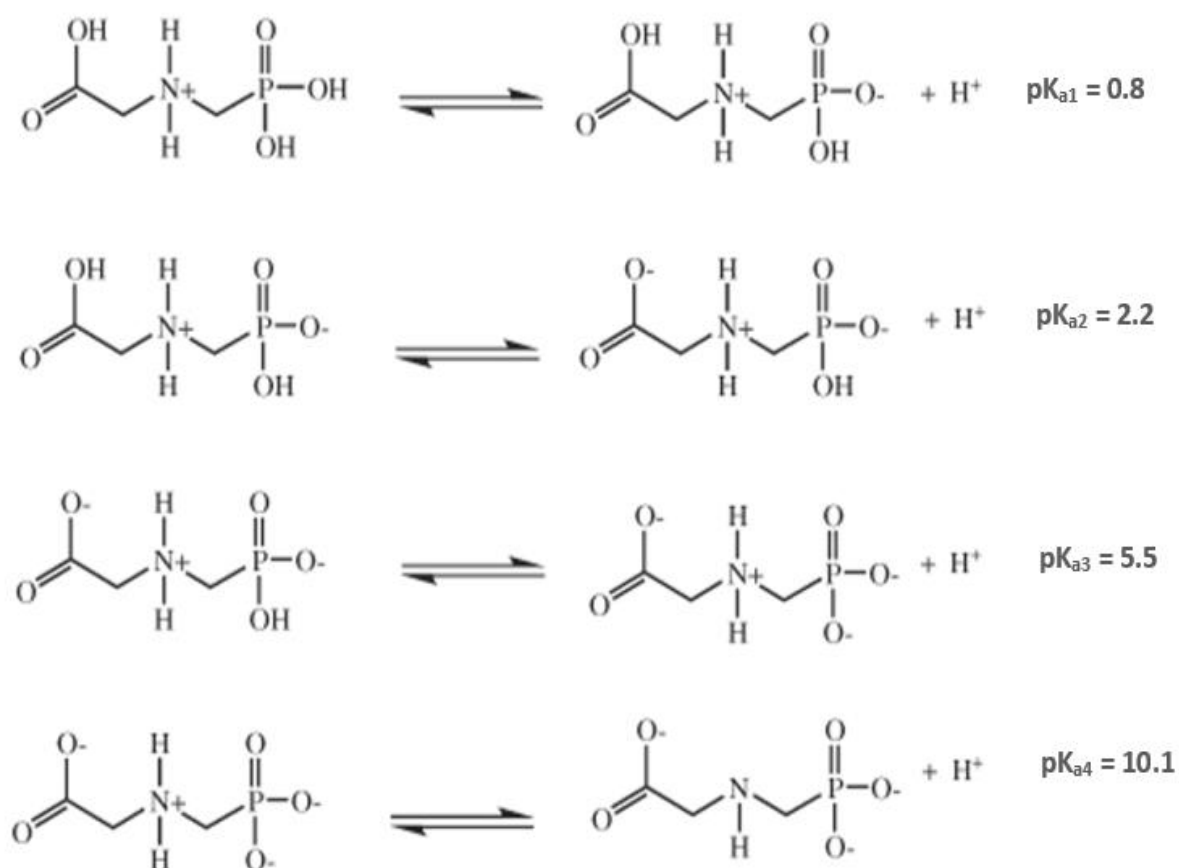


Figura 30. Reacción de equilibrio del glifosato [86]

El pKa se puede emplear para cuantificar y determinar la fracción de las especies protonadas o desprotonadas a distintos valores de pH. La fracción del ion desprotonado (ϕ_{ion}) presente en la solución se puede calcular mediante la ecuación 14.

$$\phi_{ion} = \frac{1}{(1 + 10^{(pKa-pH)})} \quad (14)$$

En la figura 31, se observa que la máxima capacidad de adsorción de las especies del fosfato se logró empleando la arcilla CP-HDMA-4 a pH ácido (pH=2). Esto podría relacionarse debido a que los materiales adsorbentes presentan una carga neta positiva sobre su superficie a valores de pH bajos, lo cual favorece a la atracción electrostática entre la especie predominante de $H_2PO_4^-$ y las arcillas modificadas. De lo contrario, si el pH aumenta, la superficie de los materiales adsorbentes se carga negativamente, lo que podría generar una competencia entre el fosfato y OH^- por los sitios activos, y esto estaría afectando la capacidad de adsorción (figura 31).

En la figura 32, se observa que la capacidad de adsorción para el glifosato fue mayor a medida que se incrementó el pH en todas las arcillas organofílicas, encontrándose que la máxima capacidad de adsorción se logró empleando la arcilla CP-HDTMA-4. Además de la figura 30, se puede visualizar que para el valor de pKa = 10.1, el glifosato se encuentra desprotonado y presenta una densidad de carga negativa. Asimismo, para valores menores del $pH_{PZC} = 8.738$ correspondiente a CP-HDTMA-4, la superficie de la arcilla se encuentra cargada positivamente, permitiendo una atracción electrostática entre la especie desprotonada del glifosato. Sin embargo, para valores mayores al pH_{PZC} (8.738), la superficie de la arcilla está cargada negativamente, lo que podría estar generando una repulsión entre las cargas de la especie desprotonada del glifosato y la superficie de CP-HDTMA-4. No obstante, de la figura 32 se observa un aumento de la capacidad de adsorción del glifosato a pH básico (mayor al pH_{PZC}), lo que podría atribuirse a una posible adsorción entre la superficie de la arcilla (con carga negativa) y el grupo NH_2^+ del glifosato, que puede ser mayor a la repulsión electrostática que se presenta entre la superficie de la arcilla con el grupo del ácido fosfónico [87].

En todos los casos, se observa que la capacidad de adsorción de los adsorbatos en el equilibrio aumenta a medida que presentan una mayor concentración de la sal amónica en la arcilla.

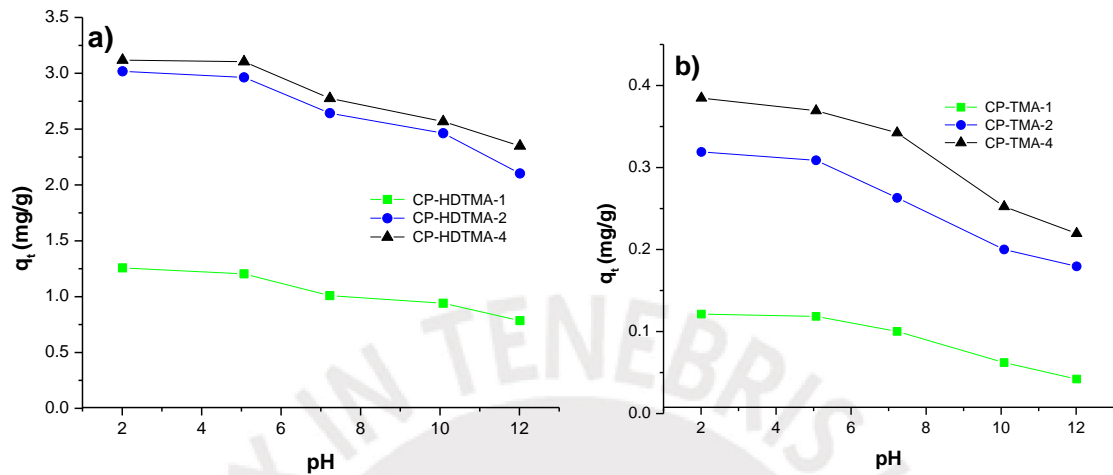


Figura 31. Efecto del pH en la adsorción del fosfato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a las condiciones de equilibrio.

