

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LAS ARCILLAS ORGANOFÍLICAS
PARA LA ADSORCIÓN DE NITRATOS Y NITRITOS EN SOLUCIONES ACUOSAS.**

Tesis para optar el grado de Magíster en Química que presenta:

ANAIS ELENA ADAUTO URETA

Dirigido por:

MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

San Miguel, 2017

Adauto Ureta, Anais Elena. **Evaluación de la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas para la adsorción de nitratos y nitritos en soluciones acuosas.** Tesis para optar el grado de Magíster en Química. Lima, Pontificia Universidad Católica del Perú, Escuela de Posgrado.

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como finalidad el estudio de la adsorción de los aniones nitrato y nitrito en soluciones acuosas empleando arcillas organofílicas como adsorbentes. Las arcillas organofílicas se obtuvieron mediante la sustitución de los cationes de cambio presentes en las arcillas precursoras por cationes amonio cuaternario, para ello se emplearon dos arcillas precursoras, una arcilla cálcica natural (FS) y la misma arcilla intercambiada con Na^+ (CP) y dos cationes amonio hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio (BTEA) con cantidades equivalentes a 1.5, 2.5 y 4.0 de capacidad de intercambio catiónico (C.E.C.) de la arcilla precursora.

Para determinar las características estructurales, morfológicas y texturales de las arcillas precursoras y organofílicas se emplearon técnicas analíticas e instrumentales. Los difractogramas de rayos X (DRX) obtenidos mostraron una variación significativa en el espaciado basal d_{001} entre las arcillas precursoras y las arcillas organofílicas. Además, la presencia de los grupos $-\text{CH}_2$ y C-N en los espectros FTIR confirmaron la presencia de los cationes amónicos en las arcillas organofílica. Este intercambio también fue evidenciado mediante la titulación Boehm y el análisis del punto de carga cero. Del análisis de sorción de N_2 se observó una reducción del área superficial en las arcillas organofílicas.

Considerando la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas para ambos aniones (nitrato y nitrito) se encontró el siguiente orden: CP-HDTMA-4.0 > CP-HDTMA-2.5 > FS-HDTMA-4.0 > FS-HDTMA-2.5 > CP-HDTMA-1.5 >> FS-HDTMA-1.5 > CP-BTEA-4.0 > CP-BTEA-2.5 > FS-BTEA-4.0 > FS-BTEA-2.5 > CP-BTEA-1.5 > FS-BTEA-1.5. La adsorción de nitrato y nitrito fue rápida en los primeros minutos logrando alcanzar el equilibrio entre los 8 - 15 min. El modelo cinético que presentó un mejor ajuste con los resultados experimentales de la adsorción de ambos aniones fue el de pseudo-segundo orden. Con respecto a las isotermas de adsorción de nitrato se encontró un mejor ajuste con los modelos de Redlich-Peterson y Langmuir, mientras que para la adsorción de nitrito, las isotermas se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir. Al evaluar los factores que influyen en la capacidad de adsorción de nitrato y nitrito se logró alcanzar la máxima adsorción a $\text{pH} = 4$ y con una cantidad de sal amónica equivalente a 4.0 C.E.C de la arcilla precursora, mientras que a $\text{pH} = 10$ y con una cantidad de sal amónica de 1.5 C.E.C se obtuvo una mínima adsorción.

Palabras claves: Arcillas organofílicas, HTDMA, BTEA, adsorción de nitrato y nitrito.

ABSTRACT

The present thesis aimed to study the adsorption of nitrate and nitrite anions in aqueous solutions using organophilic clays as adsorbents. The organophilic clays were obtained by replacing the exchange cations present in the precursor clays with quaternary ammonium cations. For this purpose, two precursor clays were used, was the one natural calcium clay (FS) and the other was the same clay exchanged with Na^+ (CP) and two ammonium cations, hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and benzyltriethylammonium (BTEA) with amounts equivalent to 1.5, 2.5 and 4.0 cation exchange capacity (C.E.C) of the precursor clay.

In order to determine the structural, morphological and textural characteristics of the precursor clays and the organophilic clays, instrumental and analytical techniques were used. The obtained X-ray diffractograms (XRD) showed a significant variation in the basal spacing d_{001} between the precursor clays and the organophilic clays. In addition, the presence of the $-\text{CH}_2$ and C-N groups in the FTIR spectra confirmed the presence of the ammonium cations in the organophilic clays. This exchange was also evidenced by the Boehm titration and the zero charge point analysis. From the N_2 sorption analysis, a reduction of the surface area was observed.

Considering the adsorption capacity of the organophilic clays for both anions, the following order was found: CP-HDTMA-4.0 > CP-HDTMA-2.5 > FS-HDTMA-4.0, FS-HDTMA-2.5 > CP-HDTMA-1.5 > FS-HDTMA-1.5 > CP-BTEA-4.0 > CP-BTEA-2.5 > FS-BTEA-4.0 > FS-BTEA-2.5 > CP-BTEA-1.5 > FS-BTEA-1.5. The adsorption of nitrate and nitrite was fast in the first few minutes, reaching equilibrium at 8 - 15 min. The kinetic model that presented a better fit with the experimental results of the adsorption of both anions was pseudo-second order. With respect to the nitrate adsorption isotherms, a better fit was found with the Redlich-Peterson and Langmuir models, while for the nitrite adsorption, the isotherms were better correlated with the Langmuir model. When evaluating the factors that influence the adsorption capacity of nitrate and nitrite, it was possible to reach the maximum adsorption at $\text{pH} = 4$ and with an amount of ammonium salt equivalent to 4.0 C.E.C of the precursor clay, while at $\text{pH} = 10$ and with an amount of ammonium salt of 1.5 C.E.C a minimum adsorption was obtained.

Keywords: Organophilic clays, HDTMA, BTEA, nitrate and nitrite adsorption.



Dedicatoria

A mis padres y hermanas por su apoyo incondicional.

A Fernando por su amor, comprensión y motivación.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por acompañarme todos los días de mi vida, cuidándome y dándome fortaleza para continuar.

A mi familia, en especial a mi mamá por su valentía y esfuerzo ante las adversidades. A mi papá por brindarme cariño, educación y grandes enseñanzas desde muy pequeña. A mi novio Fernando por su paciencia, comprensión y por sus conocimientos aportados. A mis hermanas (Chris y Coraima) por sus consejos y apoyo. A mi tía Betty y primas (Valeria y Milena) por compartir gratos momentos conmigo. A mi sobrina Thaiz por sus risas que me llenaron de alegría. Agradecerles a ustedes el amor y el cariño que tienen hacia mi persona.

En especial a la Dra. Rosario Sun por acogerme en su grupo de investigación, por la confianza depositada en mí, por sus enseñanzas y por la dirección de este trabajo de investigación.

A mis compañeros de Laboratorio: Flor, Henry, Fabi, Jorge, Liz y Omar, por sus consejos y conocimientos, los cuales fueron de gran ayuda para la realización de la tesis.

También agradecer a CIENCIA ACTIVA del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC), al programa de Maestría en Universidad Peruanas, al convenio 035-2015 FONDECYT por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría en Química de la PUCP, asimismo, por financiar el presente trabajo de tesis y la participación en el III WORKSHOP ADSORPTION CATALYSIS AND POROUS MATERIALS realizado en Bogotá-Colombia.

A los profesores de la Maestría y a los trabajadores de la Sección de Química, en especial a Milka Cajahuanca, por instruirme en el manejo de los equipos requeridos.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ABREVIATURAS	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	4
3. OBJETIVOS	5
3.1 Objetivo general	5
3.2 Objetivos específicos	5
4. MARCO TEÓRICO	5
4.1 NITRATO Y NITRITO	5
4.1.1 Propiedades físicas y químicas	5
4.1.2 Fuentes ambientales	6
4.1.3 Toxicidad	9
4.1.4 Límites permisibles	10
4.2 ARCILLAS	11
4.2.1 Arcillas naturales	11
4.2.2 Arcillas organofílicas	13
4.2.3 Propiedades físico-químicas de las arcillas	15
4.3 PROCESO DE ADSORCIÓN	16
4.3.1 Cinéticas de adsorción	16
4.3.2 Isotermas de adsorción	18
5. METODOLOGÍA	23
5.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	23
5.1.1. Reactivos y materiales	23
5.1.2. Equipos	23
5.2 PREPARACIÓN DE LAS ARCILLAS ORGANOFÍLICAS Y SOLUCIONES	23
5.2.1 Características del material precursor	23
5.2.2 Preparación de las arcillas organofílicas	24
5.2.3 Preparación de soluciones de nitrato y nitrito	28
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	28

5.4 CUANTIFICACIÓN DE NITRATOS Y NITRITOS.	31
5.5 DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	32
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES	35
6.1.1 Análisis estructural	35
6.1.2 Análisis morfológico y composición química	48
6.1.3. Análisis textural	54
6.2. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE LOS IONES NITRATO Y NITRITO	58
6.2.1. Cinética de adsorción y modelamiento	58
6.2.2. Isotermas de adsorción y modelamiento	69
6.2.3. Efectos de parámetros en la adsorción	82
6.2.3. Influencia de la naturaleza de las arcillas precursoras en la adsorción de nitrato y nitrito.	88
6.2.5. Influencia de los cationes amónicos HDTMA y BTEA en la adsorción de las arcillas organofílicas	88
7. CONCLUSIONES	91
8. BIBLIOGRAFÍA	94
9. ANEXOS	102
ANEXO 9.1	102
ANEXO 9.2	103
ANEXO 9.3	106
ANEXO 9.4	108
ANEXO 9.5	114
ANEXO 9.6	120
ANEXO 9.7	126

Tabla 1.	Características iniciales de los materiales de partida.	6
Tabla 2.	Códigos de los aditivos alimentarios que contienen nitrato y nitrito.	8
Tabla 3.	Efectos tóxicos del nitrato en diferentes concentraciones.	10
Tabla 4.	Características de los materiales precursores.	24
Tabla 5.	Denominación asignada para cada material adsorbente.	25
Tabla 6.	Características de las sales de amonio cuaternario.	26
Tabla 7.	Valores de d_{001} (Å) y del incremento del espaciado interlaminar en las arcillas organofílicas.	38
Tabla 8.	Valores de acidez y basicidad total de las arcillas precursoras y organofílicas.	40
Tabla 9.	Grupos funcionales presentes en las arcillas precursoras y organofílicas.	47
Tabla 10.	Composición química de las arcillas precursoras y organofílicas obtenidas por EDX.	53
Tabla 11.	Parámetros texturales de las arcillas precursoras y de las arcillas organofílicas.	57
Tabla 12.	Tiempo de equilibrio y capacidad de adsorción.	59
Tabla 13.	Constantes y coeficientes de correlación obtenidas con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la adsorción de nitrato utilizando las arcillas organofílicas.	64
Tabla 14.	Constantes y coeficientes de correlación para los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich de la adsorción de nitrito con arcillas organofílicas.	67
Tabla 15.	Capacidad de adsorción de nitrato utilizando las arcillas organofílicas a distintas concentraciones en el equilibrio.	71
Tabla 16.	Capacidad de adsorción de nitrito utilizando las arcillas organofílicas a distintas concentraciones en el equilibrio.	75
Tabla 17.	Parámetros, coeficientes de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich utilizados en la adsorción de nitrato empleando arcillas organofílicas como adsorbentes.	78
Tabla 18.	Parámetros, coeficientes de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich utilizados en la adsorción de nitrito empleando arcillas organofílicas como adsorbentes.	80

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.	Ciclo del nitrógeno [48].	7
Figura 2.	Estructura de la caolinita (filosilicatos del tipo 1:1) [69].	12
Figura 3.	Estructura de los filosilicatos del tipo 2:1 (T-O-T). Esmectitas con presencia de cationes interlaminares [68].	12
Figura 4.	Obtención de una arcilla organofílica a partir de una arcilla homioiónica tratada con sal de amonio cuaternario [76].	13
Figura 5.	Estructuras de los cationes de amonio: a) Cati3n hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), b) cati3n benciltrietilamonio (BTEA).	14
Figura 6.	Clasificaci3n de las isotermas de adsorci3n de gases propuesta por Thommes <i>et al.</i> [85].	19
Figura 7.	Clasificaci3n de las isotermas de adsorci3n en sistemas solido-líquido [86].	20
Figura 8.	Diagrama de flujo del proceso empleado para la preparaci3n de arcillas organofílicas.	27
Figura 9.	Comparaci3n de los difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5, CP-HDTMA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta=3-12^\circ$.	36
Figura 10.	Comparaci3n de los difractogramas de la arcilla precursora FS y de las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5, FS-HDTMA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta = 3-12^\circ$.	36
Figura 11.	Comparaci3n de los difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5, CP-BTEA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta = 3-12^\circ$.	37
Figura 12.	Comparaci3n de los difractogramas de la arcilla precursora FS y de las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5, FS-BTEA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta = 3-12^\circ$.	37
Figura 13.	Diversos arreglos moleculares que pueden formarse en el interior de las arcillas organofílicas: a) monocapa, b) bicapa, c) pseudotricapa y d) <i>paraffin-type</i> [110].	39
Figura 14.	Comparaci3n de la acidez y la basicidad de las arcillas precursoras y organofílicas.	41
Figura 15.	Diferencia de pH versus pH inicial. La intersecci3n de la curva con el eje X corresponde al PZC de cada arcilla precursora: CP y FS.	41
Figura 16.	Diferencia de pH versus pH inicial. La intersecci3n de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) CP-HDTMA-4.0 y b) CP-BTEA-4.0.	42

Figura 17.	Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) FS-HDTMA-4.0 y b) FS-BTEA-4.0.	42
Figura 18.	Comparación de los PCZ de las arcillas precursoras y las arcillas organofílicas.	44
Figura 19.	Espectro FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica HDTMA y las arcillas organofílicas CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.	44
Figura 20.	Espectro FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica BTEA y las arcillas organofílicas CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.	45
Figura 21.	Espectro FTIR de la arcilla precursora FS, la sal amónica HDTMA y las arcillas organofílicas FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.	45
Figura 22.	Espectro FTIR de la arcilla precursora FS, la sal amónica BTEA y las arcillas organofílicas FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.	46
Figura 23.	Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) CP, b) CP-HDTMA-1.5, c) CP-HDTMA-2.5 y d) CP-HDTMA-4.0 con aumentos de 3000x.	49
Figura 24.	Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) CP, b) CP-BTEA-1.5, c) CP-BTEA-2.5 y d) CP-BTEA-4.0 con aumentos de 3000x.	50
Figura 25.	Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) FS, b) FS-HDTMA-1.5, c) FS-HDTMA-2.5 y d) FS-HDTMA-4.0 con aumentos de 3000x.	51
Figura 26.	Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) FS, b) FS-BTEA-1.5, c) FS-BTEA-2.5 y d) FS-BTEA-4.0 con aumentos de 3000x.	52
Figura 27.	Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.	54
Figura 28.	Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.	55
Figura 29.	Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de la arcilla precursora FS y sus correspondientes arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.	55
Figura 30.	Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ de la arcilla precursora FS y sus correspondientes arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.	56
Figura 31.	Clasificación de los bucles de histéresis según Thommes <i>et al.</i> [85]	56
Figura 32.	Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.	60

Figura 33.	Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.	60
Figura 34.	Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.	61
Figura 35.	Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.	61
Figura 36.	Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.	62
Figura 37.	Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.	62
Figura 38.	Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.	63
Figura 39.	Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.	63
Figura 40.	Isotermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.	72
Figura 41.	Isotermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.	72
Figura 42.	Isotermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.	73
Figura 43.	Isotermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.	73
Figura 44.	Isotermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.	76
Figura 45.	Isotermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.	76
Figura 46.	Isotermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.	77
Figura 47.	Isotermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.	77
Figura 48.	Especiación de: a) nitrato y b) nitrito ($pK_{a1} = 1.7$ y $pK_{a2} = 2.8$)	83
Figura 49.	Cinética de adsorción de la arcilla organofílica CP-HDTMA-4.0 a diferentes valores de pH 4, 7 y 10 para: a) nitrato y b) nitrito.	84

- Figura 50. Porcentaje de adsorción de nitrato utilizando las arcillas organofílicas obtenidas a diferentes valores de C.E.C (1.5, 2.5 y 4.0), $t_{\text{agitación}} = 10 \text{ min}$, $C_{\text{inicial}} = 25 \text{ ppm NO}_3\text{-N}$ y $V = 20 \text{ mL}$. a) CP-HDTMA, b) FS-HDTMA, c) CP-BTEA, y d) FS-BTEA. 86
- Figura 51. Porcentaje de adsorción de nitrito utilizando las arcillas organofílicas obtenidas a diferentes valores de C.E.C (1.5, 2.5 y 4.0), $t_{\text{agitación}} = 10 \text{ min}$, $C_{\text{inicial}} = 2 \text{ ppm NO}_2\text{-N}$ y $V = 20 \text{ mL}$. a) CP-HDTMA, b) FS-HDTMA, c) CP-BTEA, y d) FS-BTEA. 87
- Figura 52. Simulación computacional del contenido de C y N, del ordenamiento de los cationes amónicos (TMA, DTMA y HTDMA) y su relación con el espaciado basal mediante la técnica de dinámica molecular (MD). Dónde: Línea azul indica el contenido de N y la línea negra el contenido de C. Los rombos negros indican el espaciado basal generado por los cationes amónicos (100% C.E.C). Azul = N, gris = C, rojo = O, amarillo = Si, rosado = Al y verde = Mg. Adaptado de Zhao [125]. 89



ABREVIATURAS

OMS	Organización Mundial de la Salud.
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.
ANA	Autoridad Nacional del Agua.
HDTMA	Catión hexadeciltrimetilamonio.
BTEA	Catión benciltrietilamonio.
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
C.E.C	Capacidad de intercambio catiónico.
EFSA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria.
AIPEA	Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas.
FS	Arcillas bentonita cálcica natural.
CP	Arcilla homionizada con Na ⁺ .
FS-HDTMA	Arcilla FS intercambiada con el catión HDTMA.
CP-HDTMA	Arcilla CP intercambiada con el catión HDTMA.
FS-BTEA	Arcilla FS intercambiada con el catión BTEA.
CP-BTEA	Arcilla CP intercambiada con el catión BTEA.
DRX	Difracción de rayos X.
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

La contaminación del agua superficial y subterránea es un problema que se incrementa a nivel mundial, como consecuencia de las diversas actividades del hombre que afectan al ecosistema y por el inadecuado manejo de recursos hídricos debido a la carencia o al incumplimiento de normas gubernamentales.

El nitrato es uno de los principales contaminantes que se ha encontrado presente en aguas subterráneas (acuíferos), esto se debe al uso masivo de fertilizantes nitrogenados, al inadecuado tratamiento de gestión de residuos orgánicos de animales, residuos de la industria alimentaria y, en general, a la eliminación de desechos domésticos e industriales sin un previo tratamiento [1-3]. Asimismo, la presencia de nitrito se debe fundamentalmente a la reducción de nitratos por microorganismos biológicos y a los residuos procedentes de la industria alimentaria ya que en éstas los nitritos son usados de manera excesiva como aditivos y/o conservantes [4,5]. El consumo de estas aguas contaminadas produce efectos nocivos sobre la salud de los seres humanos, especialmente en madres gestantes y niños menores de 6 meses, provocando el denominado “Síndrome bebe-azul” [1-4]. Esto se debe a que, al ser ingeridos, los nitratos son transformados en nitritos en el sistema digestivo convirtiendo la hemoglobina en metahemoglobina, la cual inhibe el transporte de oxígeno a la sangre [1, 4, 6-7]. Además, los nitratos y nitritos pueden formar nitrosaminas y compuestos potencialmente cancerígenos [8]. Para controlar estos efectos la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un límite máximo de 50 ppm para NO_3^- (11 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$) y 3 ppm para NO_2^- (0.9 ppm $\text{NO}_2\text{-N}$) en agua para consumo humano [9] y la Agencia de Protección Ambiental de los Estado Unidos (EPA) sitúa este límite en 45 ppm NO_3^- (10 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$) y 3.3 ppm NO_2^- (1 ppm $\text{NO}_2\text{-N}$) [10].

En estudios realizados en América del Norte [11-12], Europa [13- 14], Asia [15-16] y Oceanía [17], los autores han reportado que la cantidad de nitratos presentes en el agua subterránea excede los límites permisibles establecidos por sus estados. Con respecto al Perú, se han reportado los siguientes trabajos: Vinelli [18] realizó un estudio analítico de nitratos en aguas subterráneas en el Distrito de San Pedro de Lloc-La Libertad, en el cual analizó 9 estaciones de muestreo y reportó que todas las estaciones contenían una concentración menor a 10 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$. En el trabajo realizado por Espinoza [19] se evaluó la contaminación de aguas subterráneas en Lurin-Lima, reportando valores relativamente altos de nitrato (valor máximo 40 ppm NO_3^-) durante el periodo de 2000 a 2006. Otra investigación fue desarrollada por el Ministerio de Agricultura, a través de la Autoridad Nacional del Agua (ANA) [20], la cual evaluó la concentración de las aguas subterráneas del acuífero Asia-Omas ubicada en Cañete-Lima. En

este trabajo se reportó que los pozos ubicados en el distrito de Coayllo contienen altos niveles de nitrato (valor máximo 44.80 ppm NO_3^- y valor mínimo 34.56 ppm NO_3^-), este análisis fue realizado en el 2010.

Para la remoción de nitratos presente en el agua se han desarrollado diversas metodologías tales como: intercambio iónico [21], reducción electroquímica [22], ósmosis inversa [23], desnitrificación química utilizando hierro metálico (Fe^0) [24], electrodiálisis [25], desnitrificación biológica [26] y adsorción [2]. Para el caso de remoción de nitritos, las metodologías más desarrolladas han sido, desnitrificación biológica [26], intercambio iónico y adsorción [4]. Si bien el método de desnitrificación biológica es eficiente, se necesita una fuente de carbono y genera grandes cantidades de residuos de biomasa. Asimismo, el intercambio iónico requiere el uso de electrodos costosos; la reducción electroquímica genera subproductos peligrosos; y la desnitrificación química requiere el control de pH, que sería un problema crítico al aplicarlo *in situ*. La adsorción es uno de los métodos de tratamiento más eficiente para la eliminación de nitratos y nitritos, debido a su versatilidad, eficiencia, facilidad de operación y bajo costo. En su aplicación se han investigado el uso de diversos adsorbentes tales como, materiales a base a carbono [27-28], arcillas [29], sílice [30], quitosano [31] y residuos agrícolas [32] para la remoción de nitratos y nitritos en soluciones acuosas.

Uno de estos materiales de mayor interés es la arcilla, debido a las propiedades que presenta como: hidratación, buena capacidad de adsorción, intercambio iónico [2, 33], entre otros. Las arcillas presentan cargas negativas estructurales, por ello son adsorbentes adecuados para inmovilizar contaminantes catiónicos, pero prácticamente no adsorben sustancias no iónicas o cargadas negativamente, como sería el caso de los nitratos y nitritos, objeto de este estudio. Para contrarrestar este efecto es necesario la modificación estructural de la arcilla y así mejorar su capacidad de retención, modificaciones que podrían producirse por termo activación (arcillas activadas) [34], pilaramiento (arcillas pilaradas) [35] y por intercambio con sales de amonio o surfactantes catiónicos (arcillas organofílicas) [36]. En la investigación realizada por Mena-Duran *et al.* [34] se activó una arcilla bentonita cálcica empleando ácido sulfúrico (2N y 4N) y ácido clorhídrico (2N), obteniendo como máximo 22.28 % de remoción de nitratos para el caso de la arcilla tratada con ácido clorhídrico (2N). En otro trabajo realizada por Li [36], se investigó la adsorción de nitrato y cromato en solución acuosa empleando arcillas organofílicas. En dicho estudio se observó que la adsorción de cromato fue mayor que el de nitrato, esto indicó que la interacción entre los aniones divalentes y la bicapa de surfactante fue mayor que la que se formó entre los aniones monovalentes y la bicapa de surfactante, en esto también influyó el tipo de arcilla que se utilizó. Por su parte Behnsen y Riebe [33], investigaron la selectividad de cinco

aniones: I^- , ReO_4^- , NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} y SeO_3^{2-} empleando bentonita modificada con tres sales; hexadecilpiridinio (HDPy), hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y bencetonio (BE). Los resultados de adsorción mostraron el siguiente orden de retención de los aniones: $ReO_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > SO_4^{2-} > SeO_3^{2-}$ y ellos concluyeron que la secuencia correspondió a un aumento de la energía de hidratación de los aniones, siendo menos afectado por el tipo de arcilla modificada. Por otro lado, Xi *et al.* [37] prepararon y caracterizaron diversos tipos de arcillas (halloisita, caolinita y bentonita) modificadas con HDTMA y evaluaron la capacidad y el mecanismo de adsorción de nitratos presente en soluciones acuosas. Los autores concluyeron que la bentonita modificada con HDTMA, presentó una mayor capacidad de adsorción, obteniendo 12.83 mg/g y 14.76 mg/g con la bentonita modificada con HDTMA con 2 C.E.C. y 4 C.E.C., respectivamente, siendo C.E.C. la capacidad de intercambio catiónico de la bentonita. En un trabajo realizado por Zhan *et al.* [38], estudiaron la remoción de nitratos empleando una zeolita modificada con bromuro de hexadecilpiridinio (HDPy). En este trabajo los autores concluyeron que el proceso de adsorción siguió una cinética de pseudo-segundo orden y las isothermas experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y de Dubinin-Redushkevich. Asimismo, mencionaron que el principal mecanismo que predominó en el proceso de adsorción fue la interacción electrostática.

La investigación más reciente fue realizada por Bagherifam *et al.* [39], quienes estudiaron la adsorción de nitrato y perclorato utilizando montmorillonita intercambiada con cloruro de hexadecilpiridinio (HDPy). En este trabajo los autores reportaron que la máxima capacidad de adsorción de nitrato y de perclorato fue 31.34 mg/g y 92.59 mg/g, respectivamente, además el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue de 4 h. La adsorción de ambos aniones fue selectiva en presencia de aniones más abundantes de origen natural como Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , y con estos resultados los autores propusieron que la HDPy-montmorillonita podría ser un adsorbente altamente eficiente para retener nitrato y perclorato presentes en aguas subterráneas y residuales.

Con respecto a las arcillas organofílicas obtenidas mediante intercambio iónico con cloruro de benciltrietilamonio (BTEA) no se han reportado estudios con contaminantes aniónicos, pero sí con contaminantes orgánicos y metales. Así, Oyanedel *et al.* [40] estudiaron el efecto de la carga de los cationes amonio cuaternario y del pH en la adsorción de metales pesados sobre dos arcillas organofílicas (HDTMA-bentonita y BTEA-bentonita) y una arcilla bentonita cálcica, donde encontraron que ambas arcillas organofílicas presentaron alta capacidad de adsorción de metales pesados. Esta capacidad de adsorción se redujo al incrementar la carga del catión amonio cuaternario y cuando los valores de pH fueron cercanos al punto de carga cero de las arcillas organofílicas. En otro trabajo, Marsal *et al.* [41]. investigaron la adsorción de polifenoles

utilizando HDTMA-bentonita y BTEA-bentonita, obteniendo una mejor capacidad de adsorción con la arcilla HDTMA-Bentonita. Además la capacidad de adsorción de ambas arcillas fue favorecida cuando se incrementó las cantidades de sal amónica.

2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Las investigaciones reportadas indican que a nivel mundial la contaminación de nitratos se da tanto en agua superficial como en agua subterránea, pero los niveles de contaminación han sido mayores en agua subterránea, debido a la acumulación de este anión generada por el uso excesivo de fertilizantes nitrogenados [11-17]. En el Perú se han realizado pocos estudios y solo en determinadas zonas, donde se evidenció que existía niveles relativamente altos de nitratos en el agua subterránea [18-20]. En muchos casos esta contaminación es producto de diversas actividades antropogénicas y la inadecuada gestión de recursos hídricos. Debido a los efectos nocivos en la salud que producen los altos niveles de concentración de nitratos ($> 50 \text{ ppm NO}_3^-$) y de nitritos ($> 1 \text{ ppm NO}_2^-$) en el agua, existe la necesidad de desarrollar tecnologías eficientes, versátiles, de bajo costo y fácil operación. La adsorción reúne estas condiciones y por esta razón, en este trabajo de tesis, se seleccionó este método con el fin de reducir la concentración de nitrato y nitrito en soluciones acuosas. Asimismo, la arcilla fue seleccionada como material de partida para la preparación de los materiales adsorbentes, por ser un mineral natural con buenas propiedades de hidratación, alta capacidad de intercambio catiónico, bajo costo, no tóxico y porque en el Perú hay importantes yacimientos en Piura, Huancayo, Junín, Cuzco y Ayacucho. Sin embargo, la presencia de la carga negativa en la superficie de la arcilla no permite la adsorción de contaminantes aniónicos como los nitratos y nitritos. Debido a este inconveniente, varios estudios [33, 37, 39, 42-44] han mostrado que las arcillas modificadas con sales de amonio (arcillas organofílicas) tienen gran potencial para la adsorción de nitratos por su carácter hidrofóbico. Sin embargo, hay todavía mucho por explorar sobre estos adsorbentes, ya que no se han reportado estudios para la adsorción de nitritos con estos materiales. También es necesario responder preguntas como 1) ¿qué efecto presentará la naturaleza de la arcilla precursora (natural y homioiónica) en la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas?, 2) ¿favorecerá la adsorción de nitrato y nitritos, el tipo de sal amónica (con cadena lineal, ramificada o con un grupo aromático) que se utilice para la preparación de las arcillas organofílicas?, 3) ¿en qué forma se verá afectada la capacidad de adsorción del adsorbente si se varía la cantidad y la carga de catión amónico cuaternario que se utilice?.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL:

- Estudiar la adsorción de nitratos y nitritos en soluciones acuosas empleando arcillas organofílicas como materiales adsorbentes.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

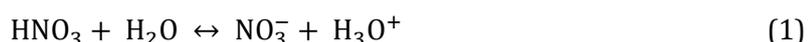
- Preparar y caracterizar las arcillas organofílicas obtenidas mediante la sustitución de los cationes de cambio presentes en las arcillas precursoras (natural y homoiónica) por cationes amonio cuaternarios: HDTMA y BTEA.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los aniones nitrato y nitrito considerando las variables que pueden afectar el proceso de adsorción tales como: pH de la solución y cantidad de sal amónica.
- Estudiar los equilibrios (isotermas) y las cinéticas de adsorción para cada adsorbente y mediante su correlación con diferentes modelos establecer la manera y las condiciones en que se lleva a cabo el proceso de adsorción de los aniones nitrato y nitrito considerando las diferentes arcillas organofílicas.

4. MARCO TEÓRICO

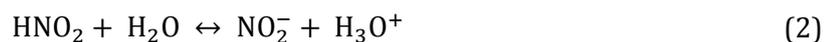
4.1. NITRATO y NITRITO

4.1.1. Propiedades físico-químicas

El nitrato es un compuesto inorgánico soluble, abundante y relativamente estable, la alta solubilidad de las sales de nitrato se debe a la estructura del ion nitrato. Presenta una estructura plana conformada por un átomo de nitrógeno unida a tres átomos de oxígeno mediante enlaces híbridos (enlace simple y doble). El ion nitrato es generado por la disociación del ácido nítrico (HNO_3) en presencia de agua (Ecuación 1).



El nitrito es también un compuesto inorgánico y las sales que lo contienen son ligeramente amarillas. Este anión es angular y presenta una configuración electrónica similar al O_3 , su estructura está formada por un átomo de nitrógeno unido a 2 átomos de oxígeno. El ion nitrito forma parte de sales o ésteres del ácido nitroso (HNO_2) y es más estable que el ácido del cual proviene (Ecuación 2).



El ion nitrito es menos estable y más reactivo en comparación con el ion nitrato, por ende, éste se transforma fácilmente a ion nitrato por un proceso de oxidación que puede ser generada por factores biológicos y es como consecuencia de este mecanismo que la presencia del ion nitrato es mayor en las aguas superficiales y aguas subterráneas. En la tabla 1 se observan las características generales de los iones nitrato y nitrito [45- 46].

Tabla 1. Características generales de los iones nitrato y nitrito.

Características	Nitrato	Nitrito
Nombre químico	Nitrato	Nitrito
Fórmula molecular	NO_3^-	NO_2^-
Estado de oxidación del nitrógeno	+5	+3
Peso molecular (g/mol)	62	46

4.1.2. Fuentes ambientales

a) Fuentes naturales:

En la naturaleza los iones nitrato y nitrito se encuentran formando parte del ciclo del nitrógeno, el cual comprende 4 fases: amonificación, nitrificación, desnitrificación y fijación de nitrógeno. Este proceso se lleva a cabo mediante la interacción entre compuestos nitrogenados presentes en el suelo, agua, aire y microorganismos (Figura 1). El nitrógeno orgánico presente en el suelo se descompone en amonio (NH_4^+), luego éste se oxida para dar lugar a los nitritos y nitratos. La atmósfera genera también nitratos y nitritos por medio de la oxidación de los óxidos de nitrógeno formados por la combinación de nitrógeno y de oxígeno molecular [47].

Asimismo, las rocas ígneas también pueden generar nitratos al ser sometidas a un proceso de meteorización y comúnmente estos iones son depositados en las aguas superficiales. Otra fuente de nitratos son los vegetales como la espinaca y la lechuga.

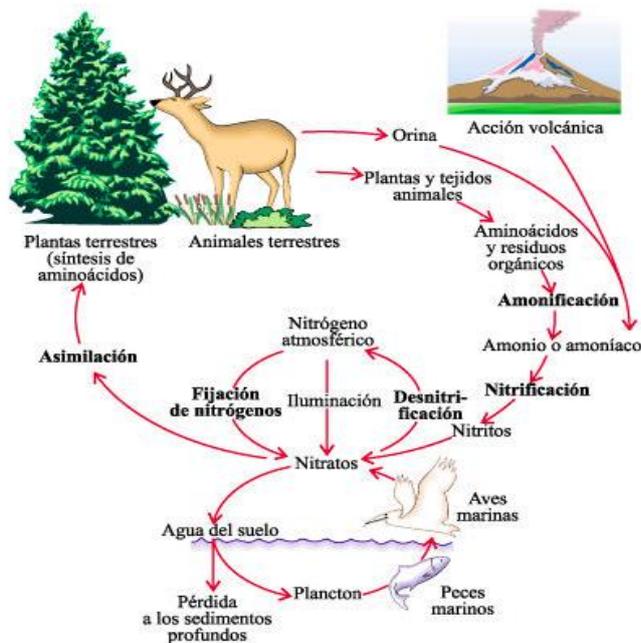


Figura 1. Ciclo del nitrógeno [48].

b) Fuentes antropogénicas:

- **Fertilizantes**

En la agricultura, los fertilizantes son empleados con la finalidad de incrementar la producción y generar mayores ingresos económicos. El nitrato es un nutriente primario indispensable para el crecimiento y desarrollo de la planta, por este motivo los agricultores utilizan fertilizantes nitrogenados los cuales son depositados en los suelos para facilitar su absorción por las plantas [49].

En los últimos años el uso excesivo de fertilizantes nitrogenados ha ocasionado problemas de contaminación en los cuerpos de aguas, debido a que el exceso de nitrato puede infiltrarse directamente por los suelos llegando a formar parte de los acuíferos ya que el ion no reacciona con los materiales presentes en el suelo para producir otros compuestos. Asimismo, otra cantidad de nitratos puede ser transportada a las aguas superficiales como consecuencia de las precipitaciones pluviales. Este problema es más evidente y grave en los países que poseen tierras poco fértiles o cultivan productos que requieren grandes cantidades de nitratos como: soya, maní, yuca, etc. [50]

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), ha estimado que en el 2018 el uso de fertilizantes superará los 200 millones de toneladas y el uso

de nitrógeno aumentará 1.4% anual. Asimismo, se estima que África subsahariana será la región que presente mayor demanda de uso de fertilizantes nitrogenados [51].

Los altos niveles de nitratos (> 50 ppm como NO_3^-) en el agua generan también problemas de contaminación debido a que se produce la eutrofización afectando a la vida acuática y la calidad de agua [2,5].

- **Aditivos alimenticios**

Antiguamente la sal común era utilizada como un preservante para la conservación de la carne y sus derivados. Posteriormente el uso del salitre fue desplazando a la sal común debido a que este presentaba efectos positivos en la conservación del alimento como: coloración rojiza por efecto de la formación de nitrosomioglobina, inhibición en el crecimiento de la bacteria *Clostridium Botulinum* y producción de un aroma y sabor agradable. En los años 90, investigadores alemanes descubrieron que el responsable de los efectos positivos mencionados en la conservación se debía al contenido de nitritos, producto de la descomposición de nitratos presentes en el salitre. A partir de estos resultados, la industria alimentaria reemplazó el salitre con los nitratos y nitritos, usándolos como aditivos para la conservación de la carne, embutidos y otros productos. Hoy en día el uso de sales de nitratos y nitritos como aditivo alimenticio crece de manera alarmante contribuyendo a la contaminación de los cuerpos de aguas directa o indirectamente. Las cantidades máximas permitidas por Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) [52] dependen tanto de la sal como del alimento al cual va destinado oscilando estos valores entre 50 - 180 mg/kg para nitrito y entre 125 - 300 mg/kg para el caso de nitrato. En la tabla 2 se presentan los aditivos alimentarios que contienen nitrato y nitrito [53].

Tabla 2. Códigos de los aditivos alimentarios que contienen nitrato y nitrito.

Códigos	Compuesto
E-249	Nitrito potásico
E-250	Nitrito sódico
E-251	Nitrato sódico
E-252	Nitrato potásico

- **Residuos domésticos e industriales**

Otra fuente importante de contaminación son los residuos industriales y domésticos. Las industrias que presentan mayor contenido de estas sustancias en sus aguas residuales son: industria alimentaria (uso excesivo de aditivos de nitrato y nitrito), industrias fertilizantes (productos nitrogenados) y las mineras (drenaje de relaves). A pesar de que se han establecido normas gubernamentales y límites máximos permisibles para controlar los niveles de nitratos y nitritos, muchas de estas empresas no tienen un tratamiento adecuado de sus residuos o simplemente no tratan sus efluentes, de esta manera incumplen las normas y contaminan los cuerpos de agua (aguas superficiales y aguas subterráneas).

Los residuos domésticos tienen elevadas cantidades de compuestos nitrogenados que provienen principalmente de la orina y de los residuos alimenticios, posteriormente estos compuestos son transformados en nitrato y nitrito por bacterias nitrificantes. Se estima que a diario se desecha 13 g de nitrógeno por persona.

Adicionalmente, el problema de contaminación de nitratos por excretas de los animales se debe a la explotación descontrolada de avícolas y ganaderías. Los animales excretan diariamente grandes cantidades de nitrógeno que posteriormente son convertidos en nitratos.

4.1.3. Toxicidad

Altos niveles de nitrato ($> 50 \text{ ppm NO}_3^-$) pueden generar problemas en la salud de los seres humanos, especialmente en niños menores de 3 meses o madres gestantes [4-7].

Los nitratos al ser ingerido por los seres humanos son transformados en nitritos en el sistema digestivo, estos convierten la hemoglobina en metahemoglobina “Síndrome del bebe azul” la cual inhibe el transporte de oxígeno a la sangre. Este síndrome es más susceptible en niños menores de 3 meses y en madres gestantes, asimismo la presencia de nitrato puede generar anomalías en el cerebro del feto. A pesar de ser un proceso reversible, podría generar malformaciones congénitas, problemas cardiovasculares e incluso la muerte [1, 4, 6- 7].

Un trabajo realizado por Yang *et al.* [8] mostraron que los nitratos y nitritos pueden formar nitrosaminas y compuestos potencialmente cancerígenos. En los últimos estudios realizados por investigadores del Instituto de Salud Global de Barcelona (ISGlobal) se investigó el riesgo de cáncer colorrectal asociado con la exposición de nitrato en el agua potable y la dieta, en la cual informaron que los hombres podrían presentar cáncer rectal por efecto del consumo excesivo de carne, sin embargo, ellos sugirieron una mayor investigación de los efectos de nitratos presentes en las fuentes de agua [54].

Otro grupo de investigadores del ISGlogal estudiaron el riesgo de cáncer de ovario en las mujeres posmenopáusicas en Iowa por efectos de nitratos y nitrato. Con los resultados que obtuvieron llegaron a la conclusión que los nitratos presentes en la dieta no son responsables del cáncer. Por el contrario, la presencia de nitritos si tiene un efecto positivo en el cáncer de ovario, adicionalmente estimaron que los niveles de nitrato en aguas de pozo y agua potable podrían incrementar el riesgo de cáncer de ovario, por la posibilidad de formación de nitritos [55]. En la tabla 3 se presenta algunos efectos tóxicos de los nitratos.

Tabla 3. Efectos tóxicos del nitrato en diferentes concentraciones [56].

Efectos de los nitratos presentes en agua potable	Rango de concentración de nitrato (ppm)
Inofensivos para los seres humanos y los animales.	0 - 10
Inofensivo para personas adultas y para uso en ganadería.	11 - 20
Peligroso para personas adultas y animales jóvenes (bovinos).	21 - 40
No debería usarse como agua de consumo.	41 - 100
Es perjudicial para los seres humanos y los animales, no deberían ser usados.	≥ 100

4.1.4. Límites permisibles

Debido a los efectos que genera el consumo de agua con altos niveles de nitrato procedentes de las aguas subterráneas, los organismos internacionales han establecido normas para controlar estos efectos: La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido como límite máximo 50 ppm para NO_3^- (11 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$) y 3 ppm para NO_2^- (0.9 ppm $\text{NO}_2\text{-N}$) en agua para consumo humano [9] y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) sitúa este límite en 45mg/L NO_3^- (10 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$) y 3.3 mg/L NO_2^- (1 ppm $\text{NO}_2\text{-N}$) [10].

4.2. ARCILLAS

4.2.1. Arcillas naturales

La Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA) define a la arcilla como un material de origen natural constituido por minerales de grano muy fino ($2 \mu\text{m}$), que se caracteriza principalmente por su capacidad para endurecerse al ser secada y la gran plasticidad que presenta al ser sometida a presión [57-58].

Las arcillas son materiales de gran interés para el hombre desde épocas remotas, se encuentran formando parte del suelo y estas son originadas por los minerales primarios producto de un proceso de meteorización, un proceso hidrotermal o un proceso de recristalización. Asimismo, las arcillas están ampliamente distribuidas en zonas erosionadas, depósitos geológicos y sedimentos marinos. Debido a la abundancia y a las propiedades físico-químicas que poseen han sido aplicadas en distintas áreas como industria de la cerámica [59], industria del cemento [60], en nutrición animal [61], industria cosmética [62], industria del petróleo [63], industria farmacéutica [64], ingeniería de suelo [65] y como materiales adsorbentes de contaminantes [38, 66-67]. Este material es una fracción heterogénea, constituida por minerales de arcilla y minerales asociados:

a) Minerales de arcilla:

Constituidos por filosilicatos o llamados también silicatos laminares, su estructura cristalina se caracteriza por presentar capas de diferente estructura, una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O). La capa tetraédrica es de silicio $[\text{SiO}_4]$, donde los tetraedros se encuentran compartiendo tres átomos de oxígeno con tetraedros adyacentes, generando una lámina en la cual se origina un hueco hexagonal. La capa octaédrica está conformada por una secuencia de octaedros, los cuales se encuentran compartiendo un grupo hidroxilo o átomos de oxígeno en los vértices. Además en su interior pueden contener cationes divalentes o trivalentes (comúnmente Mg^{2+} y Al^{3+}) [68].

La clasificación de filosilicatos depende de cómo estén ordenadas las capas tetraédricas y octaédricas:

- **Tipo 1:1 o TO (Tetraedro-Octaedro):**

Cada unidad de este tipo de filosilicato está conformada por 2 capas; 1 tetraédrica y 1 octaédrica, unidas por enlaces débiles y la longitud que ocupan las capas es de 7Å (Figura 2). Las arcillas más representativas del grupo son: caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y crisolita ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

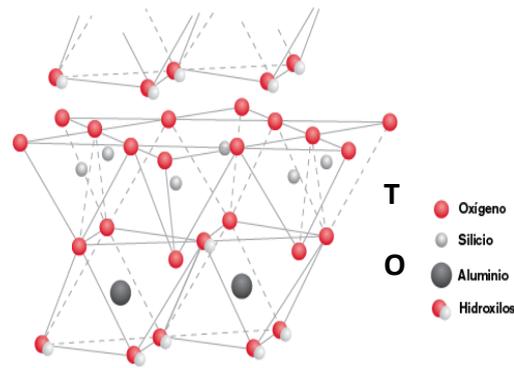


Figura 2. Estructura de la caolinita (filosilicatos del tipo 1:1) [69].

- **Tipo 2:1 o TOT (Tetraedro-Octaedro-Tetraedro)**

La unidad estructural de este tipo de filosilicato está constituida por tres capas, 1 octaédrica y 2 tetraédricas. La capa octaédrica se encuentra entre las dos capas tetraédricas formando una lámina tipo sándwich. Cada lámina está unida por iones alcalinos y alcalinos térreos a través de enlaces débiles y la longitud que ocupan las tres capas es de 10 Å. En este tipo de arcilla es común la existencia de imperfecciones y/o deformaciones generando sustituciones isomórficas que pueden producirse en cualquiera de las capas provocando que la lámina se cargue negativamente. Por ello, la presencia de cationes interlaminares o cationes de cambio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre otros) compensan esta carga negativa permitiendo la neutralidad eléctrica (Figura 3). Dentro de este grupo tenemos las siguientes arcillas que presentan láminas eléctricamente neutras como talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y pirofilita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y aquellas que presentan láminas eléctricamente no-neutras como esmectitas y micas [68, 69].