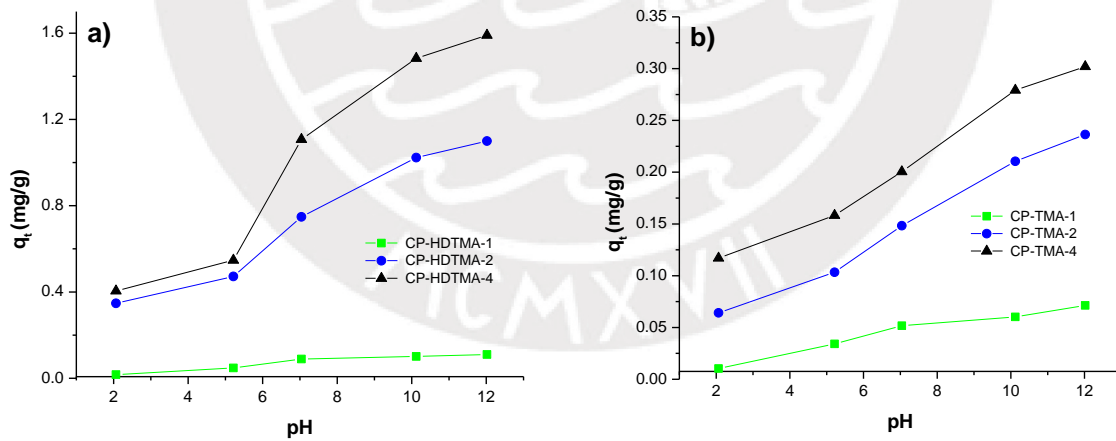


Figura 32. Efecto del pH en la adsorción del glifosato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a las condiciones de equilibrio.

6.2.4 Efecto de la cantidad de sal amónica en el proceso de adsorción

La cantidad de sal amónica añadida en las arcilla organofílicas afecta la capacidad de adsorción del fosfato y del glifosato. Para evaluar este efecto se siguió la metodología descrita en el ítem 5.6.4, manteniéndose constante el tiempo (tiempo de equilibrio) y la concentración inicial de los adsorbatos (10 ppm).

En las figuras 33 y 34, se puede observar que todas las arcillas organofílicas con una concentración de 4 veces el CEC de la arcilla (más cantidad de sal amónica) presentan mayores porcentajes de adsorción lo cual es congruente con los resultados de DRX, donde se evidencia una mayor cantidad de cationes amónico en el espacio interlaminar, lo que sugiere un mayor número de sitios activos disponibles para la adsorción.

En el caso del fosfato (figura 33a), se puede observar que no hay una diferencia apreciable entre los porcentajes de adsorción de las arcillas organofílicas CP-HDTMA con concentraciones de 2 y 4 veces la CEC de la arcilla, lo cual podría indicar que se está llegando a una posible saturación. A diferencia del catión amónico CP-HDTMA-1 donde el porcentaje de adsorción es mucho menor. Por otro lado, se observa para las arcillas CP-TMA (figura 33b) que estas arcillas modificadas presentan valores mucho menores en el porcentaje de adsorción respecto a las arcillas CP-HDTMA. Tampoco se observa una diferencia apreciable en el porcentaje de adsorción de las arcillas CP-TMA-2 y CP-TMA-4.

Con respecto al glifosato (figura 34), se presenta un comportamiento similar en la adsorción tanto para la serie CP-HDTMA como para la serie CP-TMA. En este caso, la arcilla intercambiada con el catión HDTMA con una concentración de sal amónica de 4 veces la CEC de la arcilla, presentó un porcentaje de adsorción de 47.97 % (figura 34a) mientras que para la arcilla CP-HDTMA-2 se obtuvo 35.90%, esta variación de porcentaje (12.07 %) es considerablemente mayor comparado con el obtenido para las arcillas CP-TMA-4 y CP-TMA-2 (2.1 %), lo cual podría indicar una posible saturación en la arcilla CP-TMA-4 (figura 34b).

Los resultados obtenidos con las arcillas CP-HDTMA evidencian que el incremento del porcentaje de adsorción se relaciona de manera directa con el contenido de catión

amónico, asimismo la presencia del catión HDTMA en la arcilla aumenta significativamente la adsorción de los dos adsorbatos en estudio en comparación con el catión amónico TMA.

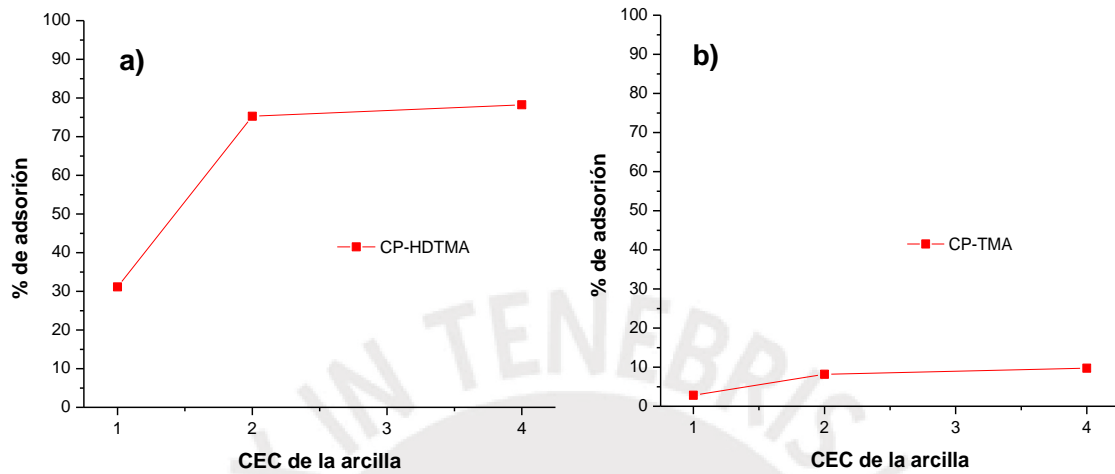


Figura 33. Porcentaje de adsorción del fosfato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a diferentes concentraciones de la sal amónica (1, 2 y 4).

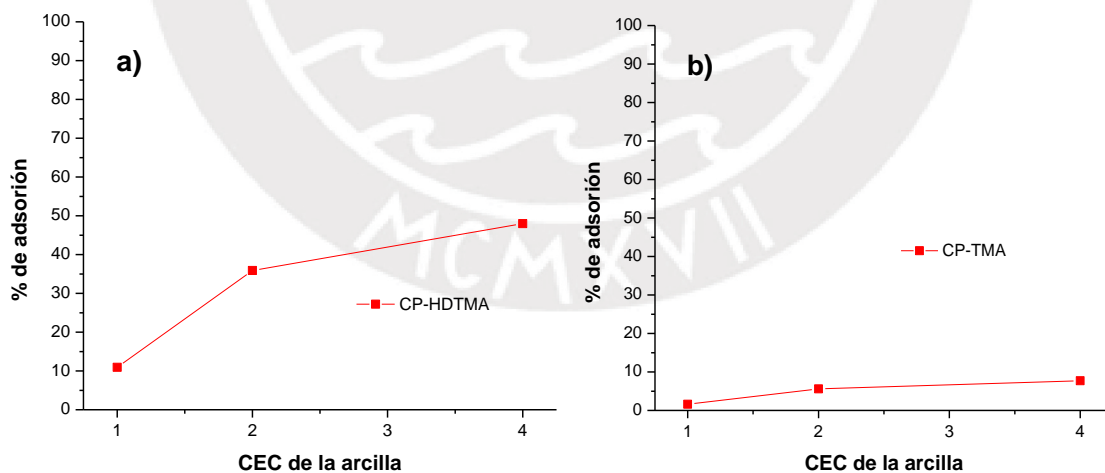


Figura 34. Porcentaje de adsorción del glifosato empleando las arcillas organofílicas: a) serie CP-HDTMA y b) serie CP-TMA a diferentes concentraciones de la sal amónica (1, 2 y 4).

7. CONCLUSIONES

- Se prepararon las arcillas organofílicas por sustitución de los cationes de cambio, presentes en la arcilla precursora (CP), por cationes amónicos cuaternarios (HDTMA y TMA) a diferentes concentraciones de la sal amónica (1, 2 y 4 veces la CEC de la arcilla).
- El análisis de punto de carga cero indicó que la arcilla precursora CP es una arcilla básica ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 10.34$). Luego de la intercalación de los iones de esta arcilla con los cationes amónicos cuaternarios (HDTMA y TMA) hubo una disminución del pH_{pzc} en las arcillas organofílicas. Esta tendencia también se observó al realizar los análisis de acidez y de basicidad, lo cual afectó favorablemente a los procesos de adsorción.
- El análisis DRX indicó un incremento en el espaciado basal (d_{001}) de las arcillas organofílicas respecto a la arcilla precursora CP, lo cual se debe a la incorporación de los cationes amónicos cuaternarios en el espaciado interlaminar, siendo mayor el espaciado cuando se intercaló el catión HDTMA en relación al espaciado obtenido con el catión TMA. El máximo valor d_{001} se obtuvo para la arcilla organofílica CP-HDTMA-4 siendo este valor de 21.02 Å.
- De los análisis de FTIR, se obtuvieron los espectros de las arcillas organofílicas en los cuales se observó un pico de mediana intensidad en el rango $1470\text{-}1489\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración del enlace C-N, perteneciente al grupo amino, lo cual evidenció la intercalación de los cationes amónicos HDTMA y TMA en la arcilla precursora CP. Esta señal fue más intensa en las arcillas organofílicas intercaladas con el catión HDTMA.
- Del análisis textural, se evidenció la reducción del área superficial de las arcillas organofílicas respecto a la arcilla precursora CP. Esto fue más notorio para el caso del catión amónico HDTMA respecto al TMA. Asimismo, esta disminución del área superficial fue proporcional al incremento de la concentración de las sales amónicas.

- En el análisis morfológico se pudo visualizar una aglomeración de láminas irregulares tanto para la arcilla precursora CP como en las arcillas organofílicas. Estas últimas presentaron una mayor aglomeración con ciertas fragmentaciones, lo cual se atribuyó a la intercalación con el catión amónico (HDTMA y TMA) dentro de la estructura de la arcilla. Por otro lado, del análisis elemental por EDX, se observó un incremento en el porcentaje de carbono en todas las arcillas organofílicas, y este incremento fue más alto en los materiales que contenían una concentración de sal amónica de cuatro veces la CEC de la arcilla.
- Los ensayos cinéticos indicaron que la adsorción del fosfato y del glifosato fue relativamente rápida, logrando alcanzarse el equilibrio a los 15 min para el fosfato y a los 20 min para el glifosato. El orden observado en la capacidad de adsorción (q_t) para el fosfato fue:
 CP-HDTMA-4 > CP-HDTMA-2 > CP-HDTMA-1 > CP-TMA-4 > CP-TMA-2 > CP-TMA-1.
 En forma similar para el caso del glifosato se observó el siguiente resultado:
 CP-HDTMA-4 > CP-HDTMA-2 > CP-TMA-4 > CP-TMA-2 > CP-HDTMA-1 > CP-TMA-1.
- De los resultados cinéticos se obtuvo que la capacidad de adsorción del fosfato y glifosato empleando la arcilla precursora CP fue despreciable. Además, se evidenció que el incremento de la concentración del catión amónico HDTMA favorece el proceso de adsorción de ambos adsorbatos, con respecto al catión amónico TMA.
- Los resultados cinéticos experimentales de la retención del fosfato y glifosato se correlacionaron mejor con el modelo de pseudo segundo orden, indicando que el proceso de adsorción depende principalmente de los sitios disponibles en las arcillas organofílicas.
- Para el fosfato las isotermas de adsorción mostraron una forma cóncava con tendencia a la formación de una meseta de equilibrio, lo cual indicó que se llegó a una estabilización en su capacidad de adsorción. Por el contrario, para el caso del glifosato las isotermas fueron también cóncavas pero con una tendencia ascendente, lo que indicaría una saturación progresiva a medida que se incrementó

la concentración de equilibrio (C_e), en ambos casos las isothermas fueron del tipo L según la clasificación de Giles.

- La correlación de los resultados experimentales con los modelos de isothermas evidenció que la adsorción del fosfato y del glifosato, sus comportamientos se ajustaron a la isoterma de Langmuir, con un valor de coeficiente de correlación cercano a la unidad y un bajo valor de chi-cuadrado, lo cual indicaría que la adsorción de los adsorbatos se produjeron en los sitios activos energéticamente homogéneos de las arcillas organofílicas.
- El pH en la solución tuvo un efecto importante en la capacidad de adsorción del fosfato y del glifosato, el cual depende de su valor de pK_a , es decir, la protonación o desprotonación de dichos adsorbatos. Se encontró que los valores máximos de adsorción para el fosfato se dio en su forma de dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$) y el glifosato, se dio a $pH=2$ y $pH=12$, respectivamente.
- El efecto de la concentración de la sal amónica también, fue un factor determinante en los procesos de adsorción, ya que a una mayor concentración de esta sal (4 veces CEC de la arcilla) se incrementó los porcentajes de adsorción tanto del fosfato como del glifosato. Este efecto se vio más favorecido al utilizar el catión amónico HDTMA respecto al catión TMA.
- Adicionalmente, se observó que la adsorción del fosfato fue mayor respecto al glifosato. Esto se debió a la presencia de grupos sustractores (grupo carboxílico y amino) en el glifosato, que produjo una disminución de la densidad electrónica en los oxígenos unidos al fósforo, ocasionando que la interacción glifosato-HDTMA sea menor en comparación a la observada en el sistema fosfato-HDTMA, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el proceso de adsorción.
- En general, se pudo observar que tanto el tipo de sal amónica como la concentración de la misma influyeron significativamente en los procesos de adsorción del fosfato y del glifosato. En el primer caso estaría asociado con la estructura de catión amónico,

el HDTMA presenta una mayor longitud carbonada (16 grupos metilo) lo que representa una mayor zona apolar que al parecer favoreció la retención de los adsorbatos en estudio, a diferencia del catión amónico TMA, que sólo presenta cuatro grupos metilos en su estructura. Asimismo, una mayor concentración de la sal amónica permitió incrementar el número de sitios activos en el material adsorbente lo que favoreció el proceso de adsorción.