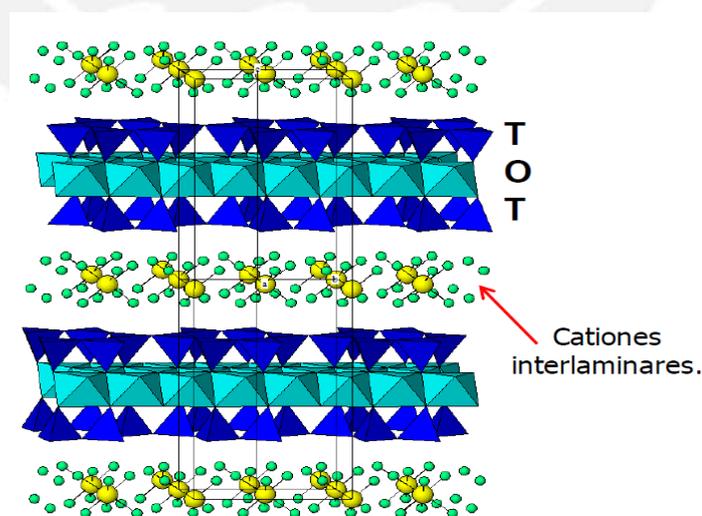


Figura 3. Estructura de los filosilicatos del tipo 2:1 (T-O-T). Esmectitas con presencia de cationes interlaminares [68].

b) Minerales asociados:

Constituidos por minerales que no son filosilicatos, estos son considerados como impurezas que pueden afectar a las propiedades y la pureza de la arcilla. Dentro de este grupo tenemos a los feldspatos, los carbonatos, los óxidos y el cuarzo, entre otros. Existen numerosos tratamientos para eliminar estos materiales asociados, los cuales implican reacciones químicas con agentes quelantes, agentes reductores y agentes oxidantes, entre otros.

4.2.2. Arcillas organofílicas

Las arcillas naturales presentan dos factores importantes que influyen en su aplicación en el proceso de adsorción de contaminantes: propiedad hidrofílica y la distancia interlaminar. Con la finalidad de mejorar estas propiedades se modifican las arcillas naturales mediante intercambio iónico entre los cationes de cambio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mn^{2+} , entre otros) y los cationes amonio cuaternario, obteniendo así las arcillas organofílicas [71- 72].

La interacción entre dichos cationes se lleva a cabo en 2 etapas: la primera, se basa principalmente en un intercambio con protones u otros contraiones presentes en la interfase sólido-líquido, en la segunda etapa, después de que la carga superficial ha sido compensada, las moléculas de la sal de amonio forman micelas (Figura 4) [70]. La eficacia de la adsorción de la sal de amonio depende de la densidad de carga negativa de la arcilla precursora, del grado de cambio y de la estructura que presenta la superficie. Asimismo, el tipo de capa que presenta la arcilla organofílica dependerá de la relación que exista entre la concentración de la sal de amonio y la capacidad de intercambio catiónico (C.E.C) de la arcilla precursora. Se puede formar una monocapa si la concentración de la sal de amonio es menor que C.E.C de la arcilla, una bicapa si la concentración de la sal de amonio es equivalente a la C.E.C de la arcilla y una capa pseudotricapa si la concentración de la sal es mayor que la C.E.C de la arcilla [72, 74- 75].

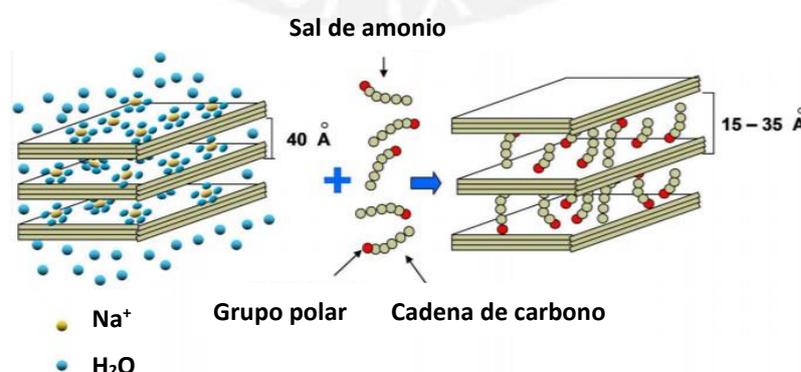


Figura 4. Obtención de una arcilla organofílica a partir de una arcilla homioiónica tratada con sal de amonio cuaternario [76].

Las arcillas organofílicas se clasifican en tres grupos [77]:

- Grupo I: Arcillas organofílicas obtenidas por intercambio catiónico con sales de amonio de cadena corta, como tetrametilamonio (TMA), benciltrietilamonio (BTEA) y azul de metileno.
- Grupo II: Arcillas organofílicas empleando tensoactivos catiónicos de cadena larga como el catión hexadeciltrimetilamonio (HDTMA).
- Grupo III: Se obtiene empleando más de un modificador orgánico, mediante la combinación de tensoactivos con polímeros o pequeños cationes orgánicos con surfactantes catiónicos.

En el presente trabajo de tesis se emplearán arcillas organofílicas modificadas con dos sales amónicas cuaternarias de diferente tamaño y con distintos grupos en su estructura: el catión HDTMA el cual posee una larga cadena lineal y 3 metilos unidos al nitrógeno, y el catión BTEA que posee un grupo bencilo y 3 etilos unidos al nitrógeno. Estudios previos mostraron que el catión HDTMA al incrementar el espaciado interlaminar de la arcilla permitió exponer un gran número de sitios activos [33], además de mencionar que la presencia del grupo metilo incrementó la capacidad de adsorción en comparación con el grupo etilo [41, 78]. Con respecto al catión BTEA, estudios anteriores mencionaron que una cantidad de sal amónica equivalente a 25% y 50% de la C.E.C de la arcilla incrementó la carga negativa de la superficie de la arcilla, lo que podría generar repulsiones electrostáticas con los aniones y en consecuencia podría afectar la adsorción [39-40]. En la figura 5 se observa los cationes presentes en las sales de amonio.

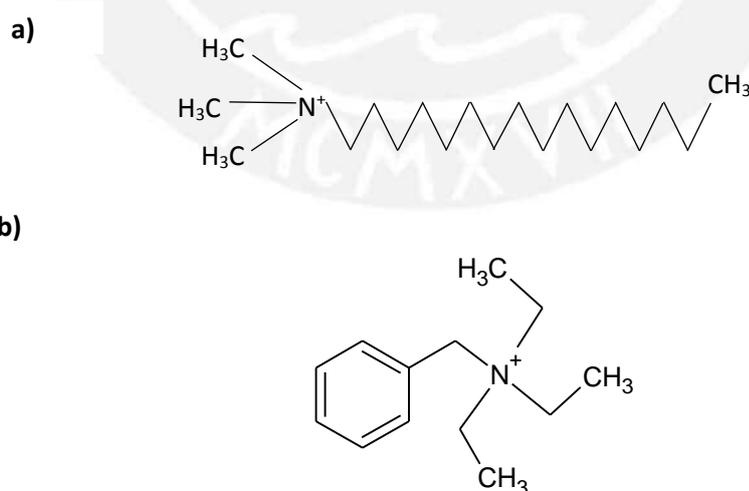


Figura 5. Estructuras de los cationes de amonio: a) Catión hexadeciltrimetilamonio (HDTMA),
b) catión benciltrietilamonio (BTEA).

4.2.3. Propiedades físico-químicas de las arcillas

a) Capacidad de hinchamiento

Esta propiedad es característica de las esmectitas, y se genera debido a la solvatación que experimentan los cationes interlaminares, permitiendo una variación del espacio interlaminar. El grado de hidratación depende directamente de la naturaleza del catión interlaminar y de la carga laminar. Si el catión interlaminar es el Na^+ se obtendrá una alta capacidad de hinchamiento (mayor espaciado interlaminar) y si el catión es Ca^{2+} o Mg^{2+} se obtendrá una baja capacidad de hinchamiento (menor espaciado interlaminar) [79].

b) Capacidad de intercambio catiónico (C.E.C)

La capacidad de intercambio catiónico se expresa como la suma de todos los cationes de cambio que una arcilla puede adsorber o desorber en contacto con una solución acuosa. Las arcillas comúnmente están constituidas por varios cationes de cambio (Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ entre otros). Por ejemplo, la vermiculita presenta una C.E.C comprendida entre 100-200 meq/100 g a diferencia de la caolinita que presenta un valor bajo de C.E.C. de 15 meq/100 g como máximo [79].

c) Superficie específica

Las arcillas presentan una apreciable área superficial debido a que poseen un tamaño de poro muy pequeño. La superficie específica se determina como la suma del área superficial externa e interna por unidad de masa y se expresa en m^2/g . La montmorillonita natural presenta un área superficial de alrededor de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la caolinita posee una reducida área superficial de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ [68].

d) Plasticidad

Esta propiedad se define como la capacidad de deformación de las arcillas al ser sometida a un esfuerzo mecánico. La plasticidad depende principalmente del tamaño de la partícula y de la estructura laminar, mientras más pequeña sea la partícula el material será más plástico.

e) Capacidad de adsorción

Esta propiedad está relacionada con la reactividad química de la superficie y la porosidad que presenta la arcilla. La adsorción de un líquido o un gas se producen sobre la superficie de la arcilla y la capacidad de adsorción se expresa en mg de material adsorbido por gramo de material adsorbente (mg/g). La capacidad de adsorción depende de la interacción y afinidad

entre adsorbato-adsorbente, mientras mayor sea dicha afinidad mayor será la capacidad de adsorción [68].

4.3. PROCESO DE ADSORCIÓN

El termino adsorción fue propuesto por Bois-Reymond en 1881, y la teoría de adsorción fue desarrollada por varios investigadores como: Kaysier, London, Custers, Lener y Boer. La adsorción es un proceso superficial en el cual se transfiere el adsorbato de una fase (líquida o gas) y este se concentra sobre la superficie de una fase sólida (adsorbente).

Existen dos tipos de adsorción según la atracción entre el adsorbato y el adsorbente.

- Adsorción física (Fisorción): Es un proceso en la cual el adsorbato se une a la superficie del adsorbente por fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas, y se ve favorecida a bajas temperaturas. No es específica y se caracteriza por tener baja entalpia de adsorción $\Delta H = 20 - 40 \text{ kJ/mol}$.
- Adsorción química (Quimisorción): Este proceso implica una fuerte interacción química entre adsorbato – adsorbente, por lo que el proceso es irreversible y específico. Se ve favorecida a altas temperaturas y presenta una alta entalpia de adsorción $\Delta H = 200-400 \text{ kJ/mol}$.

4.3.1 Cinéticas de adsorción

La correlación de los resultados cinéticos con los modelos permite determinar la constante cinética, el tiempo de equilibrio y predecir el mecanismo de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. Las curvas de cinética se obtienen al graficar la capacidad de adsorción versus el tiempo de contacto. Los modelos que se emplearán en esta investigación son: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

a) Modelo cinético de pseudo primer orden

En 1898 Lagergren [80] sugirió el modelo cinético de pseudo primer orden, este fue la primera ecuación de velocidad que permitió describir la adsorción de un sistema líquido basado en la capacidad de un sólido. La adsorción se basa en la diferencia entre la capacidad de adsorción en el equilibrio y el obtenido en un determinado tiempo t . El modelo en su forma linealizada está dado por la ecuación 3:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

Donde:

q_e (mg/g): capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbente en el equilibrio

q_t (mg/g): capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbente en el tiempo t

k_1 : constante cinética del modelo de pseudo primer orden

t (min): tiempo de contacto

b) Modelo cinético de pseudo segundo orden

Desarrollado por Ho y Mckay [81], este modelo describe principalmente la interacción química entre adsorbente y adsorbato, y considera que la adsorción depende de la concentración de los sitios activos.

El modelo en su forma linealizada está dado por la ecuación 4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Donde:

q_e (mg/g): capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbente en el equilibrio.

q_t (mg/g): capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbente en el tiempo t.

k_2 : constante cinética del modelo de pseudo segundo orden.

t (min): tiempo de contacto.

c) Modelo cinético de Elovich

Este modelo es aplicable para procesos de quimisorción, y define que los sitios activos del material adsorbente son heterogéneos, lo cual genera diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea [82]. El modelo en su forma linealizada está dado por la ecuación 5:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha x \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

Donde:

q_t (mg/g): capacidad de adsorción del soluto sobre el adsorbente en el tiempo t

α (mg/(g.min)): velocidad inicial de adsorción

β (g/mg): parámetro que puede tomar un valor entre 0 y 1, la cual esta relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción

t (min): tiempo de contacto.

4.3.2. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la expresión matemática que establece la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en la solución y la concentración del adsorbato retenido en la superficie del adsorbente a una temperatura constante. Una 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 se correlacionarán los datos experimentales obtenidos con los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlinch-Peterson y Dubinin-Radushkevich para un sistema sólido-líquido.

a) Isotermas de adsorción en un sistema sólido-gas.

En un sistema sólido-gas, la isoterma de adsorción se expresa mediante la cantidad de gas adsorbido versus la presión relativa del gas aplicado. En 1938 Brunauer *et al.* propusieron 6 tipos de isotermas de adsorción para un sistema sólido-gas [83,84] y en el 2015 Thommes *et al.* [85] propusieron una nueva clasificación de isotermas. En la figura 6 se muestra la clasificación actualizada.

- **Isoterma tipo I:** Esta isoterma es característica en los sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (carbones activados, zeolita y algunos óxidos porosos). La gráfica presenta una curva cóncava, asimismo se observa que al aumentar la presión relativa la cantidad adsorbida se incrementa hasta alcanzar un valor constante. La isoterma tipo I(a) son propios de materiales microporosos con microporos estrechos (≤ 1 nm) y la isoterma tipo I(b) se presenta en materiales con microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos (≤ 2.5 nm).

- **Isoterma tipo II:** Esta forma de isoterma se obtiene sobre sólidos no porosos o macroporosos (poros > 50 nm). La gráfica se caracteriza por presentar una curva cóncava hasta el punto B (recubrimiento completo de la monocapa), después de este punto la adsorción se incrementa rápidamente lo cual indica una adsorción en multicapa, el grosor de esta multicapa adsorbida aumenta sin límite cuando la presión relativa es igual a 1.

- **Isoterma tipo III:** Esta isoterma es característica en sistemas que presentan interacción débil entre adsorbato – adsorbente, lo que hace necesario aumentar la presión relativa hasta un valor determinado para que la adsorción sea apreciable, es poco frecuente. La gráfica

muestra una curva convexa para todo el intervalo de presión relativa aplicado. Además no presenta el punto B, es decir la formación de monocapa no es identificable.

- **Isoterma tipo IV:** Esta isoterma se presenta en materiales mesoporosos (poros 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). La grafica muestra a bajas presiones una trayectoria similar a la de una isoterma tipo II, seguida de una formación de meseta de saturación de longitud variable producto de un fenómeno de condensación de poros. La isoterma tipo IV(a) presenta una formación de histéresis, esto ocurre cuando la anchura de poros (≥ 4 nm) sobrepasa una determinada anchura critica que depende del sistema de adsorción y temperatura. Con respecto a la isoterma tipo IV (b) no presenta histéresis, debido a que los materiales adsorbentes presentan mesoporos de menor anchura (≤ 4 nm).

- **Isoterma tipo V:** Esta isoterma se obtiene de sólidos mesoporosos. La gráfica presenta un tramo inicial similar a la isoterma tipo III (interacción débil entre adsorbato y adsorbente), pero a diferencia de la otra esta presenta ciclo de histéresis.

- **Isoterma tipo VI:** Se la conoce también como isoterma escalonada, es poco común y es característico en sólidos con una superficie poco porosa muy uniforme y la nitidez de los escalones depende del sistema y temperatura de trabajo. Uno de los mejores ejemplos de esta isoterma es la adsorción de argón o criptón a bajas temperaturas sobre negro de carbón grafitizado.

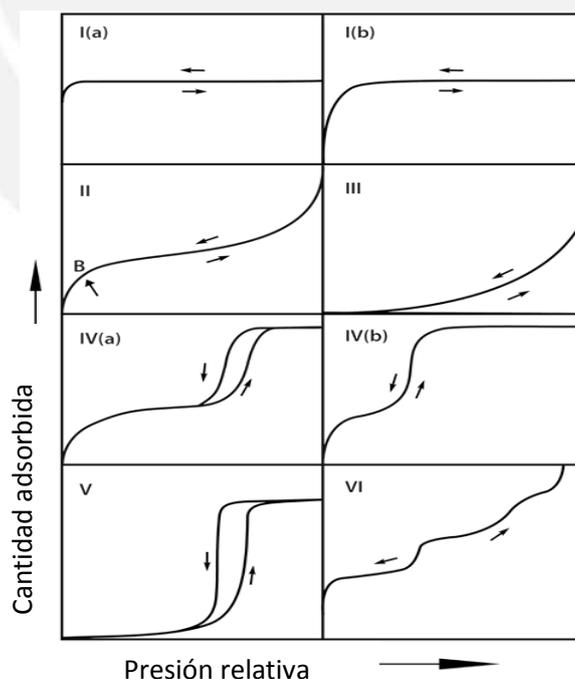


Figura 6. Clasificación de las isothermas de adsorción de gases propuesta por Thommes *et al.* [85].

b) Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido

En 1974 Giles propuso cuatro clases de isotermas de adsorción y esta actualmente es la recomendada por la IUPAC para el estudio de isotermas de adsorción [86-88].

- **Isoterma de clase "C":** La curva que presenta es una línea recta que empieza desde el origen. Este comportamiento indica que la capacidad de adsorción y la concentración del adsorbato en el equilibrio es proporcional.

- **Isoterma de clase "L":** La curva es de tipo cóncava lo cual indica una saturación progresiva del material adsorbente. Esta clase puede formar 2 grupos: una que presenta la formación de una meseta (capacidad de adsorción limitada y constante) y la otra que no presenta la formación de una meseta (el material no presenta una limitada capacidad de adsorción).

- **Isoterma de clase "H":** Esta clase de isoterma se caracteriza por presentar una curva con pendiente inicial muy pronunciada debido a una fuerte interacción adsorbato-adsorbente

- **Isoterma de clase "S":** La curva de esta isoterma es de tipo cóncava. La formación de la isoterma tipo S puede generarse por dos causas, la primera por una asociación cooperativa entre moléculas adsorbidas y la segunda como consecuencia de la inhibición de la adsorción de un soluto por una reacción de competición en el seno de la disolución (punto de inflexión).

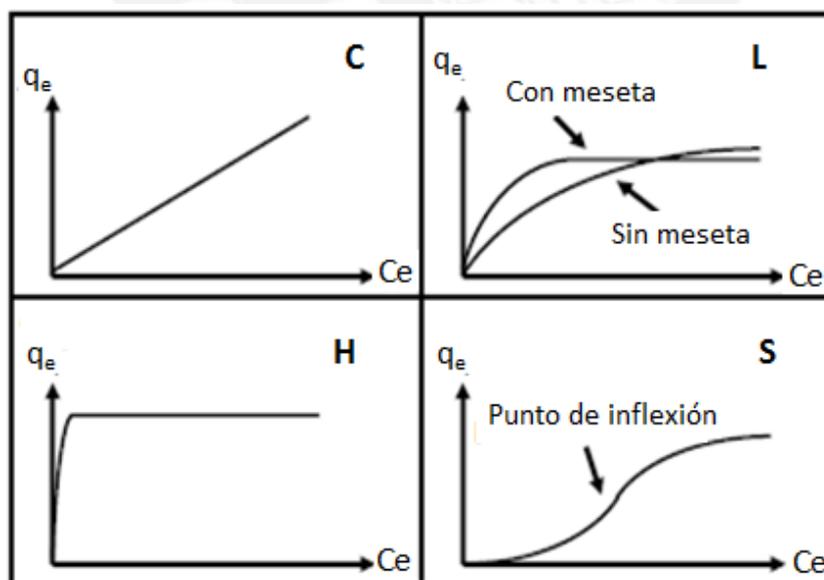


Figura 7. Clasificación de las isotermas de adsorción en sistemas sólido-líquido [86].

c) Modelos de isoterma de adsorción

- **Isoterma Freundlich**

La isoterma de Freundlich, asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos activos con diferentes potenciales de adsorción [44, 89].

La forma linealizada de este modelo está dada por la ecuación 6:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Donde:

C_e (mg/L): concentración del adsorbato en el equilibrio.

q_e (mg/g): capacidad de adsorción en el equilibrio.

$K_f, 1/n$: Constantes de Freundlich.

- **Isoterma de Langmuir**

La ecuación fue determinada por Irving Langmuir en 1916. Corresponde a una adsorción en monocapa, la capacidad de adsorción aumenta con la concentración en el equilibrio hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento total de la superficie de una monocapa [44].

El modelo de isoterma de Langmuir en su forma linealizada está dada por la ecuación 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Donde:

q_e (mg/g): capacidad de adsorción o cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio.

K_L (L/mg): constante de Langmuir.

C_e (mg/L): concentración del adsorbato en el equilibrio.

q_m (mg/g): capacidad de adsorción de la monocapa.

- **Isoterma de Redlich-Peterson**

La isoterma de Redlich-Peterson combina los elementos de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich y el mecanismo de adsorción es un híbrido único [90].

La ecuación linealizada de esta isoterma está dada por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_R} + \frac{a_R^\beta}{K_R} C_e^\beta \quad (8)$$

Donde:

C_e (mg/L): concentración del adsorbato en el equilibrio

q_e (mg/g): capacidad de adsorción en el equilibrio

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)

- **Isoterma de Dubinin-Radushkevich**

Este modelo de isoterma considera que el mecanismo de adsorción se expresa mediante una distribución de energía Gaussiana sobre una superficie heterogénea [91]. Es usada también para mostrar la naturaleza del proceso de adsorción: física o química. La forma linealizada del modelo Dubinin-Radushkevich está dada por la ecuación 9:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - B_{DR} \varepsilon^2 \quad (9)$$

Donde:

C_e (mg/L): concentración del adsorbato en el equilibrio

q_e (mg/g): capacidad de adsorción

q_{\max} (mg/g): máxima capacidad de adsorción

B_{DR} : constante relacionada a la energía de adsorción

ε : Potencial de Polanyi, es un parámetro que se obtiene de la ecuación (10)

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

Donde:

R : constante universal de los gases ideales (8.314 J/mol.K)

T : temperatura absoluta (K)

Para determinar la energía de adsorción (E), se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (11)$$

Este valor es útil para determinar el tipo de proceso de adsorción. La adsorción física, el intercambio iónico y la adsorción química ocurren a los valores: $E < 8$ kJ/mol, $8-16$ kJ/mol y $E > 16$ kJ/mol, respectivamente.

5. METODOLOGÍA

5.1. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS:

5.1.1. Reactivos y materiales

Nitrato de potasio (Merck, 99,995%), nitrito de Sodio (Merck, 99,99%), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (Merck ,97%), cloruro de benciltrietilamonio (Merck, 98%), cloruro de sodio (Merck, 99,5%), hidróxido de sodio (Merck, 99%), ácido clorhídrico (Merck, 37% w/v), biftalato de potasio (Merk, p.a.), N-(1-Naftil)-etilendiamina dihidrocloruro (Merck, 98%), sulfanilamida (Merck, 99%), ácido fosfórico (Merck, 85%), membrana de intercambio iónico (Spectra/pro^R MWCO:25000 width 34mm), papel filtro N°42 (125mm diámetro), arcilla bentonita cálcica FULASOFT-1 (Clariant), arcilla homoiónica sódica CLARIT-P (Clariant).

5.1.2. Equipos

Balanza analítica (NAPCO, modelo ESJ200-4), estufa (Ecocell MM group), agitador orbital Innova-2000, agitador magnético (VELP SCIENTIFICA, modelo F20330164), potenciómetro (SI analytics, modelo 850), electrodo (SI analytics, modelo BlueLine 14pH) espectrofotómetro UV-VIS (Agilent 8453), espectrofotómetro UV-VIS (Macherey-Nagel, modelo NANOCOLOR 500D), espectrómetro Infrarrojo (Perkin Elmer Spectrum, modelo 100 FT-IR), difractómetro de rayos X (Bruker, modelo D8-FOCUS), microscopio electrónico (SEM) (FEI Qanta, modelo 650), espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) (FEI Quanta, modelo 650) y Equipo de Sorción de N₂ (Micromeritics, modelo Gemini VII 2390t).