8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kang, W.; Zhongbing, L.; Renduo, Z. Impact of phosphate mining and separation of mined materials on the hydrology and water environment of the Huangbai River basin, China, *Science of The Total Environment*, **543** (2016), 347-356.
- [2] Gamero, M. Informe de monitoreo de la calidad de las aguas superficiales en el Perú. Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología, Dirección General de Hidrología y Recursos Hídricos. Fecha de consulta: 24/04/17. Disponible en: http://www.senamhi.gob.pe/main_down.php?ub=est&id=hidro_monCalAgua_rimac
Chillon
- [3] Shakhawat, C.; Jafar, M.; Al-Attas, O.; Husain, T. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications and future needs in developing countries, *Science of the Total Environment*, **569–570**(2016), 476-488.
- [4] Chung, B. Control de los Contaminantes Químicos en el Perú. *Rev. Perú Med. Exp. Salud Publica*, **25(4)** (2008), 413-418.
- [5] Baird, C.; Cann, M. *Química ambiental*, Ed. Reverte, España, **2** (2001), 491-499.
- [6] Ministerio de Salud del Perú. GESTA AGUA Grupo de Estudio Técnico Ambiental. Fecha de consulta: 28/04/16. Disponible en: http://www.digesa.minsa.gob.pe/DEPA/informes_tecnicos/GRUPO%20DE%20USO%201.pdf
- [7] Ministerio del Ambiente. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para aguas. D.S. N° 002-2008-MINA Lima: MINAM. Fecha de consulta: 30/04/16. Disponible en: http://www.ana.gob.pe/media/664662/ds_002_2008_minam.pdf.
- [8] Ramírez, J. A.; Lacasaña, M. Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch. Prev. Riesgos Labor*, **4(2)** (2001), 67-75.
- [9] Onyonka, E. Compound Specific Isotopic Analysis to Investigate Sources and Degradation of Glyphosate. Tesis para optar el grado de Doctor. Eberhard Karls Universität Tübingen, 2015.
- [10] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. NTP 143: Pesticidas: clasificación y riesgos principales. Fecha de consulta: 23/04/17. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/101a200/ntp_143.pdf
- [11] Salazar, N.; Aldana, M. Herbicida glifosato: usos, toxicidad y regulación, *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*, **2** (2011), 23-28
- [12] Organización Mundial de la Salud (OMS), Glyphosate and AMPA in drinking-water. Documento de referencia para la elaboración de las Guías de la OMS para la calidad del agua potable, Fecha de consulta: 30/04/16. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_12.pdf.

- [13] Valverde, M, Un nuevo reto para el comercio exterior peruano: las medidas sanitarias y fitosanitarias. Universidad Peruana de Ciencias - Ministerio de Comercio Exterior y Turismo del Perú. Fecha de consulta: 02/05/17. Disponible en: <http://repositorioacademico.upc.edu.pe/upc/bitstream/10757/558831/1/393-1683-2-PB.pdf>
- [14] Corrêa, C. Estudio de la cristalización y recuperación de hidroxiapatita en un reactor de tanque agitado, Trabajo de investigación para estudiantes de intercambio de la Universidad Politècnica de Catalunya, 2013.
- [15] Suárez, J.; Jácome, A. Eliminación de fósforo en los procesos de depuración de aguas residuales. Tesis para optar el grado de Master en Ingeniería del Agua, Universidade da Coruña, 2007.
- [16] Illana, M. Estudio de la adsorción de fosfatos en aguas de depuradora mediante intercambiadores iónicos. Tesis para el grado de Ingeniero Químico. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona, 2014.
- [17] Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del gobierno de España. Degradación e inactividad de plaguicidas. Fecha de consulta: 29/05/17. Disponible: http://aguas.igme.es/igme/publica/libro28/pdf/lib28/3_degra.pdf
- [18] Gonzales, M. La Guía de Química. Fecha de consulta: 30/05/17. Disponible en: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/adsorcion>
- [19] Pernyeszi, T.; Kasteel, R.; Witthuhn, B.; Klahre, P.; Vereecken, H.; Klumpp, E. Organoclays for soil remediation: Adsorption of 2,4-dichlorophenol on organoclay/aquifer material mixtures studied under static and flow conditions. E. Applied Clay Science, **32** (2006), 179- 189.
- [20] Montoya, M. Bentonitas. Recursos Minerales de España. Textos Universitarios (C.S.I.C.), **15** (1990), 45-69.
- [21] Reyes, F. Secretaria de agricultura, ganadería, desarrollo rural pesca y alimentación, Uso de fertilizantes. Fecha de consulta: 22/06/17. Disponible en: <ftp://ftp.sagarpa.gob.mx/SubsecretariaAgricultura/VERACRUZ/JALTIPAN/ACAYUCAN/1104291304-PEDRO%20HERNANDEZ%20REYES.pdf>
- [22] Asociación Internacional de la industria de los fertilizantes. World fertilizer use manual, Paris (1992), 632. Fecha de consulta: 10/07/18. Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-x4781s.pdf>
- [23] Química–URJC. Fertilizantes – Fosfatos. Fecha de consulta: 12/06/17. Disponible en: <https://quimica-urjc-biologia.wikispaces.com/Fertilizantes-Fosfatos>
- [24] Rangel, G.; Garay, T.; Arellano, R. El ATP como transmisor químico extracelular. Rev. Mex. Neuroci, **8**(3) (2007), 276-285.

- [25] Rossini, M. Fertilizantes PASA. Fecha de consulta 12/06/17. Disponible en: <http://www.marcelorossini.com.ar/agro-centros/productos-fertilizantes-fosfatados.php>
- [26] Correll, D. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality*, **27** (1998), 261-266.
- [27] Schindler, D.; Carpenter, S.; Chapra, S.; Hecky, R. Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. *Environ. Sci. Technol.*, **50** (17) (2016), 8923–8929
- [28] Mendiguchía, C. Utilización de ultratrazas de metales pesados como trazadores de los efectos antropogénicos producidos en ecosistemas acuáticos. Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Cádiz, 2005.
- [29] Yanga, L.; Yanhui, Z.; Honghua, Z. Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode Mengjuan. *Ecological Engineering*, **71** (2014), 223–233.
- [30] Jin, X.; Wang, S.; Pang, Y.; Zhao, H.; Zhou, X. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. *Colloids Surf*, **254** (2005), 241–248.
- [31] Ru, C.; Xin, W.; Xionghui, J.; Bo, P.; Changyin, T.; Xi, H. Phosphate reclaim from simulated and real eutrophic water by magnetic biochar derived from water hyacinth, *Journal of Environmental Management*, **187** (2017), 212-219.
- [32] Ascott, M.; Goody, D.; Lapworth, D.; Lapworth, M. Estimating the leakage contribution of phosphate dosed drinking water to environmental phosphorus pollution at the national-scale, *Science of The Total Environment*, **572** (2016), 1534-1542.
- [33] White, J.; Hammond, P. The sources of phosphorus in the waters of Great Britain, *J. Environ. Qual.*, **38** (2009), 13–26.
- [34] Teves, B. Estudio fisicoquímico de la calidad del agua del río Caca, Región Lima. Tesis para optar el grado de Magister en Química. Pontificia Universidad Católica del Perú, 2016.
- [35] Comisión Nacional para el desarrollo y vida sin drogas – DEVIDA, Estudio de la calidad del agua en el valle del río Apurímac, Fecha de consulta: 03/03/17. Disponible en: <http://www.devida.gob.pe/wp-content/uploads/2014/10/Estudio-del-AGUA-en-le-VRAE-Folleto-DEVIDA-1.pdf>
- [36] Mohamed, B.; Alaa, A. M. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$. *Applied Clay Science*, **140** (2017), 157–164.
- [37] Zamparas, M.; Gianni, A.; Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Zacharias, I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*, **62–63** (2012), 101–106.