5.2 PREPARACIÓN DE MATERIALES ADSORBENTES Y SOLUCIONES

5.2.1 Características del material precursor

Las propiedades que presentan las arcillas dependen mucho de la estructura y la composición [92]. Para la preparación de los materiales adsorbentes se empleó como precursor la arcilla cálcica natural (FULASOFT -1) a la cual se denominó FS y esta misma arcilla fue intercambiada por Na⁺ (CLARIAT-P) a la que se denominó CP, ambas arcillas procedentes de la compañía CLARIANT. Las características de los materiales precursores se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Características de los materiales precursores.

Características	FS	CP
Color	Blanco	Blanco
Olor	Sin olores extraños	Sin olores extraños
Capacidad de hinchamiento (cm ³ /100)	6	10
Contenido de sílice	3% máx.	3% máx.
C.E.C. ¹ (meq/100g)	70	100
Humedad	13% max	13% max
pH	8	10

¹C.E.C: capacidad de intercambio catiónico.

5.2.2 Preparación de las arcillas organofílicas

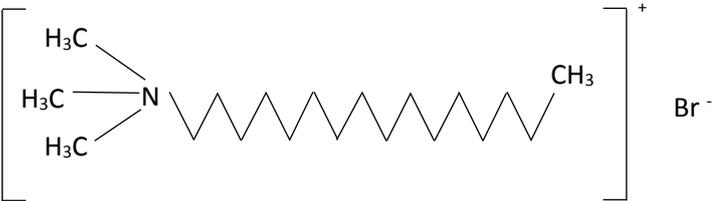
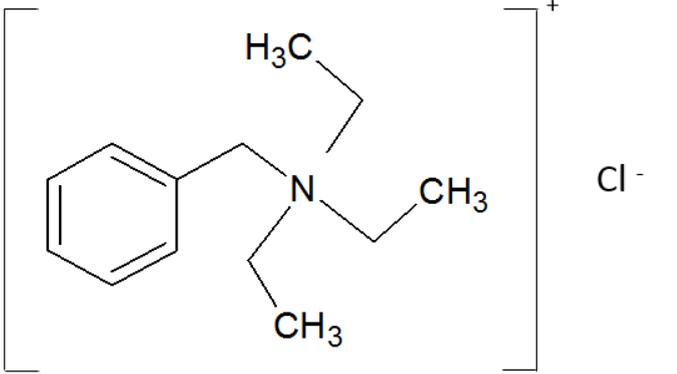
Las arcillas organofílicas se obtuvieron mediante el intercambio iónico de los cationes de cambio presentes en las arcillas precursoras por cationes amonio cuaternarios de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio (BTEA). En la tabla 5 se observa la denominación asignada para cada arcilla organofílica obtenidas a partir de las arcillas cálcicas y sódicas intercambiadas con los cationes HDTMA y BTEA, respectivamente, y en la tabla 6 se muestran las estructuras químicas y características fisicoquímicas de las sales de amonio cuaternario empleadas.

Para la preparación de las arcillas organofílicas se siguió la metodología empleada por Lazo [93]. Se preparó una suspensión de arcilla al 1% (20 g de arcilla en 2 L de agua desionizada), y las soluciones de cada sal de amonio, empleando una cantidad equivalente a 1.5, 2.5 y 4.0 C.E.C de la arcilla precursora, para ello se disolvió cada sal en 0.5 L de agua desionizada. Después se adicionó lentamente la solución de cada sal a la suspensión de arcilla, el intercambio catiónico se llevó a cabo durante 12 h a temperatura ambiente y bajo agitación, seguidamente por medio de una decantación se separó el producto y se lavó, utilizando membranas de diálisis hasta que la conductividad del agua residual alcanzó un valor de 20 μ S/cm. Finalmente el sólido obtenido se secó a 60°C durante 2 días, se molió y se tamizó con mallas # 130 y # 100. En la figura 8 se presenta un diagrama de flujo detallado del proceso empleado para la preparación de las arcillas organofílicas.

Tabla 5. Denominación asignada para cada material adsorbente.

Arcillas organofílicas	Descripción
CP-HDTMA-1.5	Arcilla CP intercambiada con el catión HDTMA con una cantidad equivalente a 1.5 C.E.C de la arcilla precursora.
CP-HDTMA-2.5	Arcilla CP intercambiada con el catión HDTMA con una cantidad equivalente a 2.5 C.E.C de la arcilla precursora.
CP-HDTMA-4.0	Arcilla CP intercambiada con el catión HDTMA con una cantidad equivalente a 4.0 C.E.C de la arcilla precursora.
CP-BTEA-1.5	Arcilla CP intercambiada con el catión BTEA con una cantidad equivalente a 1.5 C.E.C de la arcilla precursora
CP-BTEA-2.5	Arcilla CP intercambiada con el catión BTEA con una cantidad equivalente a 2.5 C.E.C de la arcilla precursora.
CP-BTEA-4.0	Arcilla CP intercambiada con el catión BTEA con una cantidad equivalente a 4.0 C.E.C de la arcilla precursora.
FS-HDTMA-1.5	Arcilla FS intercambiada con el catión HDTMA con una cantidad equivalente a 1.5 C.E.C de la arcilla precursora.
FS-HDTMA-2.5	Arcilla FS intercambiada con el catión HDTMA con una cantidad equivalente a 2.5 C.E.C de la arcilla precursora.
FS-HDTMA-4.0	Arcilla FS intercambiada con el catión HDTMA con una cantidad equivalente a 4.0 C.E.C de la arcilla precursora.
FS-BTEA-1.5	Arcilla FS intercambiada con el catión BTEA con una cantidad equivalente a 1.5 C.E.C de la arcilla precursora.
FS-BTEA-2.5	Arcilla FS intercambiada con el catión BTEA con una cantidad equivalente a 2.5 C.E.C de la arcilla precursora
FS-BTEA-4.0	Arcilla FS intercambiada con el catión BTEA con una cantidad equivalente a 4.0 C.E.C de la arcilla precursora.

Tabla 6. Características de las sales de amonio cuaternario.

Estructura química	Características
 <p data-bbox="355 645 932 678">Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA)</p>	<p data-bbox="1134 360 1294 394"><i>Color:</i> Blanco</p> <p data-bbox="1107 439 1318 472"><i>Fórmula química:</i> [C₁₉H₄₂N]⁺Br⁻</p> <p data-bbox="1110 573 1315 607"><i>Masa Molecular:</i> 346.46 g/mol</p> <p data-bbox="1115 707 1310 741"><i>Punto de fusión:</i> 250-256°C</p>
 <p data-bbox="411 1350 873 1384">Cloruro de Benciltriethylamonio (BTEA)</p>	<p data-bbox="1134 875 1294 909"><i>Color:</i> Blanco</p> <p data-bbox="1107 954 1318 987"><i>Fórmula química:</i> [C₁₃H₂₂N]⁺Cl⁻</p> <p data-bbox="1110 1088 1315 1122"><i>Masa Molecular:</i> 277.78 g/mol</p> <p data-bbox="1115 1223 1310 1256"><i>Punto de fusión:</i> 182-185 °C</p>

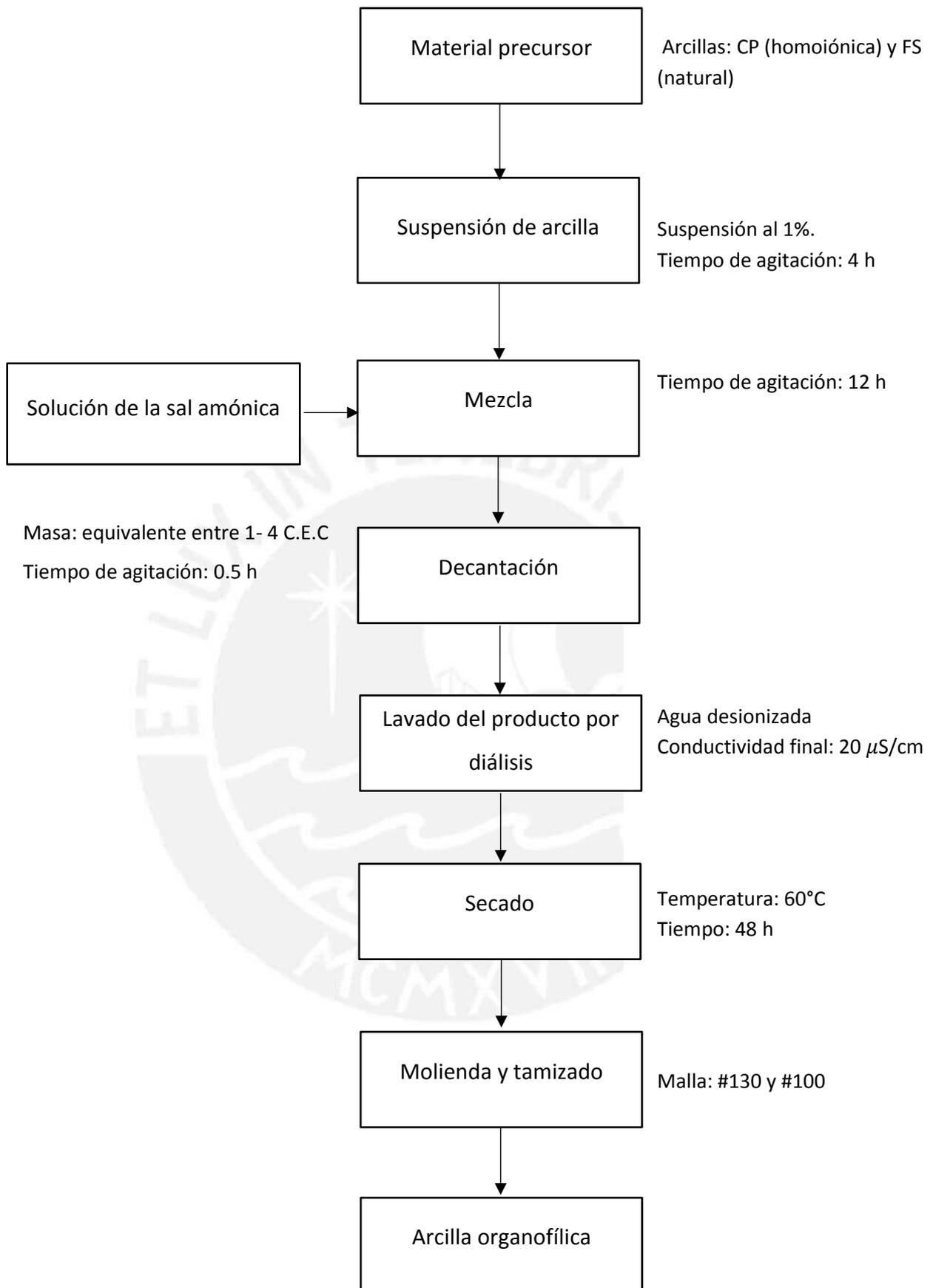


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso empleado para la preparación de arcillas organofílicas.

5.2.3 Preparación de soluciones de nitrato y nitrito

Las soluciones de nitrato se prepararon a partir de KNO_3 (Merck, 99,995%), en un rango de concentraciones de 10-100 ppm de $\text{NO}_3\text{-N}$, para lo cual se pesó 0.7218 g de KNO_3 en 1L de agua desionizada (100 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$), a partir de esta se prepararon por dilución las otras concentraciones.

Las soluciones de nitrito se prepararon a partir de NaNO_2 (Merck, 99,99%), las concentraciones se prepararon en un rango de 0.5 a 4 ppm de $\text{NO}_2\text{-N}$, por ello se preparó una solución de 100 ppm de $\text{NO}_2\text{-N}$, se pesó 0.4928 g de NaNO_2 en 1 L de agua desionizada, a partir de esta se prepararon por dilución las otras concentraciones.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

a) Análisis estructural

- Análisis por difracción de rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X permitió determinar la estructura cristalina del material y la variación del espaciado interlaminar (d_{001}) de las arcillas precursoras al ser modificadas con sales de amonio. Para este análisis se empleó un difractómetro de la marca Bruker, modelo D8-FOCUS, que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. Se empleó un generador de rayos X a 40 kV y 40 mA, con una fuente de radiación de $\text{Cu}_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ con filtro de Ni. Los difractogramas fueron registrados en el intervalo angular (2θ) de 2-80°, a una velocidad de 2°/min [94-96]. Para cada ensayo se utilizó aproximadamente 500 mg de muestra.

El espaciado interlaminar (d_{001}) se calculó mediante la siguiente ecuación que expresa la ley de Bragg (Ecuación 12):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (12)$$

Donde:

λ (Å): longitud de onda del haz incidente

θ : ángulo de difracción, extraída del difractograma

- **Análisis de la acidez total y basicidad total**

Se determinó la acidez total y la basicidad total empleando el método de titulación potenciométrica o Titulación de Boehm [96-97], para lo cual se preparó 2 soluciones: una de HCl 0.05 M y otra de NaOH 0.05 M. Ambas fueron previamente estandarizadas; para la solución de NaOH se empleó la sal de biftalato de potasio y esta a su vez sirvió para estandarizar la solución de HCl. Para el análisis se pesó 0.1 g de la arcilla, luego se adicionó 20 mL de HCl 0.05 M para determinar la basicidad total. La mezcla se mantuvo en agitación por 48 h a temperatura ambiente, empleando un agitador múltiple (VELP Scientific Multistiner 15). Finalmente, se filtró la muestra, se tomó una alícuota de 5 mL de cada solución filtrada y se valoró con una solución de NaOH 0.05 M. Un procedimiento similar se realizó para determinar la acidez total, en este caso se utilizó NaOH 0.05 M y la valoración final se realizó con HCl 0.05 M.

- **Determinación del punto de carga cero (PZC)**

Se determinó el punto de carga cero (PZC - point of zero charge) empleando la metodología realizada en investigaciones anteriores [98,99]. Para ello se prepararon soluciones ácidas y básicas en un rango de pH 1-12, para regular este pH se utilizó NaOH (0.1 M) y HCl (0.1 M), se midió el pH inicial de cada solución. En una serie de viales se colocó 0.05 g de la arcilla en estudio (arcillas precursoras y organofílicas), luego se adicionó en cada vial 20 mL de la solución ácida (HCl) preparada anteriormente, el mismo procedimiento se repitió con la solución básica (NaOH), luego todos los viales se agitaron durante 24 h a temperatura ambiente, empleando un agitador múltiple (VELP Scientific Multistiner 15). Finalmente, se filtró la solución contenida en cada vial y se midió el pH final de la solución filtrada con un potenciómetro WTW Series modelo PH730. La determinación gráfica de PZC (valor de pH en la que la superficie del adsorbato tiene carga superficial de cero), se obtuvo al graficar los valores de ΔpH versus pH inicial de cada arcilla precursora y organofílica.

- **Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)**

Mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), se pudo evaluar los cambios estructurales de la arcilla precursora al ser modificada y determinar los grupos funcionales presentes en cada material. Para este análisis se empleó el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Frontier, ubicado en el Laboratorio Instrumental de la Sección Química. Las arcillas precursoras y organofílicas fueron molidas y mezcladas al 1% con KBr, esta mezcla fue comprimida con una prensa de troquel mecánico para formar una pastilla delgada, y fue analizada en el rango de 400-4000 cm^{-1} .

b) Análisis morfológico y de composición química.

Para analizar la morfología de las arcillas precursoras y organofílicas, se empleó un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) de la marca FEI modelo Qanta 650, ubicado en el Laboratorio de Microanálisis de la PUCP. Previo al análisis, las arcillas precursoras y organofílicas fueron secadas a 60°C en la estufa y colocadas sobre una oblea de cobre y esta a su vez sobre una oblea de carbón. Las muestras se introdujeron dentro de una cámara a la cual se le aplicó alto vacío. El SEM presenta 3 sistemas de detección: electrones secundarios (ETD), electrones retrodispersivos (CBS) y detección mixta (MIX). Mediante la ayuda de un software se establecieron las condiciones para el análisis y se obtuvo las micrografías SEM con aumentos de 3000x.

c) Análisis textural

El análisis textural se realizó aplicando la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno. Se utilizó un equipo Gemini VII modelo 2390t ubicado en el Laboratorio de Adsorción de la PUCP. Antes del análisis, las arcillas precursoras y organofílicas fueron secadas a 60°C por 24 h, luego las arcillas precursoras fueron desgasificadas a 200°C por 3 h, mientras que las arcillas organofílicas fueron sometidas a una desgasificación a 120°C durante 3 h [100], esta diferencia de temperatura se debe a la presencia de sal de amonio en las arcillas organofílicas, cuya desintegración se produce a 202°C. [95-101]. Este tratamiento se realizó con el objetivo de eliminar la humedad o cualquier sustancia no deseable retenida en la superficie del sólido.

El área superficial y la porosidad de las arcillas se calculó mediante las isotermas de adsorción y desorción de N₂ a 77K obtenidas al graficar el volumen adsorbido de N₂ versus presión relativa (p/p₀). Para determinar el área superficial específica (S_{BET}) se empleó la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Ecuación 13) [102,103].

$$\frac{1}{V\left[\left(\frac{p}{p_0}\right) - 1\right]} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (13)$$

Donde:

V (cm³/g): es el volumen de N₂ adsorbido

p : presión en equilibrio

p₀ : presión de saturación del gas

V_m (cm³/g): volumen de gas adsorbido en la monocapa

c: constante BET

Para determinar el volumen y el área microporosa se empleó el método t-plot propuesto por Greg y Sing [97-98], para lo cual se aplicó la ecuación 14:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.5} \quad (14)$$

Donde:

t (nm) : representa el grosor estadístico de la capa adsorbida de N₂

p : presión en equilibrio

p_o : presión de saturación del gas

5.4 CUANTIFICACIÓN DE NITRATOS Y NITRITOS

- **Cuantificación de nitratos**

Para cuantificar la cantidad de nitratos se empleó el método estandarizado SM-4500-NO₃⁻-B [104]. Para ello se preparó una curva de calibración con 8 puntos en el rango de 0 a 7 ppm de NO₃-N en un volumen de 50 mL y se adicionó 1mL de HCl 1N, luego se analizaron las soluciones a dos longitudes de onda: 220 nm y 275 nm utilizando el espectrofotómetro UV-VIS modelo Agilent 8453, ubicado en el Laboratorio Instrumental de la Sección Química. La concentración inicial y final de nitratos (después del proceso de adsorción) fueron analizadas siguiendo el mismo procedimiento, pero debido a la elevada concentración del analito, se realizaron diluciones para que estén dentro del rango de la curva de calibración (Anexo 9.1).

- **Cuantificación de nitritos**

Para determinar la concentración de nitritos se empleó el método colorimétrico estandarizado SM-4500-NO₂⁻-B [105]. Esta técnica se basa en la formación de un complejo púrpura rojizo a pH entre 2-2.5 por reacción de diazotación de sulfanilamida con N-(1-naftil)-etilendiamina dihidrocloruro, las cuales fueron analizadas a una longitud de onda de 543 nm en el equipo UV-VIS modelo Agilent 8453. Se preparó una curva de calibración en el rango de 0 a 0.25 ppm de NO₂-N en un volumen de 25 mL, se adicionó 1 mL del reactivo de color (se pesó 2.5 g de sulfanilamida y 0.25 g N-(1-Naftil)-etilendiamina dihidrocloruro y se disolvió en 250 mL de ácido fosfórico al 10%) y se analizó en un intervalo de 15 min en el UV-VIS. La concentración inicial y final de nitritos (después del proceso de adsorción), fueron analizadas siguiendo el mismo procedimiento, de manera similar a la cuantificación de nitratos, estas también fueron sometidas a dilución con la finalidad de que las concentraciones estén contenidas dentro del rango de linealidad de la curva de calibración (Anexo 9.1).

5.5 DETERMINACIÓN DE LAS CURVAS CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

a) Cinética de adsorción

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en sistema *batch*, para ello se utilizó una serie de viales, y en cada uno se pesó 0.05 g del material adsorbente (arcilla precursora y organofílica), luego se adicionó 20 mL de solución de adsorbato (para el análisis de nitratos se utilizó una concentración inicial de 25 ppm de NO₃-N y en el caso de nitritos se empleó 2 ppm de NO₂-N). La mezcla se agitó a 300rpm a temperatura ambiente y en cada vial la mezcla se mantuvo con diversos tiempos de contacto: 1, 3, 5, 8, 10, 15, 30, 60 y 90 min, al finalizar el tiempo establecido se filtró con papel Whatman #42 y se midió la concentración del adsorbato remanente empleando la técnica descrita en el ítem 5.4. La capacidad de adsorción se determinó aplicando la ecuación 15:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (15)$$

Donde:

C₀ (mg/L): Concentración inicial del adsorbato.

C_t (mg/L): Concentración remanente del adsorbato después de un tiempo t de contacto.

V (L): Volumen del adsorbato.

m (g): Masa del material adsorbente.

Las curvas cinéticas se obtuvieron al graficar la capacidad de adsorción “q_t” versus tiempo de contacto “t”, mediante el cual se obtuvo el tiempo de equilibrio. Posteriormente, los resultados cinéticos experimentales fueron correlacionados con los modelos cinéticos de: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich, para establecer la constante cinética y el posible tipo de adsorción [44].

b) Isotermas de adsorción

Cada punto de la isoterma de adsorción se obtuvo empleando el tiempo de equilibrio previamente determinado en los ensayos cinéticos. Para ello se utilizó una serie de viales, en cada uno se pesó 0.05 g del material adsorbente y se adicionó 20 mL del adsorbato con diferentes concentraciones iniciales (en el caso del nitrato se utilizaron concentraciones de 10, 15, 20, 25, 50 y 100 ppm NO₃-N y para el nitrito, las concentraciones iniciales fueron de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 y 4.0 ppm NO₂-N). Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente.

La capacidad de adsorción en el equilibrio se determinó aplicando la ecuación 16:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (16)$$

Donde:

C_0 (mg/L) : Concentración inicial del adsorbato.

C_e (mg/L): Concentración del adsorbato en el equilibrio.

V (L): Volumen del adsorbato.

m (g): Masa del material adsorbente.

La isoterma se obtuvo al graficar la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) versus la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e). Los resultados experimentales de dichas isothermas fueron correlacionados con los siguientes modelos: Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson y Dubinin- Radushkevich [37], para poder establecer la capacidad máxima de adsorción de cada arcilla y dilucidar el posible proceso de adsorción.

c) Correlación de los resultados experimentales con los modelos cinéticos y de isothermas

Los resultados experimentales fueron correlacionados con diferentes modelos cinéticos y de isothermas con el fin de obtener los respectivos parámetros de adsorción y poder explicar el mecanismo de adsorción que presentan los materiales adsorbentes en contacto con los adsorbatos: nitrato y nitrito. Para evaluar la precisión de los resultados experimentales con los modelos se empleó el test de Chi cuadrado no lineal (χ^2), que establece que mientras menor sea el valor χ^2 mejor será la precisión. El valor de χ^2 se determinó utilizando la ecuación 17:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{em})^2}{q_{em}} \quad (17)$$

Donde:

q_e (mg/g) : capacidad de adsorción experimental.

q_{em} (mg/g): capacidad de adsorción aplicando el modelo.