- [38] Liang, Y.; Yuan, X.; Hai-qin, Y.; Xiao, X.; Qin, W.; Bin, D. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials*, **179** (2010), 244–250.
- [39] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Roma: FAO. Fecha de consulta: 22/05/17. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/005/y4544e/y4544e00.htm>
- [40] Sánchez, M.J.; Sánchez, M. Los plaguicidas: adsorción y evolución en el suelo. Fecha de consulta: 29/06/17. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/12919/1/plaguicidas.pdf>
- [41] Ministerio de trabajo y asuntos sociales en España; Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo. NTP 143: Pesticidas: clasificación y riesgos principales.
- [42] Waiman, C.; Marcelo, J.; Hongfeng, Ch.; Wenfeng, T.; Marcelo, J.; Zanini P. The simultaneous presence of glyphosate and phosphate at the goethite surface as seen by XPS, ATR-FTIR and competitive adsorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **498** (2016), 121–127.
- [43] Waiman, C.; Marcelo J.; Regazzoni, A.; Zanini, P. A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. *Journal of Colloid and Interface Science*, **394** (2013), 485–489.
- [44] Duke, S.; Lydon, J.; Koskinen, W.; Moorman, T.; Chaney, R.; Hammerschmidt, R. Glyphosate effects on plant mineral nutrition, crop rhizosphere microbiota, and plant disease in glyphosate-resistant crops. *J. Agric. Food Chem.*, **60** (42) (2012), 10375–10397
- [45] Documento plan de manejo ambiental erradicación de cultivos ilícitos. Identificación del Herbicida Glifosato Propiedades y Toxicidad, **2000**.
- [46] Piccolo A; Celano, G.; Arienzo, M.; Mirabella, A.; J. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *Environ. Sci. Health*, **29** (1994), 1105- 1110.
- [47] Morillo, E.; Undabeytia, T.; Maqueda, C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environ. Sci. Technol.*, **31** (12) (1997), 3588–3592.
- [48] Prata, F.; Cardinali, V.; Lavorenti, A.; Tornisiello, V.; Regitano, J. Glyphosate sorption and desorption in Soils with distinct phosphorus levels. *Scientia Agricola*, **60** (2003), 175 – 180.
- [49] The Great Plains Laboratory, Inc. Fecha de consulta: 28/05/17. Disponible en: www.greatplainslaboratory.com/eng/glyphosate.asp
- [50] Ministerio de Salud de Argentina, Comisión Nacional de Investigación sobre agroquímicos Decreto 21/2009 Consejo Científico Interdisciplinario (CONICET). Evaluación de la Información Científica vinculada al glifosato en su incidencia sobre la

salud humana y el ambiente, Argentina, 2009. Fecha de consulta: 15/05/17. Disponible en: <http://www.msal.gob.ar/agroquimicos/pdf/INFORME-GLIFOSATO-2009-CONICET.pdf>

[51] Ciencia y tecnología del portal El comercio. Fecha de consulta: 02/06/17. Disponible en: <http://elcomercio.pe/tecnologia/ciencias/hablando-glifosat-europa-209790>

[52] Ciencia y tecnología del portal El comercio. Fecha de consulta: 02/06/17. Disponible en: <http://www.eltelegrafo.com.ec/noticias/sociedad/4/peru-se-intoxicaron-92-ninos-por-fumigacion-aerea-con-glifosato>

[53] Theng, B. The Clay Minerals, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, *Developments in Clay Science*, **4** (2012), 3–45.

[54] García, E.; Suarez, M. Las arcillas: propiedades y usos. Trabajo de intercambio. Universidad Complutense -Universidad de Salamanca.

[55] Cavalcanti, J.; Abreu, C.; Carvalho, M.; Motta, M.; Benachour, M.; Baraúna, O. Removal of Effluent from Petrochemical Wastewater by Adsorption Using Organoclay. *Petrochemicals*, **14** (2012), 277-295.

[56] American Society of Testing Materials, ASTM Standardization News. Fecha de consulta: 17/06/17. Disponible en: www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJA10/d1821_spja10.html

[57] Zhu, R.; Chen, Q.; Zhou, Q; Xi, Y.; Zhu, J.; He, H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, **123** (2016), 239-258.

[58] Alkaram, U.; Mukhlis, A.; Al-Dujaili; A. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials*, **169** (2009), 324–332

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

[60] Ma, J.; Zhu, L. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organobentonite from water. *Journal of Hazardous Materials*, **B136** (2006), 982–988.

[61] Messabeb-Ouali, A.; Benna-Zayania, M.; Kbir-Arighiba, N.; Trabelsi-Ayadi, M. Physicochemical characterization of organophilic clay. *Physics Procedia*, **2** (2009), 1031-1037.

[62] Hongping, H.; Lingya, M.; Jianxi, Z.; Ray, L.; Benny, K.G.; Faïza, B. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues, *Applied Clay Science*, **100** (2014), 22–28.

[63] Tseng, R.; Wu, F.; Juang, R. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **41** (2010), 661-669.

- [64] Ho, Y.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34** (1999), 451–465
- [65] Cheung, C.; Porter, J.; McKay, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, **35** (2001), 605–612.
- [66] Sing, K.; Everett, D.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, **57(4)** (1985), 603-619.
- [67] Lazo, J.; Navarro, A.; Sun-Kou, M.R.; Llanos, B. Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol, *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **74** (2008), 3-19.
- [68] Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations. *Journal of Hazardous Materials*, **147** (2007), 381–394.
- [69] Andrade, P.; Lemus, M.; Pérez, C. Modelos de isotermas de sorción para alimentos: usos y limitaciones, *Vitae*, **18** (2011), 21-25.
- [70] Giles, C.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, **47** (1974), 755–765.
- [71] Gallego, J. Empleo de adsorbentes como aditivos en cemento: caracterización y aplicaciones en la eliminación de contaminantes ambientales. Tesis para optar el grado de Master de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de Oviedo. 2014.
- [72] Rodríguez, F. Materiales en adsorción y catálisis. *Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ*. Núm. Cero Setiembre 2010.
- [73] Kriaa, A.; Hamdi, N.; Srasra, E. y Russ J. Acid–Base Chemistry of Montmorillonitic and Beidellitic-Montmorillonitic Smectite. *Russian Journal of Electrochemistry*, **43(2)** (2007), 167–177.
- [74] Zaghouane, H.; Boutahala, M. Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, **170** (2011), 120–126.
- [75] Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60** (1938), 309–319.
- [76] Standard Methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, United States of America, Washington, **19** (2005), 4-153- 4-154.
- [77] Le Fur, E., Colin, R., Charrêteur, C., Dufau, C., Péron, J.-J., 2000. Determination of glyphosate herbicide and aminomethylphosphonic acid in natural waters by liquid chromatography using pre-column fluorogenic labeling. Part I: direct determination at the 0.1 mg/L level using FMOc. *Analisis*, **28** (2000), 813–818.

- [78] Waiman, C.; Marcelo, J.; Garrido, M.; Fernández, B.; Zanini, G. A simple and rapid spectrophotometric method to quantify the herbicide glyphosate in aqueous media. Application to adsorption isotherms on soils and goethite. *Geoderma*, **170** (2012), 154–158.
- [79] Fernandez, G. Acidez y basicidad de aminos. Fecha de consulta: 02/03/18. Disponible en: <http://www.quimicaorganica.net/aminas-acidez-basicidad.html>.
- [80] Yang, S.; Gao, M.; Luo, Z.; Yang, Q. The characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing gemini surfactant and its comparative adsorption for 2-naphthol and phenol. *Chemical Engineering Journal*, **268** (2015), 125-134.
- [81] Mermut, A.; Lagaly, G. Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. *Clays and Clay Minerals*, **49 (5)** (2001), 393-397.
- [82] Franco, E.; MasPOCH, M. Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). *Ingenierías*, **12(44)** (2009), 35-41
- [83] Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations. *Journal of Hazardous Materials*, **147**(2007), 381–394.
- [84] Antelo, J.; Avena, M.; Fiol, S.; López, R.; Arce, F. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *J Colloid Interface Sci.*, **285(2)** (2005), 476-486.
- [85] Crawford scientific. LC/GC's CHROM Academy. Fecha de consulta: 17/08/18. Disponible en: <https://www.chromacademy.com/index.html>
- [86] Coutinho, C.; Henrique. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. *Quím. Nova*, **28 (6)** (2005), 1038-1045.
- [87] Khoury, G.; Gehris, T.; Tribe, L.; Torres R.; Dos Santos, M. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. *Applied Clay Science* **50** (2010) 167–175.

9. ANEXOS

ANEXO 9.1. Valores experimentales para la determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}).

Los valores obtenidos de pH inicial, pH final y ΔpH de las arcillas precursoras y organofílicas se muestran en las tablas 1-5.

Tabla 1. Valores de pH inicial, pH final y diferencia de pH de la arcilla CP

pH inicial	pH final			pH final promedio	Diferencia pH
2.011	2.102	2.174	2.189	2.155	0.144
3.099	7.196	7.435	7.365	7.332	4.233
4.216	8.235	8.325	8.154	8.238	4.022
5.057	9.032	9.194	9.265	9.164	4.107
6.100	9.996	9.983	9.724	9.901	3.801
7.060	10.032	10.028	10.024	10.028	2.968
8.122	10.132	10.265	10.322	10.240	2.118
9.024	10.098	10.195	10.126	10.140	1.116
10.060	10.452	10.236	10.146	10.278	0.218
11.004	10.350	10.493	10.445	10.429	-0.575
12.012	11.301	11.298	11.346	11.315	-0.697

Tabla 2. Valores de pH inicial, pH final y diferencia de pH de la arcilla CP-HDTMA-1

pH inicial	pH final			pH final promedio	Diferencia pH
2.011	2.129	2.129	2.107	2.122	0.111
3.099	7.032	7.087	7.043	7.054	3.955
4.216	8.025	8.147	7.853	8.008	3.792
5.057	8.784	8.688	8.842	8.771	3.714
6.100	9.043	8.953	9.175	9.057	2.957
7.060	9.586	8.593	8.492	8.890	1.830
8.122	9.854	9.593	9.953	9.800	1.678
9.024	9.963	9.963	9.082	9.669	0.645
10.060	10.053	10.05	10.103	10.070	0.010
11.004	10.321	10.100	10.428	10.284	-0.720
12.012	10.895	10.94	10.633	10.822	-1.190

Tabla 3. Valores de pH inicial, pH final y diferencia de pH de la arcilla CP-HDTMA-2

pH inicial	pH final			pH final promedio	Diferencia pH
2.011	2.107	2.231	2.193	2.177	0.166
3.099	7.369	7.402	7.345	7.372	4.273
4.216	8.236	8.301	8.224	8.254	4.038
5.057	8.220	8.268	8.194	8.227	3.170
6.100	8.260	8.313	8.264	8.279	2.179
7.060	8.425	8.399	8.472	8.432	1.372
8.122	8.640	8.629	8.735	8.668	0.546
9.024	9.124	9.023	9.193	9.113	0.089
10.060	9.826	9.883	9.842	9.850	-0.210
11.004	10.547	11.103	11.126	10.925	-0.079
12.012	11.952	11.859	11.953	11.921	-0.091

Tabla 4. Valores de pH inicial, pH final y diferencia de pH de la arcilla CP-HDTMA-4

pH inicial	pH final			pH final promedio	Diferencia pH
2.011	2.183	2.183	2.183	2.183	0.172
3.099	6.854	6.854	6.854	6.854	3.755
4.216	7.165	6.972	7.165	7.101	2.885
5.057	7.487	7.487	7.487	7.487	2.430
6.100	8.035	8.035	8.035	8.035	1.935
7.060	8.397	8.397	8.397	8.397	1.337
8.122	8.543	8.543	8.543	8.543	0.421
9.024	8.734	8.943	8.734	8.804	-0.220
10.060	8.982	8.982	8.982	8.982	-1.078
11.004	9.304	9.232	9.304	9.280	-1.724
12.012	10.043	10.043	10.043	10.043	-1.969

Tabla 5. Valores de pH inicial, pH final y diferencia de pH de la arcilla CP-TMA-1

pH inicial	pH final			pH final promedio	Diferencia pH
2.021	2.199	2.204	2.185	2.196	0.175
3.082	5.744	5.794	5.802	5.780	2.698
4.125	6.893	6.745	6.934	6.857	2.732
5.093	7.468	7.498	7.534	7.500	2.407
6.034	7.835	7.843	7.902	7.860	1.826
7.104	7.934	7.933	8.034	7.967	0.863
8.143	8.165	8.243	8.064	8.157	0.014
9.033	8.353	8.546	8.402	8.434	-0.599
10.056	9.663	9.775	9.649	9.696	-0.360
11.032	10.643	10.846	10.823	10.771	-0.261
12.008	11.735	11.547	11.597	11.626	-0.382

Tabla 6. Valores de pH inicial, pH final y diferencia de pH de la arcilla CP-TMA-2

pH inicial	pH final			pH final promedio	Diferencia pH
2.021	2.164	2.243	2.146	2.184	0.163
3.082	4.364	4.244	4.385	4.331	1.249
4.125	5.063	5.284	5.121	5.156	1.031
5.093	5.894	5.854	5.759	5.836	0.743
6.034	6.349	6.374	6.402	6.375	0.341
7.104	6.568	6.583	6.504	6.552	-0.552
8.143	6.509	6.724	6.662	6.632	-1.511
9.033	7.283	7.532	7.321	7.379	-1.654
10.056	8.204	8.420	8.342	8.322	-1.734
11.032	9.582	9.599	9.584	9.588	-1.444
12.008	10.642	10.630	10.594	10.622	-1.386

Tabla 7. Valores de pH inicial, pH final y diferencia de pH de la arcilla CP-TMA-4

pH inicial	pH final			pH final promedio	Diferencia pH
2.021	2.094	2.145	2.156	2.132	0.111
3.082	3.437	3.504	3.478	3.473	0.391
4.125	4.746	4.833	4.795	4.791	0.666
5.093	5.395	5.386	5.245	5.342	0.249
6.034	5.874	5.634	5.794	5.767	-0.267
7.104	6.004	6.284	6.194	6.161	-0.943
8.143	6.583	6.627	6.598	6.603	-1.540
9.033	7.635	7.496	7.503	7.545	-1.488
10.056	8.830	8.623	8.599	8.684	-1.372
11.032	9.834	10.13	9.989	9.984	-1.048
12.008	11.356	11.54	11.238	11.377	-0.631

ANEXO 9.2. Curvas de calibración de fosfato y de glifosato.

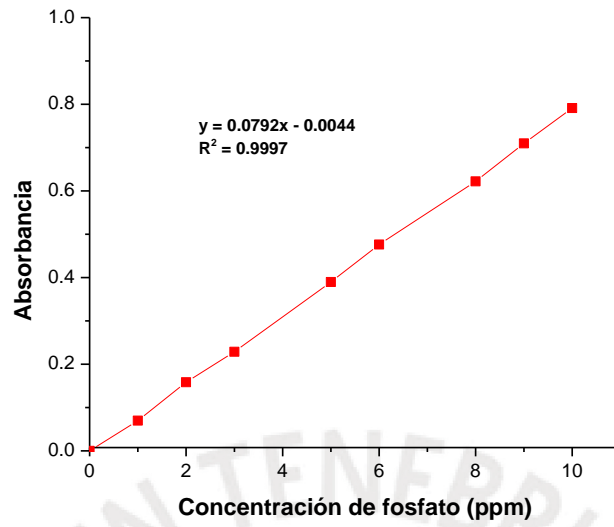


Figura 1. Curva de calibración de fosfato

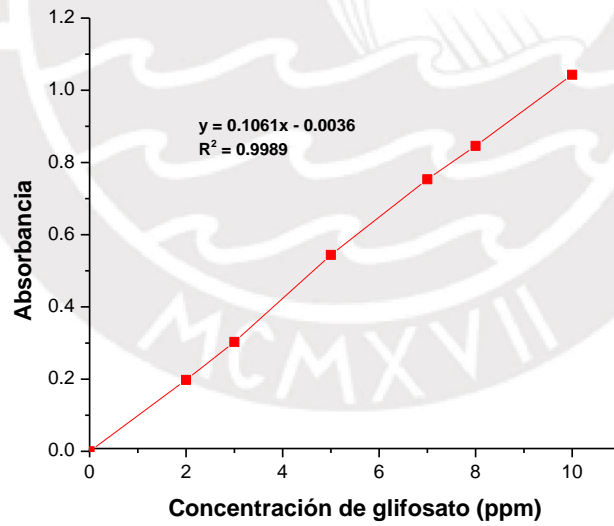


Figura 2. Curva de calibración de glifosato.