Asimismo, se determinó el error relativo promedio empleando la siguiente formula:

$$E_{Rprom} = \frac{\sum \left(\frac{|V_e - V_t|}{V_t} * 100 \right)}{n} \quad (18)$$

Donde:

V_e : Valor experimental

V_t : Valor teórico

n: número de datos

d) Efectos de los parámetros de adsorción

- Efecto del pH de la solución

La influencia del pH en el proceso de adsorción es un factor importante ya que afecta a la disociación de las sustancias presentes en la solución. Para evaluar este efecto se realizó la adsorción de nitratos con diferentes valores de pH (4, 7 y 10) y tiempo, manteniendo los otros parámetros constantes. Posteriormente, se graficó los valores de q_t versus t para cada pH. Se repitió el mismo procedimiento con los nitritos para establecer el efecto del pH con dicho adsorbato.

- Efecto de la cantidad de sal amónica

La cantidad de sal amónica en las arcillas organofílicas es un factor importante que puede afectar la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes. Para evaluar este efecto se preparó las arcillas organofílicas con diferentes cantidades de catión amónico (HDTMA y BTEA) equivalente entre 1 a 4 C.E.C de la arcilla precursora. Después se realizaron los ensayos de adsorción de nitratos empleando una solución de 25 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ con un tiempo de contacto de 10 min y se graficó el porcentaje de adsorción versus C.E.C. Para el caso del nitrito, el análisis se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que los ensayos de nitrato con la diferencia que se empleó una solución de 2 ppm $\text{NO}_2\text{-N}$.

El porcentaje de adsorción se determinó empleando la ecuación 19:

$$\% \text{ Adsorción} = \left(\frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \right) * 100 \quad (19)$$

Donde:

C_{inicial} (ppm): concentración inicial de nitrato o nitrito.

C_{final} (ppm): concentración final de nitrato o nitrito.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

6.1.1 Análisis estructural

a) Análisis por difracción de rayos X (DRX).

El análisis por DRX se realizó siguiendo la metodología descrita en la sección 5.3 y mediante esta técnica se determinó la cristalinidad de los materiales adsorbentes y la variación del espaciado interlaminar (d_{001}) de las arcillas precursoras al ser modificadas con sales de amonio. Los difractogramas obtenidos para las arcillas precursoras y organofílicas se muestran en un rango de 2θ entre $3-70^\circ$ (Figuras 9a-12a), en las cuales se puede observar que los picos situados por encima del valor $2\theta=12^\circ$ no se observan ninguna variación, es decir, mantienen el mismo patrón cristalográfico de la arcilla precursora, por lo que se deduce que el proceso de intercambio de los cationes HDTMA y BTEA por los cationes de cambio de la arcilla se realizó en la zona interlaminar y no hubo modificación en el resto de la estructura de la arcilla de partida.

Los valores obtenidos del espaciado basal d_{001} para las arcillas precursoras fueron de 12.34 Å para la arcilla CP y 14.67 Å para las arcillas FS. Esta diferencia se debe a la presencia de cationes interlaminares como: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ y Mg^{+2} en la arcilla FS, las cuales presentan un mayor tamaño comparadas con el catión Na^+ presente en la arcilla CP (homoionizada con sodio). La composición química de ambas arcillas fue determinada por el análisis de EDX (Sección 6.1.2).

En las figuras 9b y 10b se muestran los patrones de DRX de las arcillas organofílicas obtenidas por intercambio con el catión HDTMA con 1.5, 2.5 y 4.0 C.E.C, en ambas figuras se observa claramente que el espaciado basal d_{001} de las arcillas organofílicas presentan un notable desplazamiento hacia ángulos menores producto del incremento de la separación interlaminar, que fue mayor a medida que se incrementó el contenido de sal amónica, obteniéndose un valor máximo de 20.53 Å y 22.07 Å para las arcillas organofílicas CP-HDTMA-4.0 y FS-HDTMA-4.0, respectivamente. En ambos casos se empleó una cantidad equivalente a 4.0. C.E.C., esta variación significativa del espaciado basal con respecto a la arcilla precursora da un indicio de un mayor intercambio iónico en estas arcillas organofílicas (Tabla 7).

Con respecto a los patrones de DRX de las arcillas organofílicas que contienen al catión BTEA (Figuras 11b y 12b), se observa el mismo efecto mencionado anteriormente, es decir, cuanto mayor fue el contenido de sal amónica presente en la arcilla organofílica mayor fue la separación interlaminar. Sin embargo esta separación es menor comparando con las otras arcillas organofílicas que contiene el catión HDTMA, lo que debe a que el catión HDTMA mide

aproximadamente 25 Å [106] y el catión BTEA alcanza una medida de 10 Å [107]. Asimismo, las señales de todas las arcillas organofílicas con respecto a la arcilla precursora son más definidas, la cual indicaría una incorporación uniforme de ambos cationes amónicos.

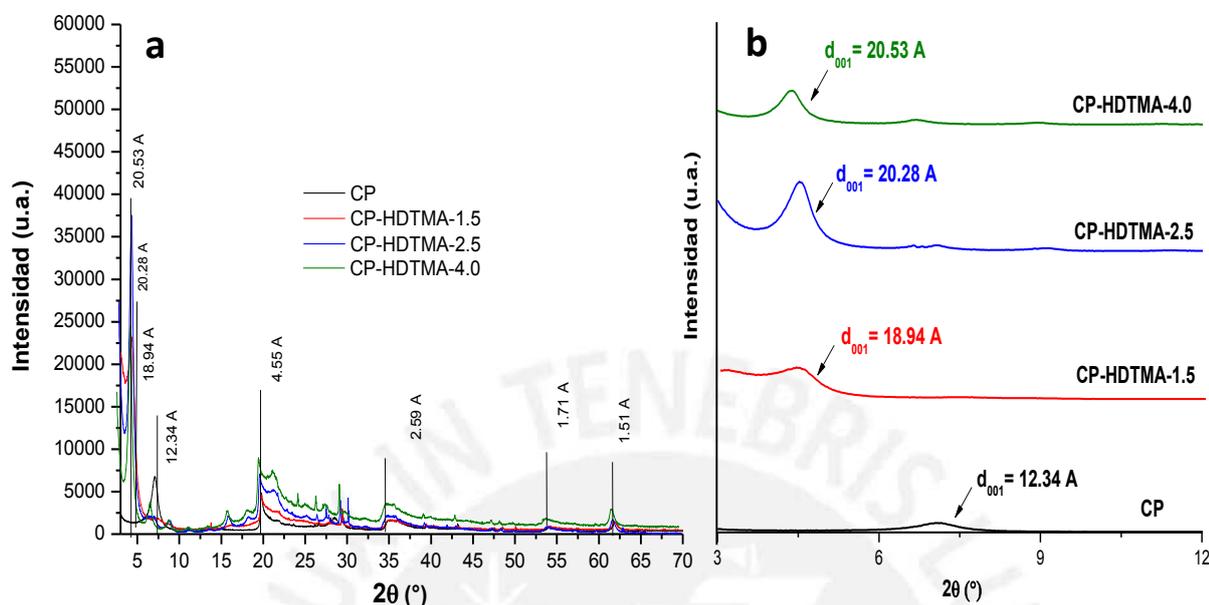


Figura 9. Comparación de los difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5, CP-HDTMA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta = 3-12^\circ$.

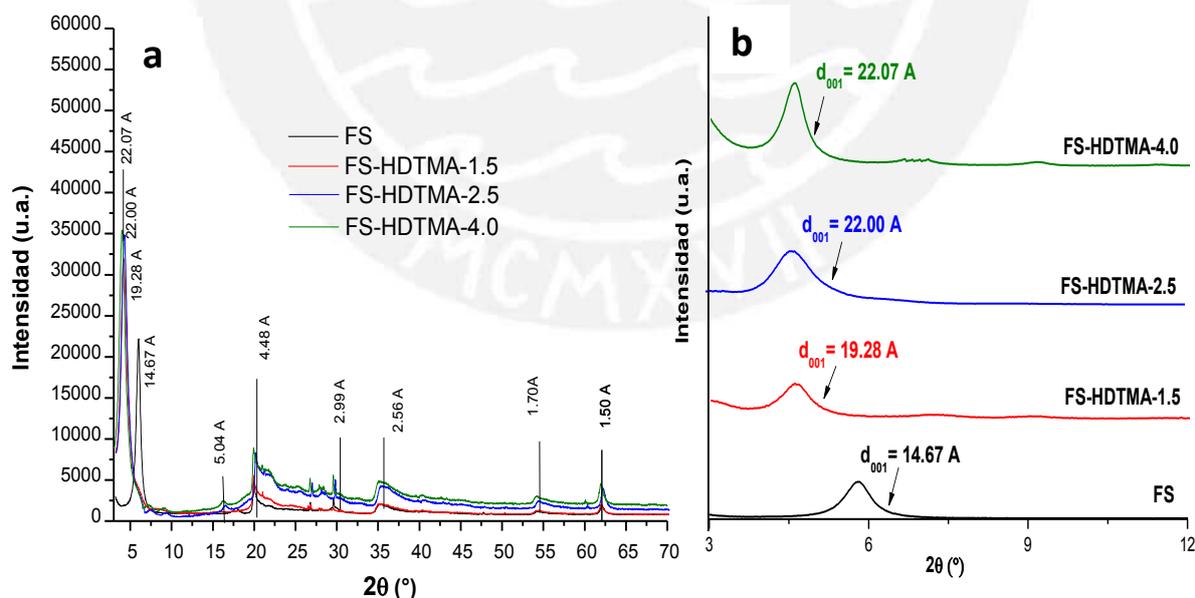


Figura 10. Comparación de los difractogramas de la arcilla precursora FS y de las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5, FS-HDTMA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta = 3-12^\circ$.

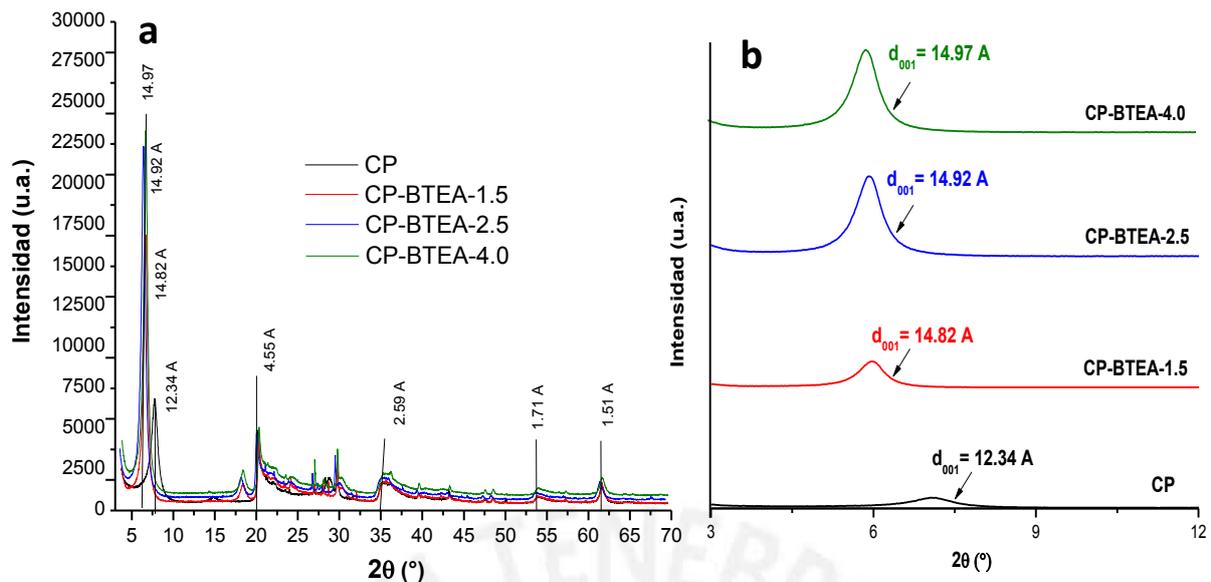


Figura 11. Comparación de los difractogramas de la arcilla precursora CP y de las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5, CP-BTEA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta = 3-12^\circ$.

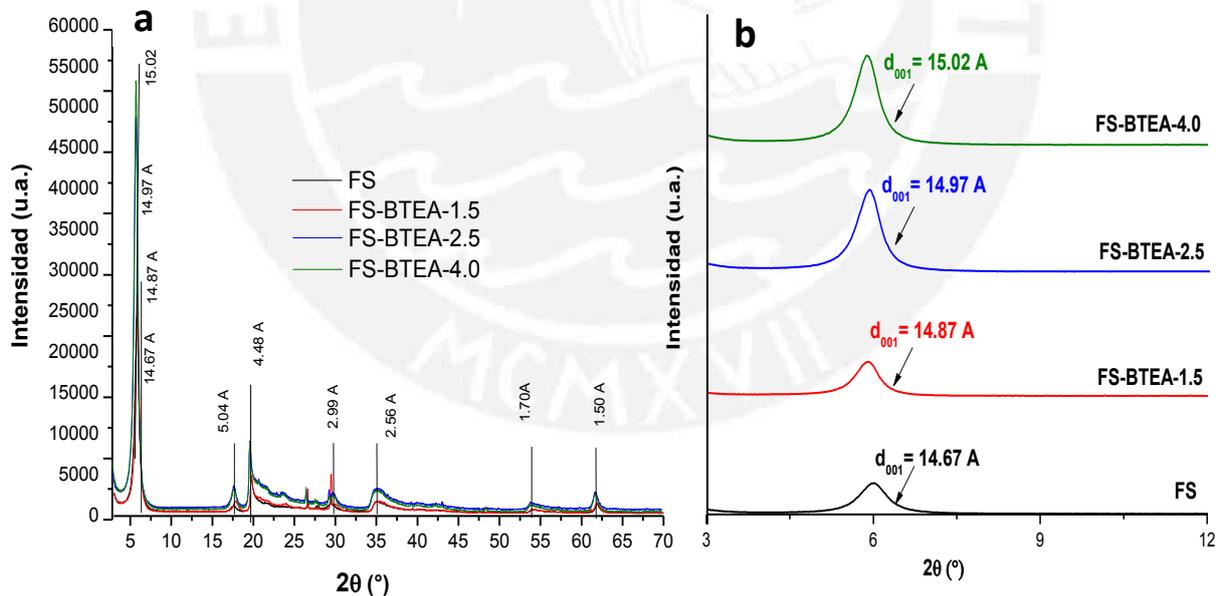


Figura 12. Comparación de los difractogramas de la arcilla precursora FS y de las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5, FS-BTEA-4.0. a) Difractograma en el rango de $2\theta = 3-70^\circ$ y b) difractograma en el rango $2\theta = 3-12^\circ$.

Tabla 7. Valores de d_{001} (Å) y del incremento del espaciado interlaminar en las arcillas organofílicas.

Arcillas	d_{001} (Å)	Incremento del espaciado d_{001}
CP	12.34	---
CP-HDTMA-1.5	18.94	6.60
CP-HDTMA-2.5	20.28	7.94
CP-HDTMA-4.0	20.53	8.19
CP-BTEA-1.5	14.82	2.48
CP-BTEA-2.5	14.92	2.58
CP-BTEA-4.0	14.97	2.63
FS	14.67	---
FS-HDTMA-1.5	19.28	4.61
FS-HDTMA-2.5	22.00	7.33
FS-HDTMA-4.0	22.07	7.40
FS-BTEA-1.5	14.87	0.20
FS-BTEA-2.5	14.97	0.30
FS-BTEA-4.0	15.02	0.35

En la figura 13 se muestran los arreglos moleculares de los cationes orgánicos que pueden formarse en una arcilla organofílica, considerando la proporción de C.E.C intercambiada se tiene: monocapa (13-15 Å), bicapa (17-18 Å), pseudotricapa (19-21 Å) con un grosor equivalente a 3 cadenas alquílicas y *paraffin-type* (>22 Å) [108-110]. Este último valor se aproxima a los resultados obtenidos para las arcillas organofílicas FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0, mientras que las arcillas FS-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0 presentan una estructura cercana al del tipo pseudotricapa y la arcilla organofílica CP-HDTMA-1.5 muestra un mayor acercamiento a una posible adsorción en una bicapa. Con respecto a las arcillas organofílicas que contienen el catión BTEA se observa que todas presentan una mayor cercanía al tipo monocapa.

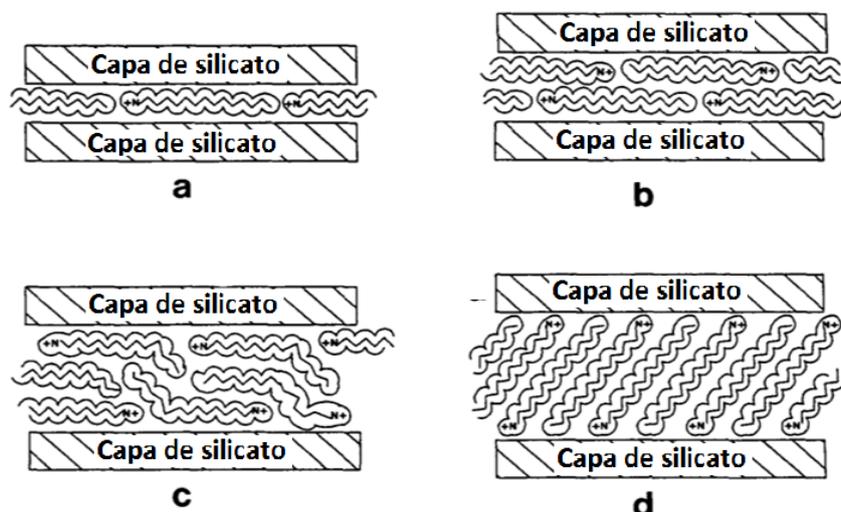


Figura 13. Diversos arreglos moleculares que pueden formarse en el interior de las arcillas organofílicas: a) monocapa, b) bicapa, c) pseudotricapa y d) *paraffin-type* [110].

Finalmente de acuerdo a los resultados obtenidos se puede establecer que, la variación del espaciamiento basal en las arcillas organofílicas puede deberse a 3 factores: i) cantidad de cationes amonio intercambiados, ii) orientación de los cationes en la capa intermedia y iii) al tamaño del catión amónico. Estos factores también son mencionados en los trabajos realizados por Xi et al. [37] y Heinz et al. [111]. Además, se puede apreciar en la tabla 7 que hay un mayor intercambio de los cationes amonio con la arcilla CP que con la arcilla FS, este resultados se debe a la mayor C.E.C de la arcilla CP que es de 100 meq/100g comparada con la arcilla FS que es de 70 meq/100g.

b) Análisis de la acidez total y la basicidad total.

Los resultados que se obtuvieron del análisis de acidez y basicidad total de las arcillas precursoras y organofílicas se muestran en la tabla 8 y en la figura 14 se comparan los valores de acidez y basicidad de los materiales adsorbentes.

La acidez de la arcilla CP es 0 mmol H⁺/g_{arcilla} pero presenta alta basicidad (2.312 ± 0.186 mmol OH⁻/g_{arcilla}), indicando que esta arcilla precursora es básica, lo cual está en concordancia con las características de una arcilla homioónica [112]. Las arcillas organofílicas obtenidas a partir de esta arcilla precursora presentan un incremento de acidez en 0.420, 0.628 y 0.768 mmol H⁺/g_{arcilla} para las arcillas CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0, respectivamente. Como se observa la variación fue mayor cuanto más alta fue la concentración de sal amónica presente en cada arcilla organofílica. Por el contrario, la basicidad se redujo siendo este efecto mayor en la

arcilla con mayor contenido de HDTMA (CP-HDTMA-4.0), lo que estaría mostrando el carácter ácido que presenta este catión. Un comportamiento similar se observó en las arcillas organofílicas con catión BTEA, pero en este caso el incremento de la acidez y la reducción de la basicidad fue mayor comparada con las arcillas intercambiadas con HDTMA (Tabla 8) y esto indicaría que el catión BTEA presenta un carácter más ácido que el catión HDTMA.

La arcilla precursora FS presentó un carácter básico, pero este valor fue menor que en el caso de la arcilla CP (Tabla 8). Además, se observó un comportamiento similar al de la arcilla CP al ser intercambiada con los cationes amónicos (HDTMA y BTEA) presentando una mayor acidez y menor basicidad cuanto mayor fue el contenido de sal amónica, este efecto se observa claramente en las tabla 8 y en la figura 14.

Tabla 8. Valores de acidez y basicidad total de las arcillas precursoras y organofílicas.

Materiales adsorbentes	Acidez (mmol H⁺/g arcilla)	Basicidad (mmol OH⁻/g arcilla)
CP	0.000 ± 0.028	2.312 ± 0.186
CP-HDTMA-1.5	0.420 ± 0.069	1.226 ± 0.097
CP-HDTMA-2.5	0.628 ± 0.072	1.019 ± 0.103
CP-HDTMA-4.0	0.768 ± 0.098	0.917 ± 0.092
CP-BTEA-1.5	0.819 ± 0.092	0.803 ± 0.075
CP-BTEA-2.5	0.912 ± 0.107	0.712 ± 0.082
CP-BTEA-4.0	1.039 ± 0.143	0.689 ± 0.072
FS	0.570 ± 0.053	1.022 ± 0.062
FS-HDTMA-1.5	0.778 ± 0.081	0.892 ± 0.070
FS-HDTMA-2.5	0.800 ± 0.085	0.849 ± 0.062
FS-HDTMA-4.0	0.817 ± 0.077	0.827 ± 0.069
FS-BTEA-1.5	0.825 ± 0.106	0.800 ± 0.086
FS-BTEA-2.5	0.908 ± 0.097	0.679 ± 0.055
FS-BTEA-4.0	1.050 ± 0.112	0.592 ± 0.049

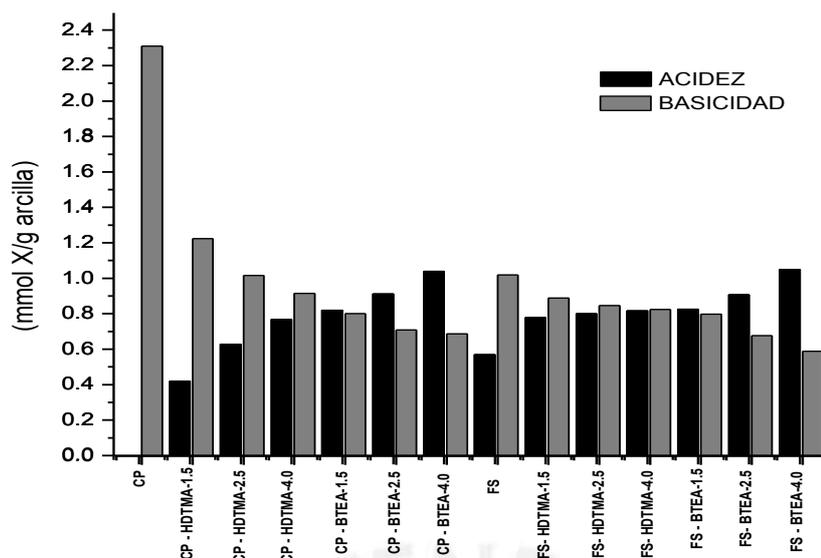


Figura 14. Comparación de la acidez y la basicidad de las arcillas precursoras y organofílicas.

c) Determinación del punto de carga cero (PZC):

Se determinó el punto de carga cero, es decir, el valor de pH en el cual la superficie del adsorbente tiene una carga superficial de cero, al graficar ΔpH versus pH inicial, el valor de PZC corresponde al punto de intersección con el eje X. Los valores experimentales obtenidos de pH inicial, pH final y ΔpH de las arcillas precursoras y organofílicas se muestran en el anexo 9.2. En la figura 15 se muestra las gráficas de ΔpH versus pH inicial para las arcillas precursoras y en forma similar en las figuras 16 y 17 se muestran las gráficas para las arcillas organofílicas con mayor contenido de sal amónica (4 C.E.C), las otras gráficas se encuentran en el anexo 9.3.