ANEXO 9.3. Curvas de cinética de adsorción de fosfato usando las arcillas organofílicas como adsorbentes.

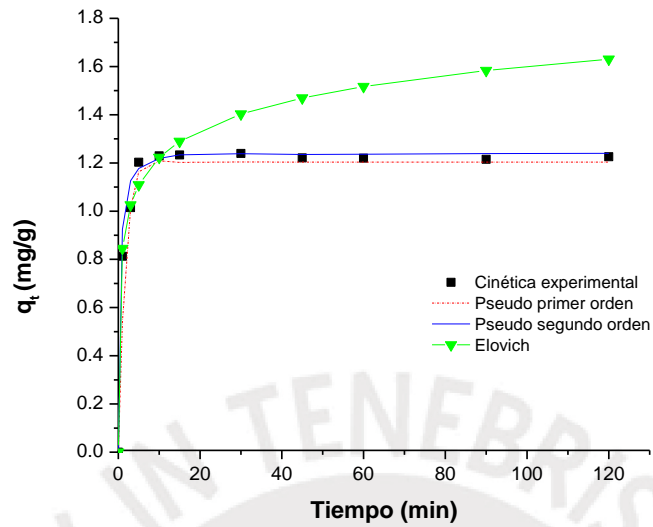


Figura 3. Curva de cinética de adsorción de fosfato utilizando la arcilla organofílica CP-HDTMA-1 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

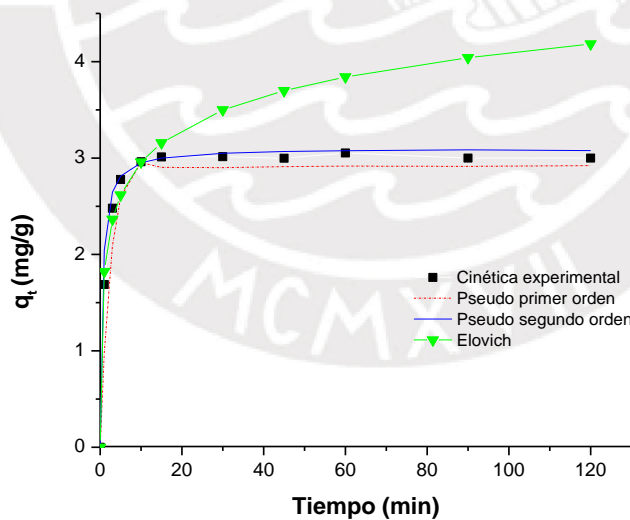


Figura 4. Curva de cinética de adsorción de fosfato utilizando la arcilla organofílica CP-HDTMA-2 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

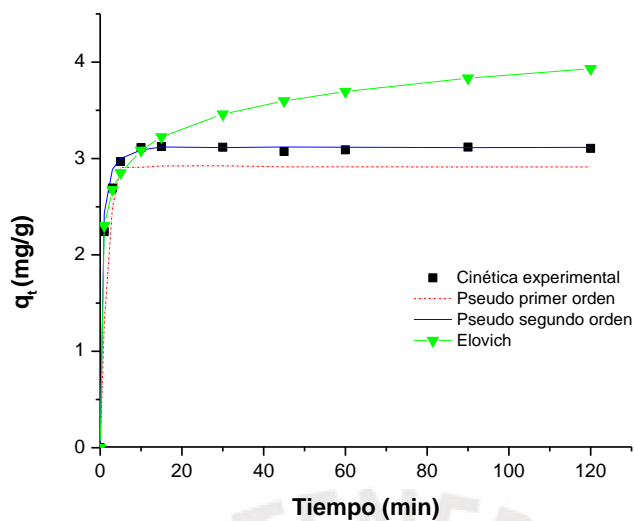


Figura 5 Curva de cinética de adsorción de fosfato utilizando la arcilla organofílica CP-HDTMA-4 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

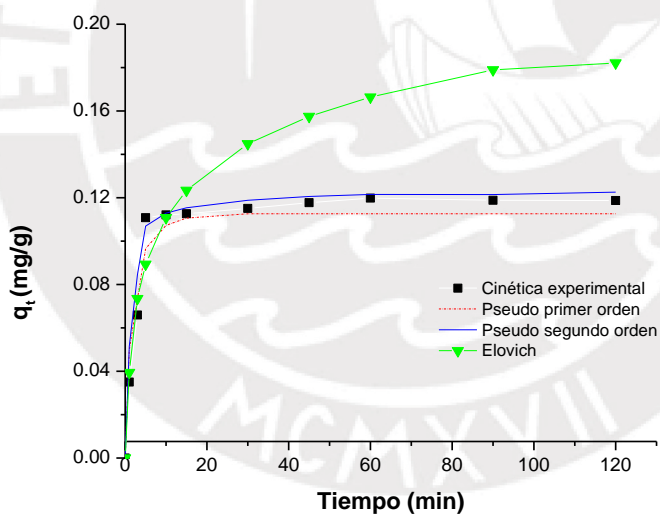


Figura 6 Curva de cinética de adsorción de fosfato utilizando la arcilla organofílica CP-TMA-1 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

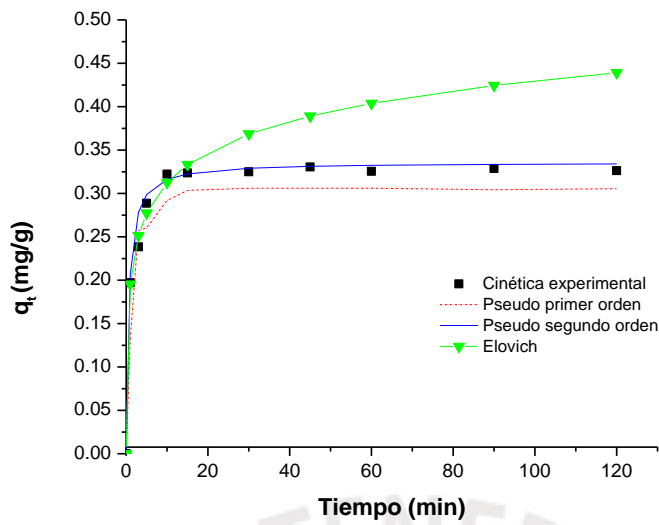


Figura 7. Curva de cinética de adsorción de fosfato utilizando la arcilla organofílica CP-TMA-2 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

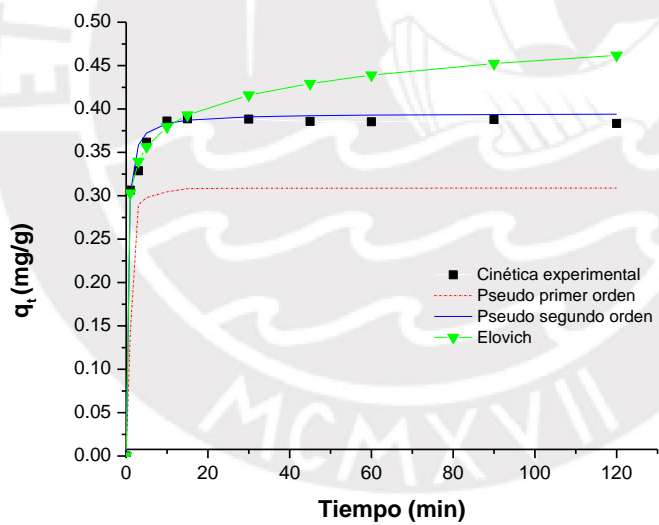


Figura 8. Curva de cinética de adsorción de fosfato utilizando la arcilla organofílica CP-TMA-4 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

ANEXO 9.4. Curvas de cinética de adsorción de glifosato usando las arcillas organofílicas como adsorbentes.