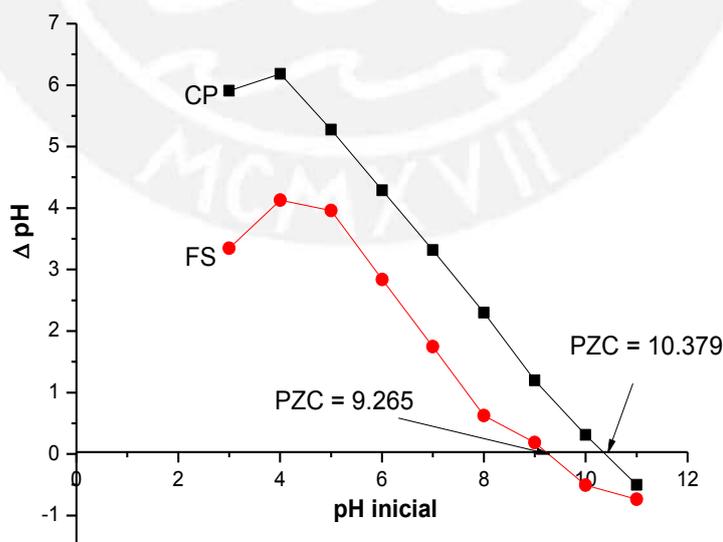


Figura 15. Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de cada arcilla precursora: CP y FS.

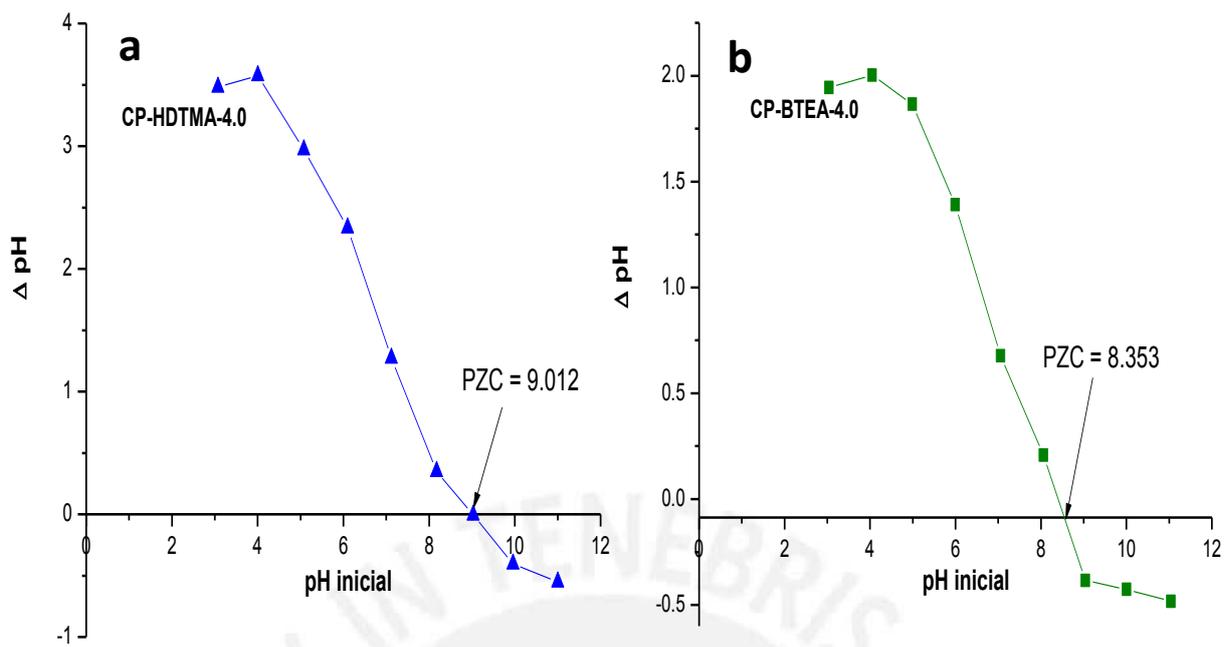


Figura 16. Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) CP-HDTMA-4.0 y b) CP-BTEA-4.0

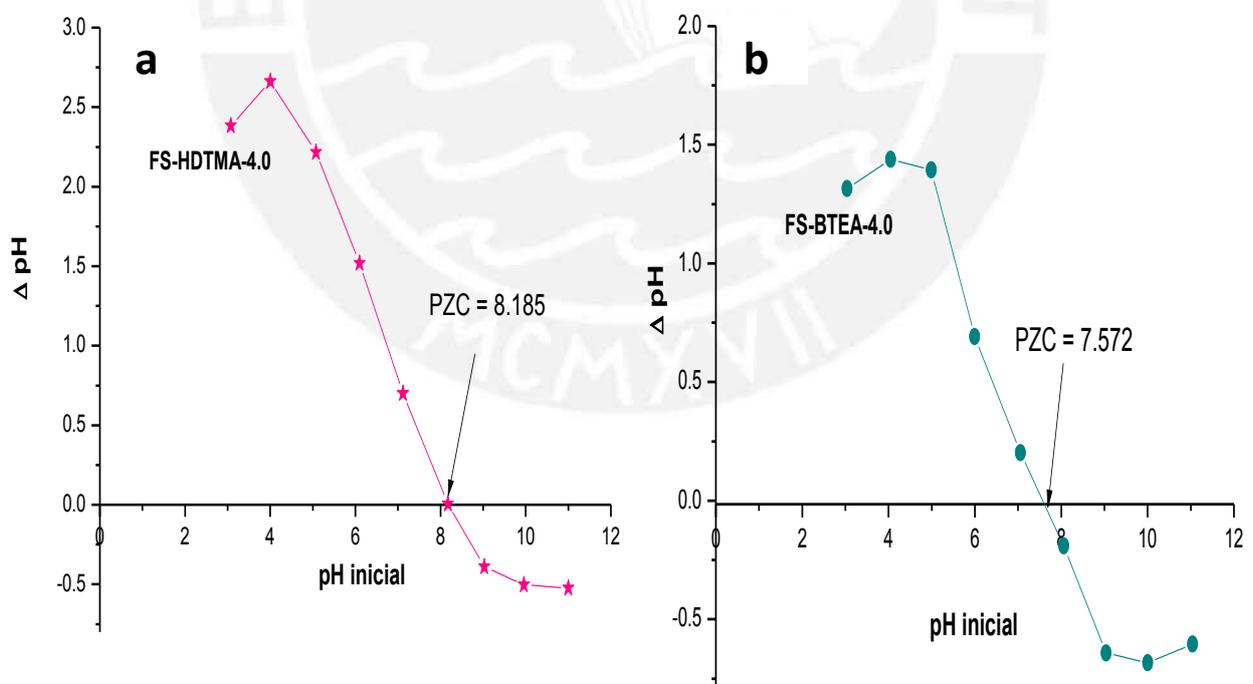


Figura 17. Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) FS-HDTMA-4.0 y b) FS-BTEA-4.0.

El punto de carga cero obtenido para las arcillas precursoras CP y FS (Figura 15) fueron de 10.379 y 9.265, respectivamente, lo que indicaría que la arcilla CP tiene un carácter más básico que la arcilla FS, lo cual concuerda con los valores de acidez y basicidad total. Este resultado era esperado debido al proceso de homoionización al que fue sometida la arcilla CP, en el cual se sustituyó los cationes de cambio de la arcilla natural (FS) por sodio.

En la figura 18 se presenta un cuadro comparativo de los PZC de las arcillas, en la cual se observa las variaciones de PZC que presenta las arcillas precursoras al ser modificadas con los cationes HDTMA y BTEA. En todos los casos las arcillas precursoras presentan un mayor punto de carga cero (mayor carácter básico) que sus correspondientes arcillas organofílicas.

Los valores de PZC de las arcillas precursoras después del intercambio con la sal amónica HDTMA se ven reducidas, esta reducción fue mayor al incrementar el contenido de sal amónica en las arcillas organofílicas (Figura 18). El mismo efecto de observó con la sal BTEA, esto indicaría la presencia de un mayor número de cationes presentes en el espacio interlamilar (Tabla 7). Adicionalmente si se compara los PZC de las arcillas organofílicas que contienen al catión HDTMA y BTEA, se aprecia que esta última aporta mayor acidez a las arcillas modificadas.

Asimismo, se observa que todos los PZC de las arcillas organofílicas CP-HDTMA con 1.5, 2.5 y 4.0 C.E.C. presentan una mayor variación con relación al PZC de su precursor CP, en comparación con el PZC de las arcillas organofílicas FS-HDTMA con 1.5, 2.5 y 4.0 C.E.C. con respecto al PZC de la FS y el mismo efecto ocurre en las arcillas precursoras modificadas con el catión de BTEA. Esto podría indicar que cuando la arcilla esta homoionizada, (presenta un solo catión de cambio) se produce un mayor intercambio con los cationes HDTMA y BTEA, este efecto se ve reflejado en el incremento del espacio interlamilar mostrados en el análisis de DRX (Tabla 7).

Desde el punto de vista de la carga superficial, cuando el $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$ la densidad de carga en la superficie de la arcilla es cero, por lo que el efecto de las fuerzas electrostáticas serían mínimas en ese punto. En el caso que el $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ es posible que el solvente done protones a la superficie del adsorbente por lo que esta se encontrará cargada positivamente, permitiendo atraer aniones hacia la superficie del adsorbente. En el caso que el $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la superficie estará cargada negativamente y favorecerá la atracción de cationes.

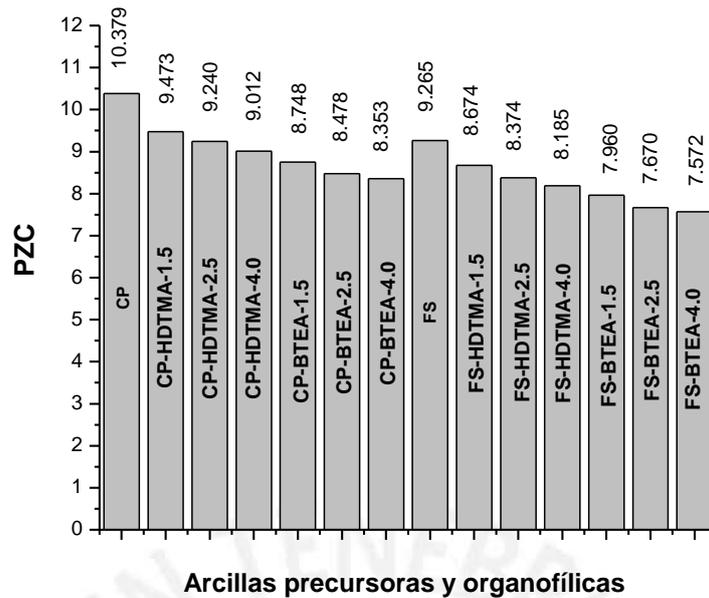


Figura 18. Comparación de los PCZ de las arcillas precursoras y las arcillas organofílicas.

d) Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier:

En las Figuras 19-22 se presentan los espectros FTIR de la arcilla precursora, la sal amónica y las respectivas arcillas organofílicas y en la Tabla 9 se resume los grupos funcionales presentes en los diferentes materiales.

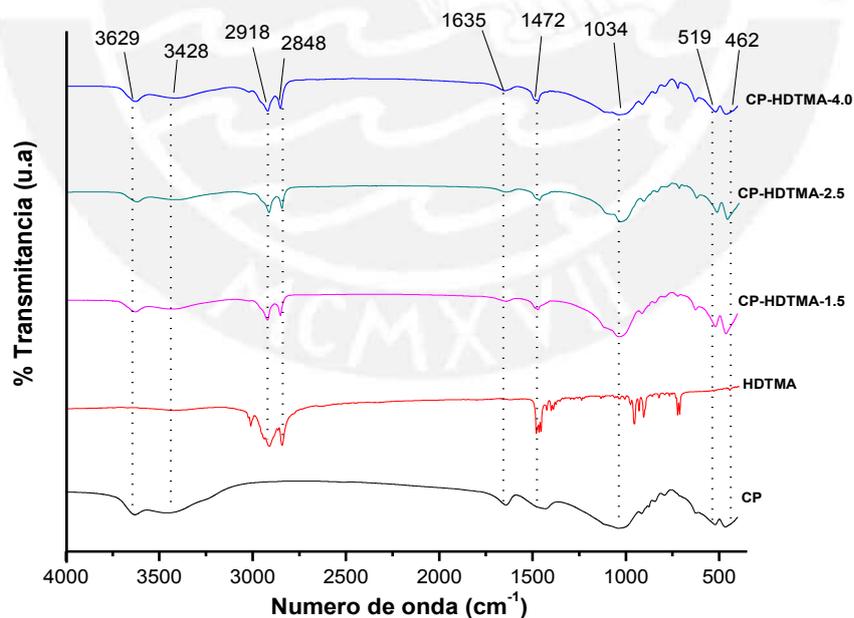


Figura 19. Espectro FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica HDTMA y las arcillas organofílicas CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.

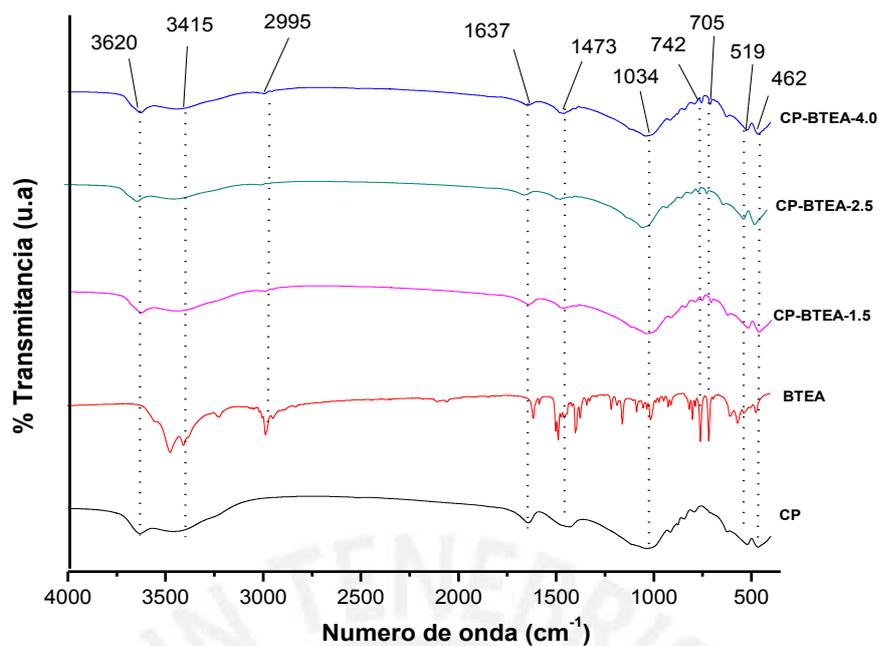


Figura 20. Espectro FTIR de la arcilla precursora CP, la sal amónica BTEA y las arcillas organofílicas CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.

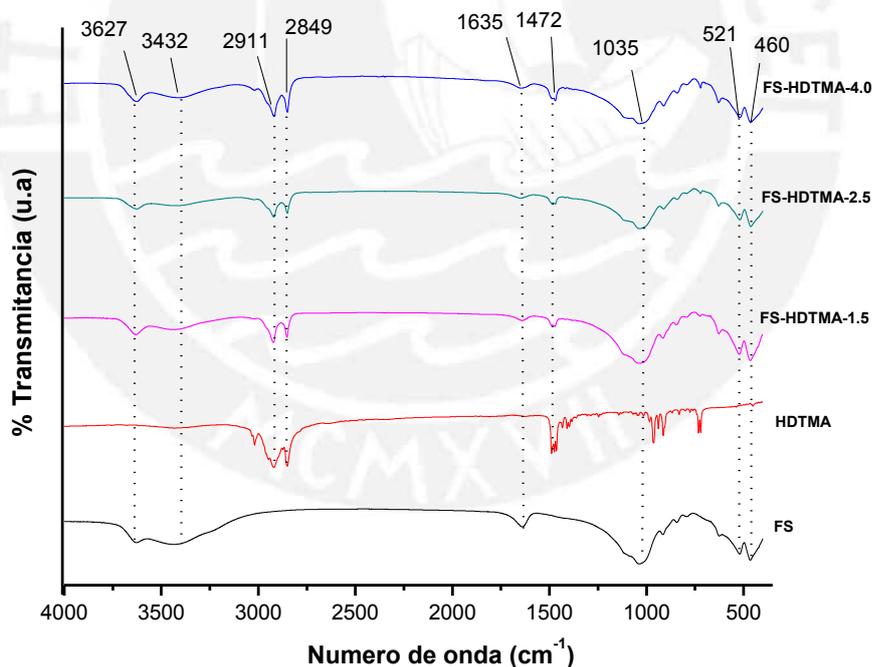


Figura 21. Espectro FTIR de la arcilla precursora FS, la sal amónica HDTMA y las arcillas organofílicas FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

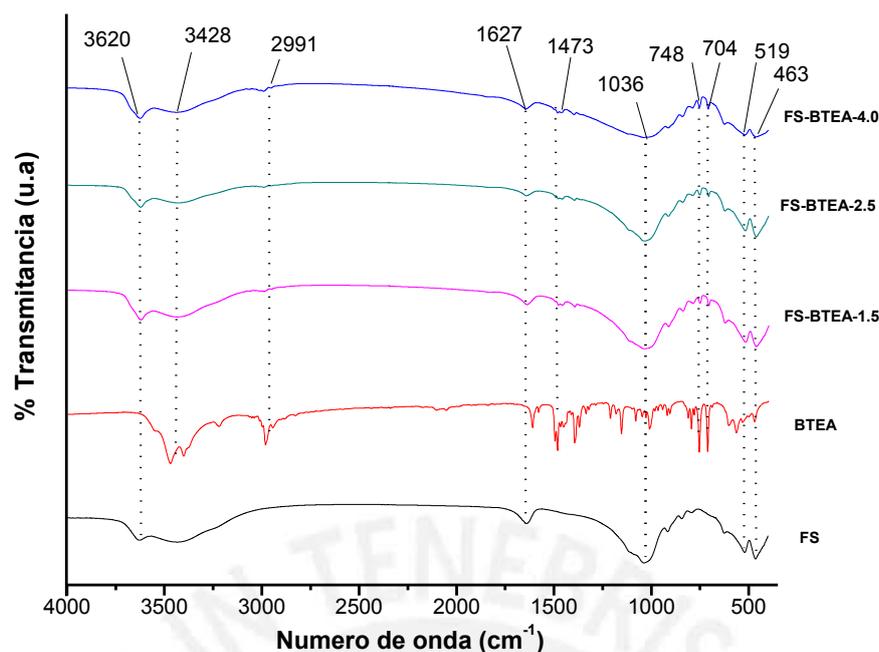


Figura 22. Espectro FTIR de la arcilla precursora FS, la sal amónica BTEA y las arcillas organofílicas FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.

En los espectros FTIR de las arcillas organofílicas (Figura 19-22), se observa claramente que las señales procedentes de las arcillas precursoras no presentaron ninguna variación después del intercambio con las sales de amonio, estas señales son: 3415-3629, 1635-1627, 1034-1035 y 460-521 cm^{-1} (Tabla 9).

Con respecto a las arcillas organofílicas que se obtuvieron por intercambio con la sal HDTMA (Figuras 19 y 21), se observan tres señales importantes que confirman este proceso, las dos primeras señales entre 2911-2918 y 2845-2849 cm^{-1} (estos picos son intensos debido a la presencia de varios grupos $-\text{CH}_2$ presentes en la larga cadena hidrocarbonada), y la tercera señal entre 1472-1473 cm^{-1} (Tabla 9). Asimismo, para el caso de las otras arcillas organofílicas que fueron intercambiadas con la sal BTEA (Figuras 20 y 22), se observaron cuatro señales que evidenciaron este intercambio: 2991-2995, 1472-1473, 704 y 748 cm^{-1} . Además, el incremento de la intensidad de todas estas señales está relacionada con la cantidad de sal amónica empleada en la obtención de cada arcilla organofílica, este efecto está relacionado con los resultados obtenidos del espaciado interlaminar (d_{001}) por DRX (Tabla 7).

Tabla 9. Grupos funcionales presentes en las arcillas precursoras y organofílicas.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Comparación
3415 - 3629	Vibración del enlace O-H pertenecientes a la molécula de agua fisisorbidas en la interlámina de las arcillas [93,113].	Se observa una señal intensa y ancha, presentes en las arcillas precursoras y organofílicas, esta señal es atribuida a la arcilla de partida.
2991-2995	Vibración de tensión del grupo -CH ₂ cercano al grupo aromático [113].	Esta señal de baja intensidad se observa en la sal amónica BTEA y en sus correspondientes arcillas organofílicas: CP-BTEA (1.5, 2.5 y 4.0) y FS-BTEA (1.5, 2.5 y 4.0).
2911 - 2918	Vibración antisimétrica de tensión del grupo-CH ₂ presente en la cadena hidrocarbonada [114].	Esta señal intensa se observa en la sal amónica HDTMA y en las arcillas organofílicas: CP-HDTMA (1.5, 2.5, 4.0) y FS-HDTMA (1.5, 2.5, 4.0).
2845 - 2849	Vibración simétrica de tensión del grupo-CH ₂ constituyente de la cadena hidrocarbonada [114].	La señal de gran intensidad está presente en la sal amónica HDTMA y en sus correspondientes arcillas organofílicas.
1635 - 1627	Vibración del enlace O-H de la molécula de agua [93, 113].	Esta señal se observa tanto en las arcillas precursoras como en las arcillas organofílicas, la cual es atribuida a la arcilla de partida, indicando que no se evidenció cambios en este grupo después del intercambio catiónico.
1472 - 1473	Vibración del enlace C-N, perteneciente al grupo amina [93, 113-114]	La señal está presente en todas las arcillas organofílicas, indicando la presencia del enlace C-N procedentes de las sales amónicas HDTMA y BTEA.
1034 - 1035	Vibración del enlace Si-O [115].	Esta señal es la más intensa de todas las señales del espectro FTIR y están presentes en las arcillas precursoras y las arcillas organofílicas, la cual es atribuida a la arcilla precursora.

704 - 748	Flexión del enlace =C-H del anillo aromático [113].	Esta señal se observa solo en las arcillas organofílicas que contienen al catión BTEA, ya que esta señal es atribuida a la sal amónica BTEA. Además, la presencia de dos picos indica que el anillo aromático esta monosustituido.
460 - 521	Vibración de flexión del enlace O-Si-O [113-115].	La señal está presente en las arcillas precursoras (CP, FS) y en todas las arcillas organofílicas. Esta señal es atribuida a las arcillas de partida.

6.1.2 Análisis morfológico y composición química

Los análisis por SEM se realizaron con la finalidad de observar el cambio morfológico en las arcillas precursoras (CP y FS) después del intercambio catiónico con las sales de amonio. Se realizó el análisis morfológico empleando un microscopio electrónico de barrido. Las micrografías SEM obtenidas de las arcillas precursoras y organofílicas se muestran en las Figuras 23-26.

En la micrografía SEM obtenida para la arcilla precursora CP (Figura 23a) se observa la presencia de aglomerados de láminas irregulares mientras que las arcillas organofílicas CP-HDTMA-1.5 (Figura 23b), CP-HDTMA-2.5 (Figura 23c) y CP-HDTMA-4.0 (Figura 23d) presentan la formación de aglomerados de láminas más pequeñas y con algunos pequeños fragmentos, esta última es mayor cuanto más alto fue el contenido de catión amonio. Estos cambios fueron atribuidos al empaquetamiento del catión HDTMA en el espacio interlamina, en este caso no se observó otra diferencia significativa.

En la figura 24 se presenta las micrografías de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas intercambiadas con el catión amonio BTEA. Comparando este grupo de arcillas, se observa en las organofílicas la presencia de láminas más pequeñas y con gran cantidad de fragmentos sobretodo en las muestras CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0, a diferencia de la arcilla precursora CP, la cual presenta aglomerados de láminas irregulares y sin fragmentación, lo que evidenciaría que el intercambio con cationes amonio BTEA afecta el estado de asociación de las láminas de la arcilla precursora y esta fragmentación podría deberse a la mayor acidez del medio, la cual es atribuida al catión BTEA.

Las micrografías mostradas en la figura 25 corresponden a la arcilla precursora FS y a las arcillas organofílicas obtenidas con el catión amónico HDTMA. Se observa que la arcilla FS está conformada por aglomerados de láminas irregulares, después del intercambio catiónico con HDTMA se observa un ligero cambio en la morfología en donde se mantiene el aglomerado de las láminas con formación de fragmentos pequeños de partículas [116, 117], este efecto es mayor en las muestras FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

En la figura 26 se muestran las micrografías con un aumento de 3000x de la arcilla FS y de sus correspondientes arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0. De manera similar a lo observado en la figura 24, estas arcillas organofílicas presentan fragmentación de las láminas en diversos tamaños y sin una forma definida.

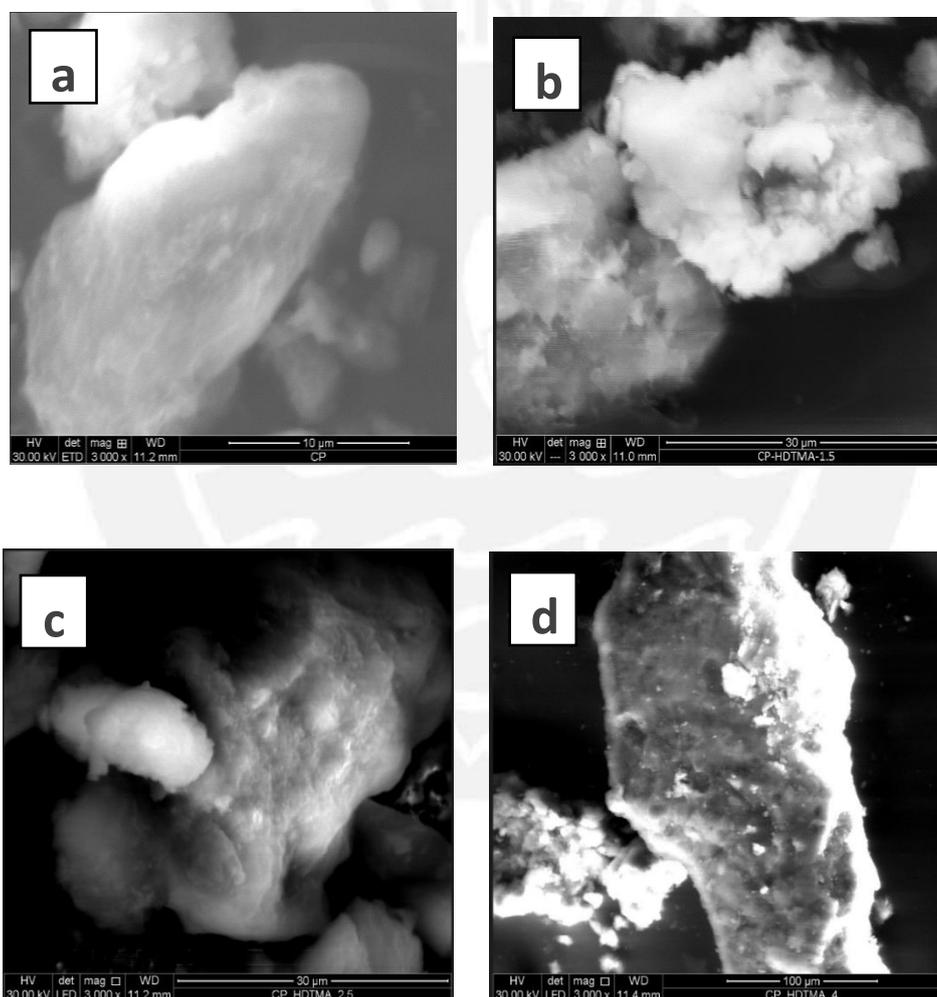


Figura 23. Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) CP, b) CP-HDTMA-1.5, c) CP-HDTMA-2.5 y d) CP-HDTMA-4.0 con aumentos de 3000x.

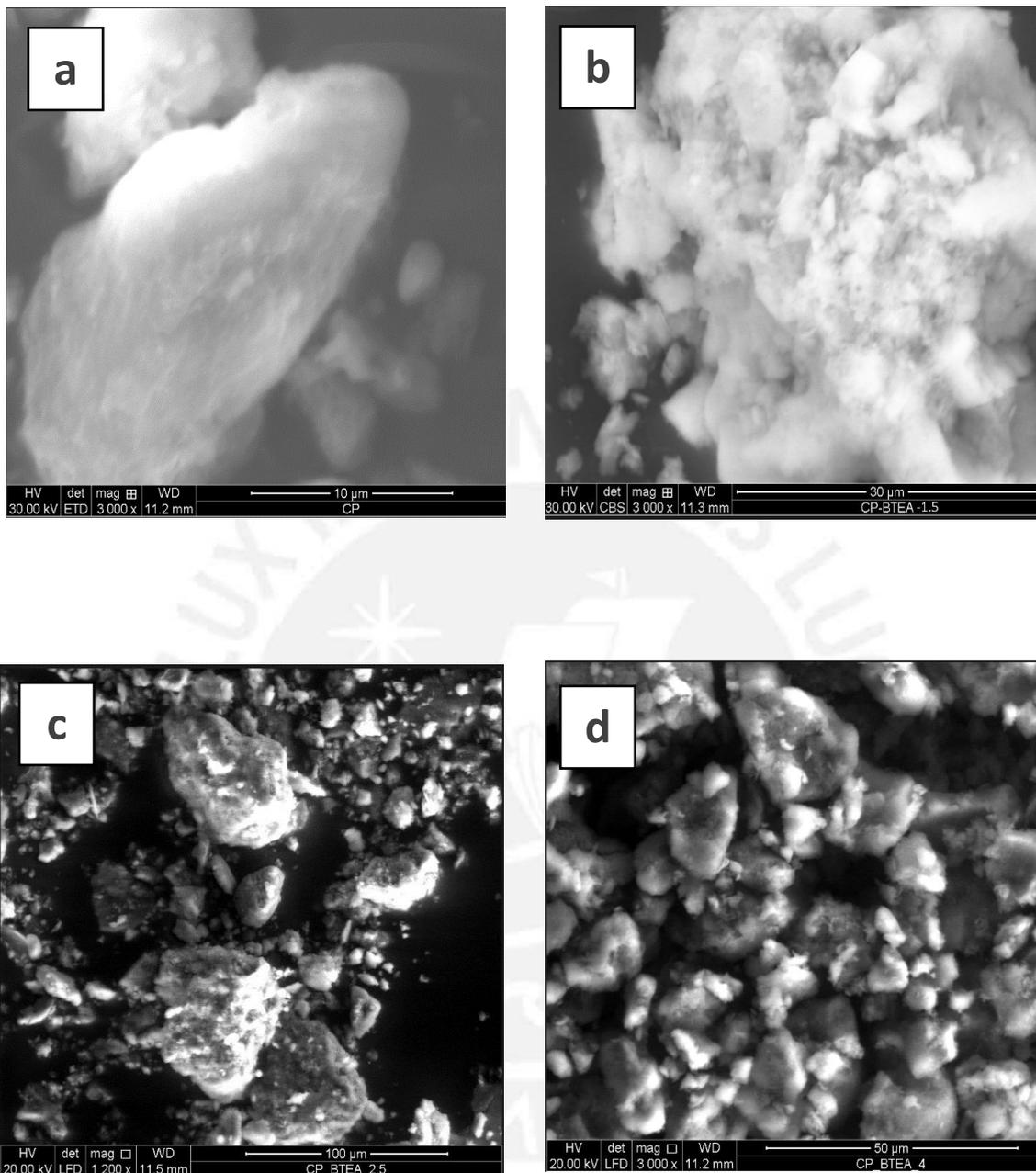


Figura 24. Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) CP, b) CP-BTEA-1.5, c) CP-BTEA-2.5 y d) CP-BTEA-4.0 con aumentos de 3000x.

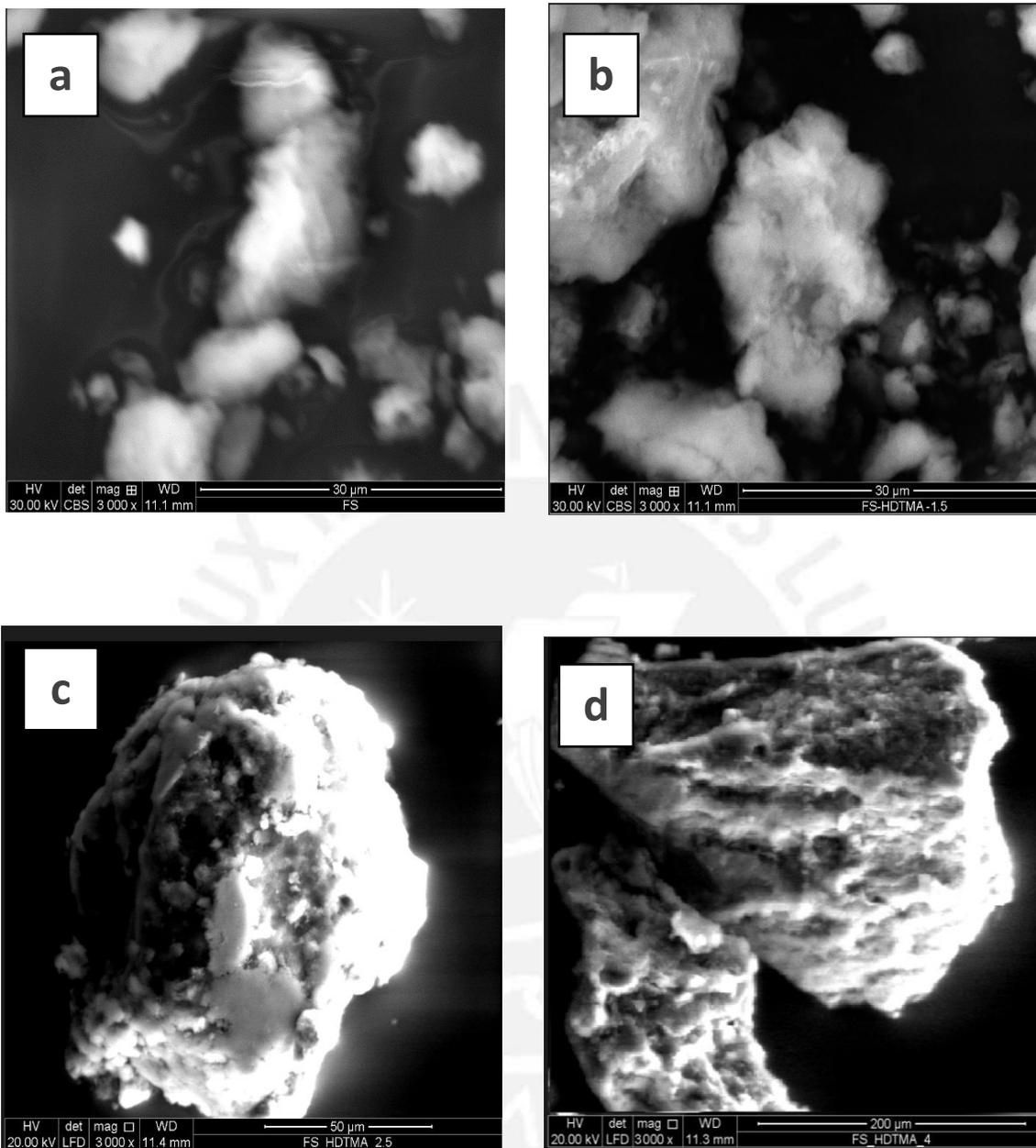


Figura 25. Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) FS, b) FS-HDTMA-1.5, c) FS-HDTMA-2.5 y d) FS-HDTMA-4.0 con aumentos de 3000x.

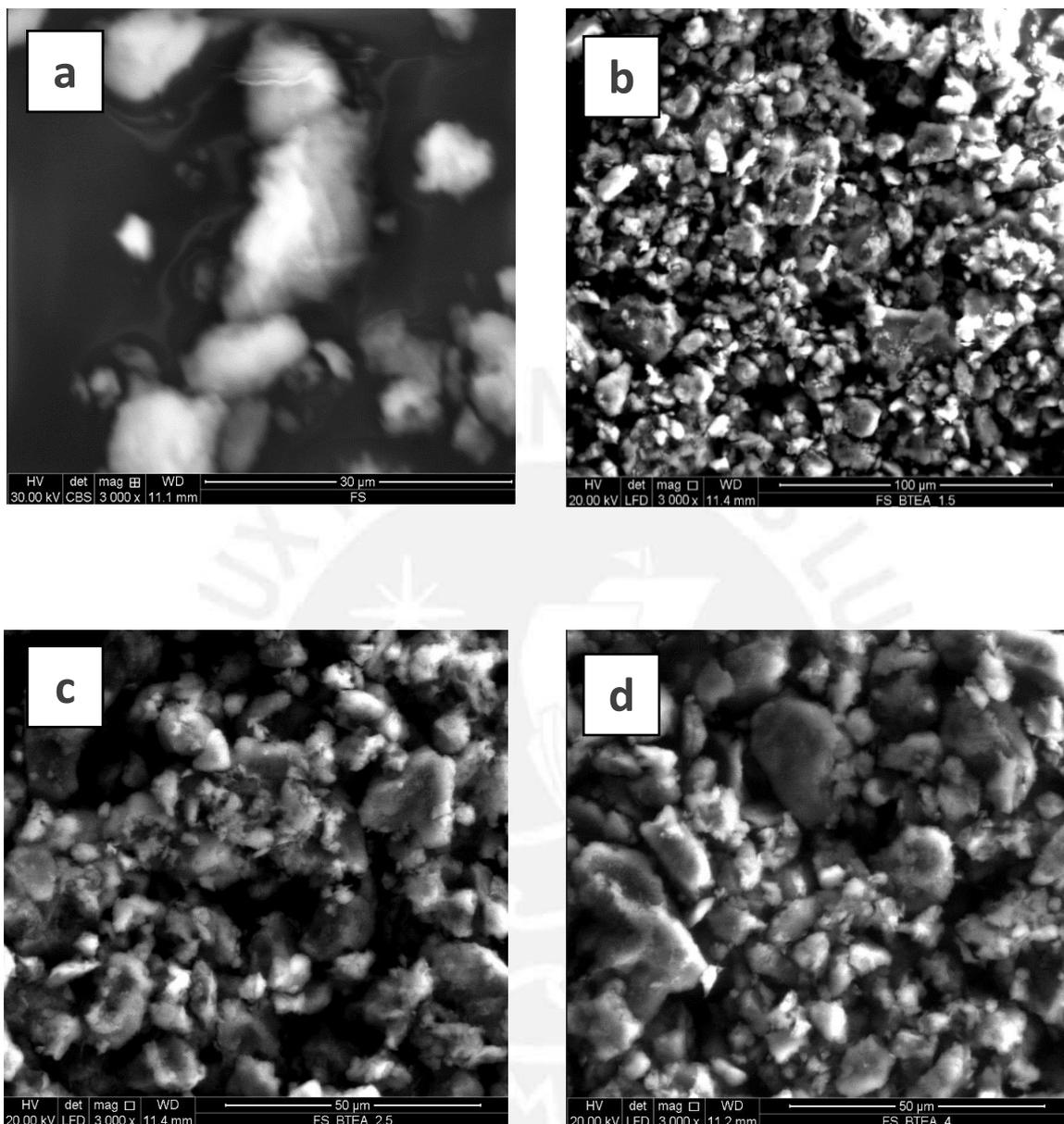


Figura 26. Micrografías SEM de la arcilla precursora y sus correspondientes arcillas organofílicas: a) FS, b) FS-BTEA-1.5, c) FS-BTEA-2.5 y d) FS-BTEA-4.0 con aumentos de 3000x.

La composición química de las arcillas precursoras y de las arcillas organofílicas se muestran en la tabla 10, las cuales se obtuvieron mediante el análisis de EDX. La diferencia que se observa entre las arcillas precursoras CP y FS, es el contenido de Na (4.02%) en la arcilla CP, resultado que evidencia el proceso de homoionización a la cual fue sometida esta arcilla.

Comparando la composición química de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas, se observa que los cationes de cambio Ca, Na, K disminuyen sobre todo el Na. Los otros elementos (Al, Si, Mg, O y Fe) presentan una mínima variación, debido a que son los constituyentes de las capas tetraédricas y octaédricas de la arcilla. Asimismo, se observa que el incremento del % C es proporcional al contenido de catión amónico empleado durante el proceso de intercambio catiónico, obteniéndose como máximo un %C de 56.90 y de 46.44 para las arcillas organofílicas CP-HDTMA-4.0 y CP-BTEA-4.0, respectivamente. En general, se aprecia que las arcillas organofílicas que contiene al catión HDTMA presentan en la mayoría de los casos un mayor contenido de C, debido a que este catión presenta una larga cadena hidrocarbonada, en comparación con el catión BTEA.

Similares efectos se observan en la arcilla precursora FS y sus correspondientes arcillas organofílicas. Se observa que el contenido de C es mayor en las arcillas organofílicas con HDTMA que con BTEA, excepto para un contenido de 1.5 C.E.C., esto podría deberse a la presencia de un mayor número de cationes BTEA en el espacio interlaminar en comparación con los cationes HDTMA. Además este contenido de carbono se relaciona directamente con la cantidad de catión amónico empleado en la preparación de estas arcillas organofílicas, los mayores valores se obtuvieron en las muestras FS-HDTMA-4.0 (50.02%) Y FS-BTEA-4.0. (43.05%).

Tabla 10. Composición química de las arcillas precursoras y organofílicas obtenidas por EDX.

	%Na	%Ca	%K	%Mg	%Al	%Si	%Fe	%O	%C
CP	4.02	3.20	0.86	2.88	11.63	27.74	0.47	49.20	--
CP-HDTMA-1.5	--	0.83	0.31	2.23	9.75	19.88	0.43	30.37	36.20
CP-HDTMA-2.5	--	0.69	0.29	1.98	6.01	7.57	0.31	28.58	54.48
CP-HDTMA-4.0	--	0.55	0.25	1.43	7.22	6.79	0.30	26.56	56.90
CP-BTEA-1.5	--	1.61	0.80	1.34	6.75	16.09	0.45	30.84	42.12
CP-BTEA-2.5	--	1.13	0.74	1.15	4.86	12.33	0.44	33.96	45.39
CP-BTEA-4.0	--	1.05	0.68	1.10	4.12	10.51	0.42	35.68	46.44

FS	--	1.52	0.37	3.58	11.36	27.37	0.43	55.37	--
FS-HDTMA-1.5	--	0.75	0.25	2.38	7.92	18.26	0.41	42.75	27.28
FS-HDTMA-2.5	--	0.22	0.22	1.49	6.33	12.47	0.40	34.54	44.33
FS-HDTMA-4.0	--	0.19	0.21	1.07	5.74	9.92	0.38	32.47	50.02
FS-BTEA-1.5	--	0.37	0.34	1.69	5.40	15.00	0.38	45.79	31.03
FS-BTEA-2.5	--	0.34	0.31	1.36	5.52	12.69	0.35	38.18	41.25
FS-BTEA-4.0	--	0.32	0.29	1.25	5.07	11.99	0.32	37.71	43.05

6.1.3 Análisis textural

Las propiedades texturales de todas las arcillas fueron obtenidas a partir del análisis de adsorción y desorción de N_2 . En la tabla 11 se presenta los resultados de los parámetros texturales obtenidos y en las figuras 27-30 se presentan las isothermas comparativas de las arcillas organofílicas con su correspondiente arcilla precursora.

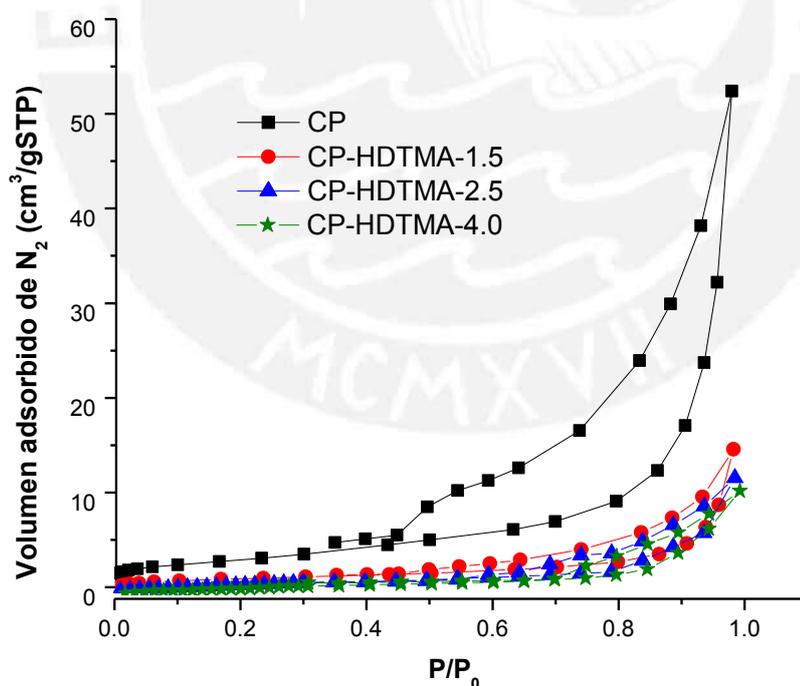


Figura 27. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.