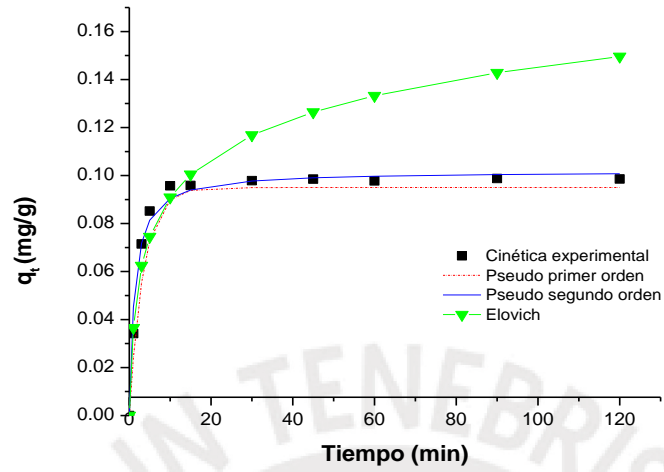


Figura 9. Curva de cinética de adsorción de glifosato utilizando la arcilla organofílica CP-HDTMA-1 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

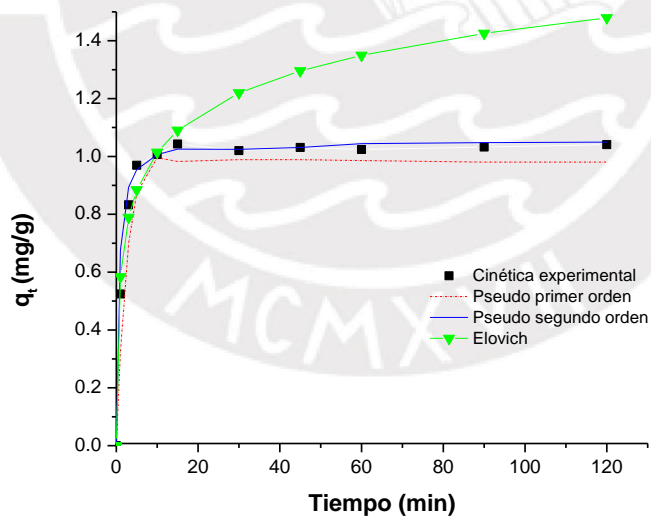


Figura 10. Curva de cinética de adsorción de glifosato utilizando la arcilla organofílica CP-HDTMA-2 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

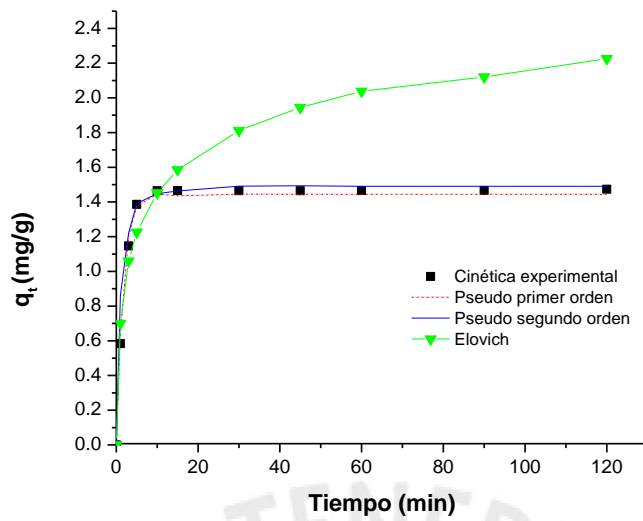


Figura 11. Curva de cinética de adsorción de glifosato utilizando la arcilla organofílica CP-HDTMA-4 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

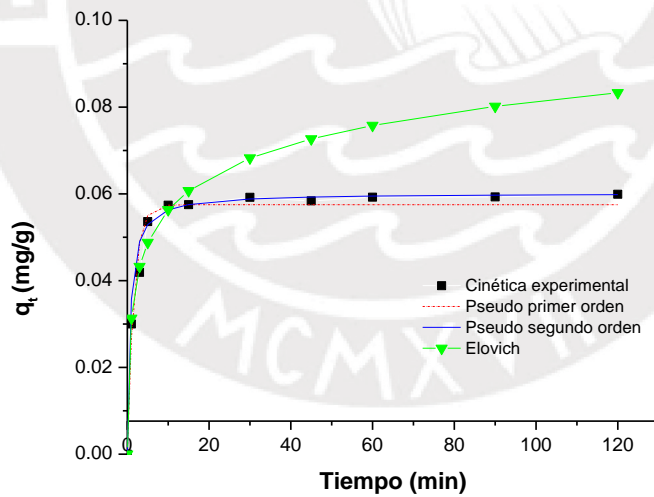


Figura 12. Curva de cinética de adsorción de glifosato utilizando la arcilla organofílica CP-TMA-1 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

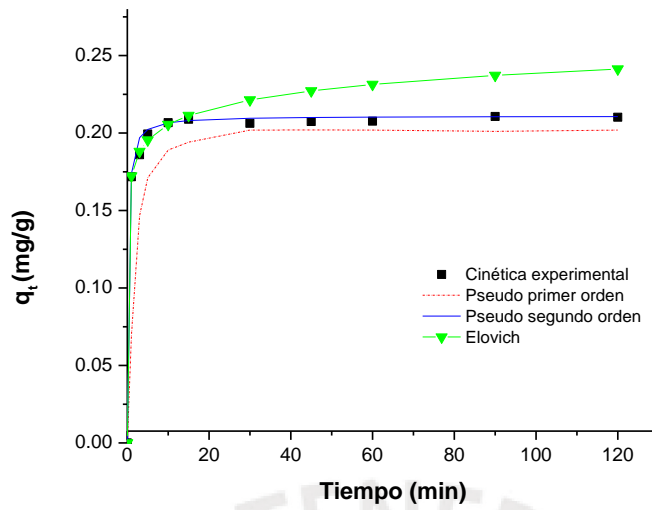


Figura 13 Curva de cinética de adsorción de glifosato utilizando la arcilla organofílica CP-TMA-2 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

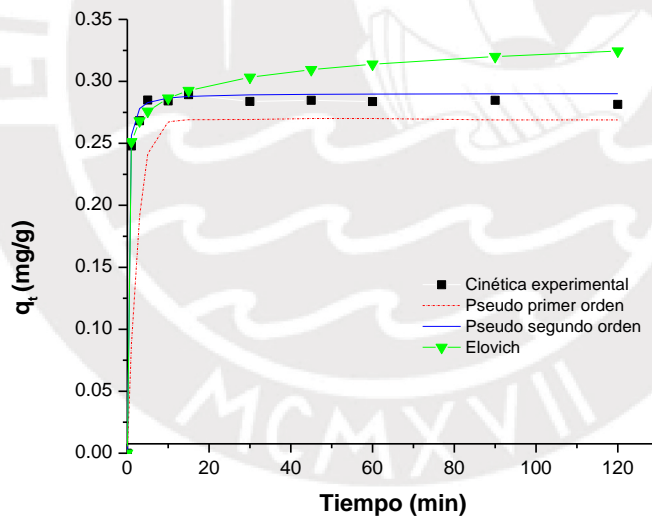


Figura 14. Curva de cinética de adsorción de glifosato utilizando la arcilla organofílica CP-TMA-4 comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.