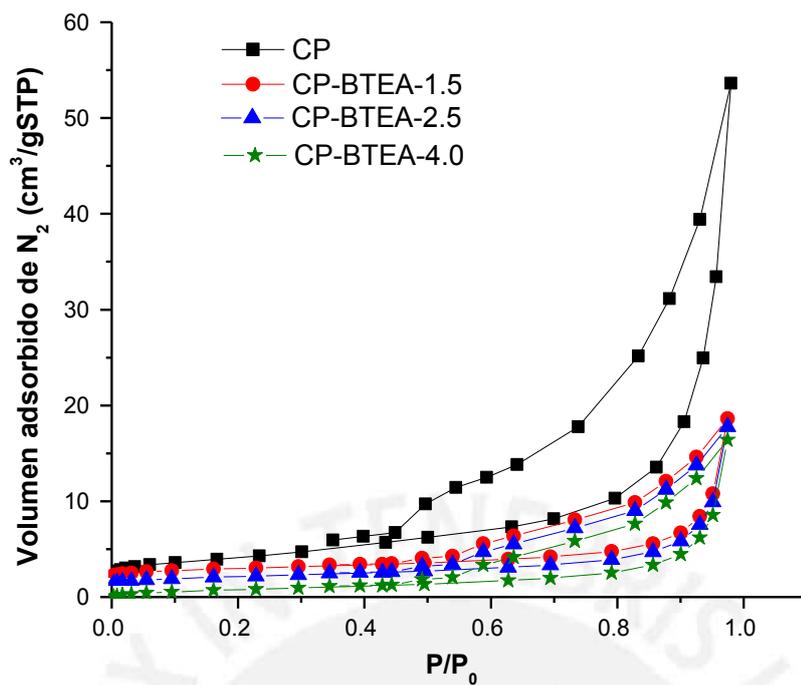


Figura 28. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de la arcilla precursora CP y sus correspondientes arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.

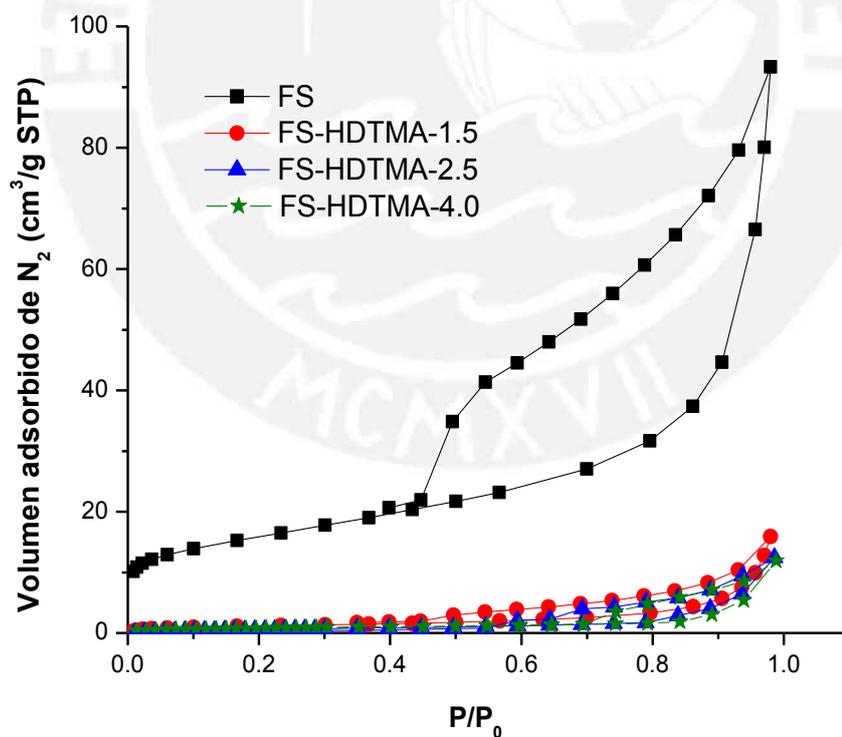


Figura 29. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de la arcilla precursora FS y sus correspondientes arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

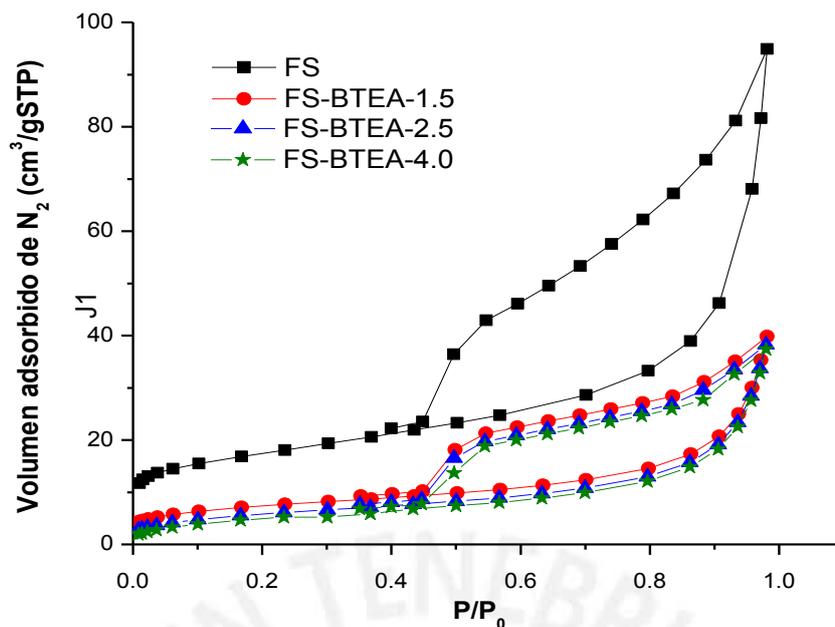


Figura 30. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de la arcilla precursora FS y sus correspondientes arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.

Todas las isothermas son del tipo IV(a) (Figura 6) según la clasificación de isothermas de adsorción propuesta por Thommes *et al.* [85], característico de materiales micro-mesoporosos, con un bucle de histéresis del tipo H4 (Figura 31) para el caso de las arcillas precursoras. Después del intercambio iónico con las sales de amonio HDTMA y BTEA se observa un pequeño cambio en el bucle de histéresis hacia el tipo H3, el cual también es típico en materiales que presentan agregados en forma de placa y poros laminares en forma de hendidura, las cuales también fueron reportados en los trabajos realizados por Díaz *et al.* [113] y Mojovic *et al.* [118].

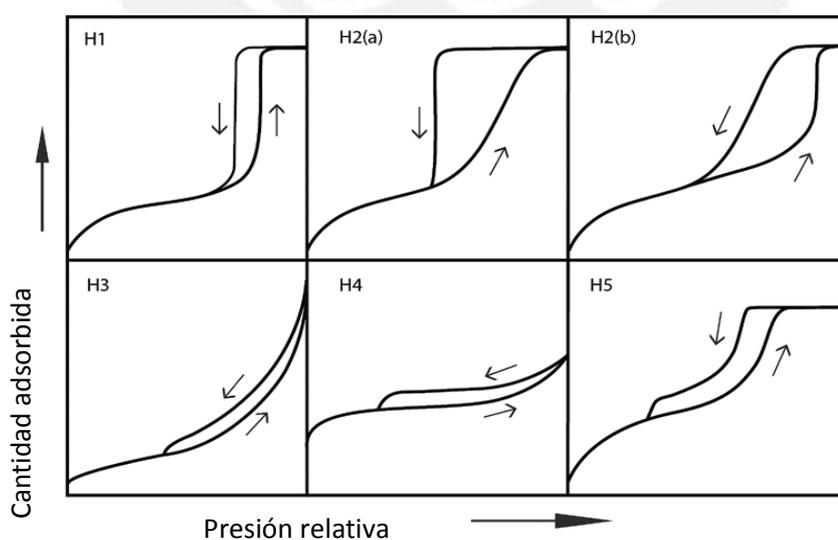


Figura 31. Clasificación de los bucles de histéresis según Thommes *et al.* [85]

Tabla 11. Parámetros texturales de las arcillas precursoras y de las arcillas organofílicas.

Muestra	Área superficial (S_{BET}) (m^2/g)	Área microporosa ($S_{\mu p}$) (m^2/g)	Área mesoporosa ($S_{m p}$) (m^2/g)	Diámetro promedio de poro (d_{prom}) (Å)
CP	14.47	--	14.47	224.43
CP-HDTMA-1.5	3.56	--	3.56	214.88
CP-HDTMA-2.5	2.39	--	2.39	174.47
CP-HDTMA-4.0	2.22	--	2.22	166.42
CP-BTEA-1.5	22.50	3.92	18.58	131.35
CP-BTEA-2.5	21.33	2.43	18.90	125.19
CP-BTEA-4.0	20.98	1.62	19.36	123.81
FS	55.68	13.27	42.41	136.48
FS-HDTMA-1.5	4.29	--	4.29	115.13
FS-HDTMA-2.5	3.44	--	3.44	98.83
FS-HDTMA-4.0	3.08	--	3.08	93.17
FS-BTEA-1.5	26.82	4.91	21.91	129.29
FS-BTEA-2.5	24.61	2.76	21.85	116.53
FS-BTEA-4.0	23.68	1.98	21.70	123.41

Como se puede apreciar en la tabla 11 la arcilla precursora CP presenta una menor área superficial ($S_{BET} = 14.47 m^2/g$) comparada con la arcilla FS ($S_{BET} = 55.68 m^2/g$), esta última incluso presenta mayor micro y mesoporosidad, lo cual es característico en muchas arcillas naturales. Ambas arcillas al ser modificadas con el catión amónico HDTMA disminuyen su área superficial significativamente hasta valores de $2.22 m^2/g$ para el grupo de las arcillas CP-HDTMA y hasta valores de $3.08 m^2/g$ para el grupo de las arcillas FS-HDTMA, estos bajos valores se pueden asociar al intercambio iónico. Debido a este proceso el catión amonio HDTMA sustituye a los cationes de cambio de la arcilla, ocupando el espacio interlaminar y dado que este catión posee una cadena grande de carbonos, el espacio en el interior de la arcilla se reduce sobretodo los microporos, dificultando la difusión de N_2 que es el gas de análisis. El área se reduce más con el mayor contenido de HDTMA en la arcilla.

Para el caso de las arcillas organofílicas CP-BTEA, se observa un incremento del área, esto puede estar asociado al catión amónico (BTEA), que se ubica en la zona interlaminar, al tener un tamaño más pequeño que el catión HDTMA, no ocupa todo el espacio formando poros que permiten un mayor flujo del N_2 . En las arcillas organofílicas FS-BTEA, el área superficial es algo mayor que el de las arcillas CP-BTEA, este efecto se debe a que en este caso la arcilla precursora (FS) presenta mayor área superficial, la cual facilita la difusión de los cationes BTEA hacia la zona interlaminar.

Con respecto a la cantidad de sal amónica, las arcillas organofílicas que poseen altas concentraciones de esta sal (4.0 C.E.C), tienen menor área superficial y sucede lo contrario con aquellas que tienen menor concentración (1.5 C.E.C) ya que presentan mayor área superficial. Además, se observa que las arcillas organofílicas con HDTMA solo presentan mesoporos, mientras que las otras arcillas que contienen al catión BTEA presenta ligera presencia de microporos y mayor mesoporosidad, lo que confirma la mayor área que presentan.

6.2. ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE LOS IONES NITRATO Y NITRITO.

6.2.1. Cinética de adsorción y modelamiento.

Se realizaron los ensayos cinéticos de adsorción con la finalidad de determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio y las constantes cinéticas de adsorción. Las concentraciones iniciales fueron de 25 ppm de nitrato como nitrógeno (NO_3-N) y 2 ppm de nitrito como nitrógeno (NO_2-N) para las pruebas de nitrato y nitrito, respectivamente. Estas concentraciones fueron tomadas en base a los resultados obtenidos de la cuantificación de nitratos en aguas subterráneas realizadas en el noreste y sur de China (mayor consumidor de fertilizantes nitrogenados a nivel mundial) [15-16].

El tiempo de equilibrio cinético y la capacidad de adsorción de cada material adsorbente dependen de la afinidad entre adsorbato-adsorbente, los resultados experimentales se muestran en la tabla 12. Las curvas cinéticas experimentales de la adsorción de nitrato se muestran en las figuras 32-35 y las obtenidas con nitrito se presentan en las figuras 36-39. En todas las curvas se observa que la mayor capacidad de adsorción se logró obtener con las arcillas organofílicas CP-HDTMA-4.0 y FS-HDTMA-4.0 para ambos adsorbatos (nitrato y nitrito) mientras que la adsorción de las arcillas precursoras (CP y FS) fue casi despreciable. La adsorción de nitrato y nitrito fue rápida en los primeros minutos logrando alcanzar el equilibrio entre los 8-15 min, esto indicaría una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. Todas las arcillas organofílicas preparadas a partir de la arcilla homoiónica CP (Figuras 32, 34, 36 y 38) presentaron

una mayor capacidad de adsorción en comparación con sus homólogas obtenidas a partir de la arcilla natural FS, obteniéndose la más alta capacidad de adsorción en las arcillas intercambiadas con los cationes HDTMA en comparación con sus similares con BTEA. Este resultado indicaría que una arcilla organofílica obtenida a partir de una arcilla homoiónica favorece la adsorción de nitrato y nitrito, debido a que la arcilla precursora presenta una misma fuerza en el proceso de intercambio iónico con las sales de amonio permitiendo una intercalación más uniforme entre los cationes de la arcilla precursora y el catión amonio, principalmente con el HDTMA. En todos los casos esta capacidad de adsorción se incrementó con el contenido de la sal amónica, evidenciado por el mayor espaciado interlaminar (Tabla 7). Asimismo, se puede observar que la variación de la capacidad de adsorción entre las arcillas organofílicas con contenido de 2.5 y 4.0 C.E.C no difieren significativamente, esto se debe a que las arcillas precursoras (CP y FS) a estas condiciones alcanzan su máxima saturación en el espacio interlaminar.

De la tabla 12 se observa que la máxima capacidad de adsorción de nitrato se obtuvo con la arcilla organofílica CP-HDTMA-4.0 (5.445 mg/g) y la mínima capacidad de adsorción se obtuvo con la arcilla FS-BTEA-1.5 (0.113 mg/g). Comparativamente la adsorción de nitrito fue menor que con nitrato (Tabla 12), aunque presenta la misma tendencia en la adsorción utilizando arcillas organofílicas intercambiadas con mayor contenido de catión amónico, alcanzando la máxima capacidad de adsorción de 0.443 mg/g con CP-HDTMA-4.0, la cual es aproximadamente 34 veces mayor que la capacidad de adsorción de la arcilla FS-BTEA-1.5 (0.013 mg/g).

Tabla 12. Tiempo de equilibrio y capacidad de adsorción.

Adsorbente	Nitrato		Nitrito	
	Tiempo de equilibrio t (min)	Capacidad de adsorción q _e (mg/g)	Tiempo de equilibrio t (min)	Capacidad de adsorción q _e (mg/g)
CP-HDTMA- 4.0	10	5.445 ± 0.029	10	0.443 ± 0.008
CP-HDTMA-2.5	8	5.342 ± 0.025	10	0.405 ± 0.011
CP-HDTMA-1.5	10	3.446 ± 0.017	10	0.275 ± 0.005
FS-HDTMA-4.0	8	4.892 ± 0.022	10	0.391 ± 0.013
FS-HDTMA-2.5	10	4.697 ± 0.026	15	0.365 ± 0.015
FS-HDTMA-1.5	10	1.203 ± 0.014	15	0.189 ± 0.011
CP-BTEA-4.0	10	0.309 ± 0.011	10	0.023 ± 0.005
CP-BTEA-2.5	10	0.288 ± 0.008	15	0.020 ± 0.004

CP-BTEA-1.5	15	0.120 ± 0.015	10	0.015 ± 0.003
FS-BTEA-4.0	8	0.158 ± 0.008	15	0.019 ± 0.007
FS-BTEA-2.5	8	0.147 ± 0.012	15	0.017 ± 0.008
FS-BTEA-1.5	10	0.113 ± 0.014	15	0.013 ± 0.012

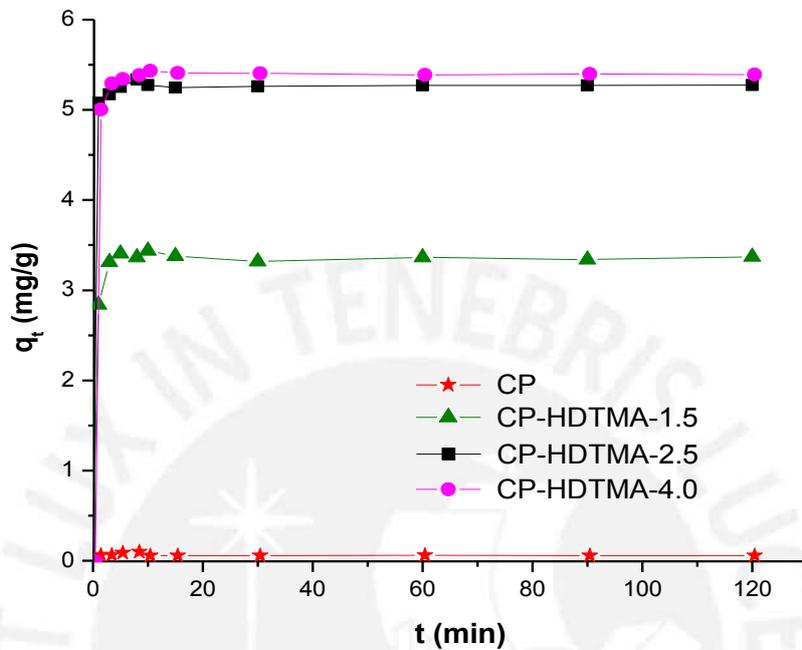


Figura 32. Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.

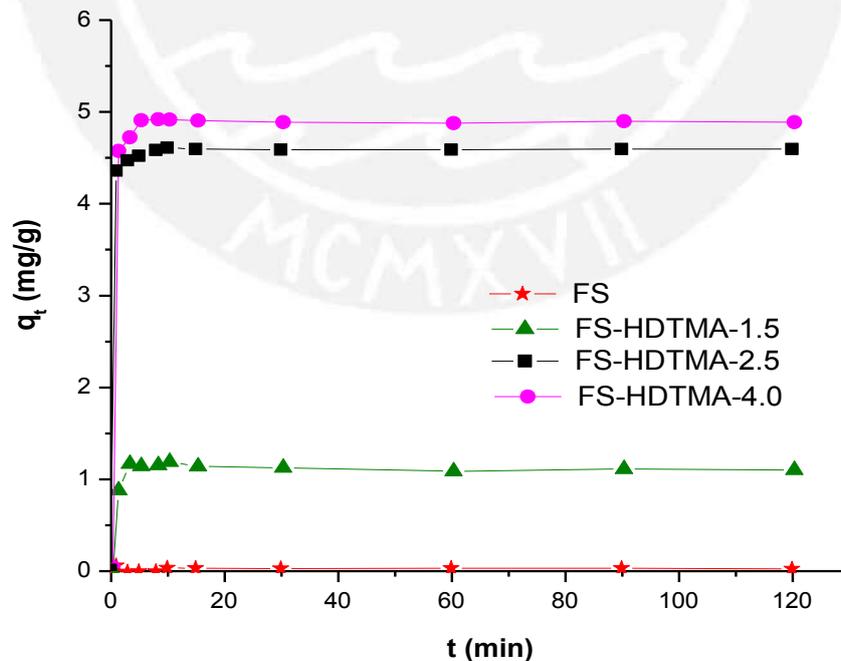


Figura 33. Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

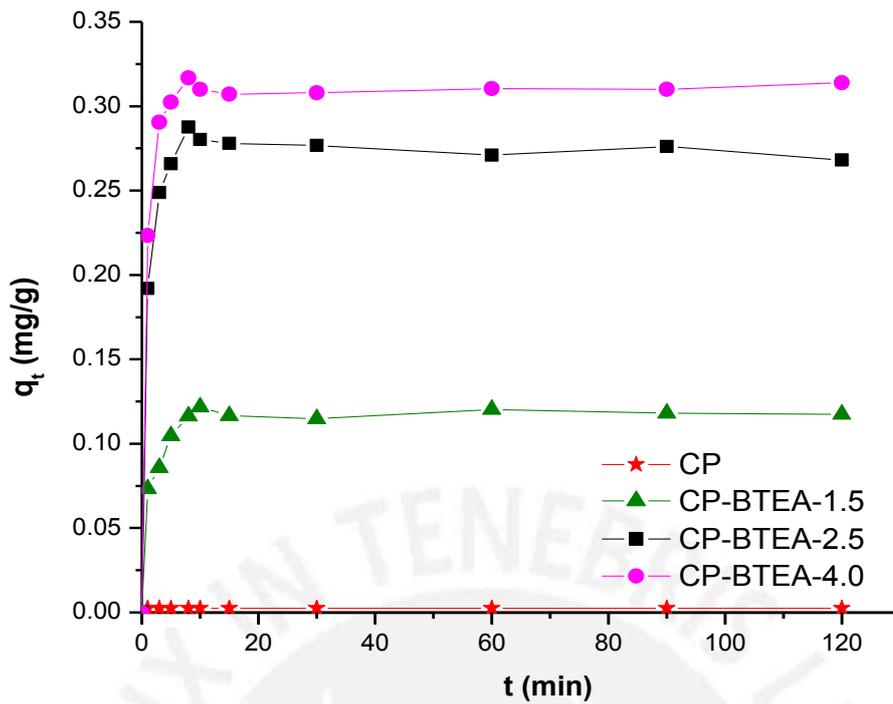


Figura 34. Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.

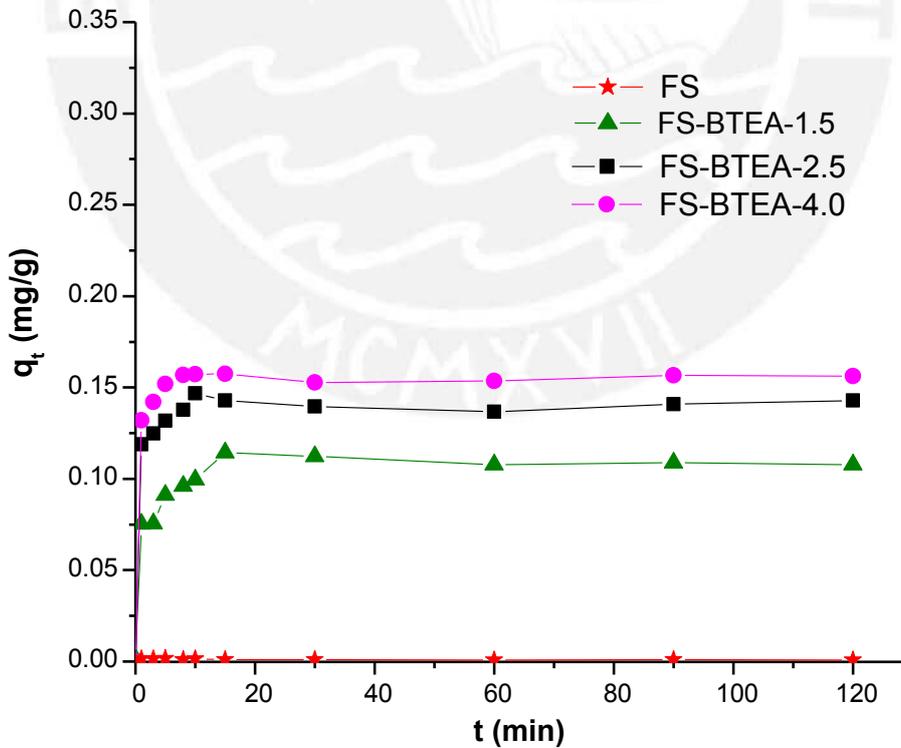


Figura 35. Curvas de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.

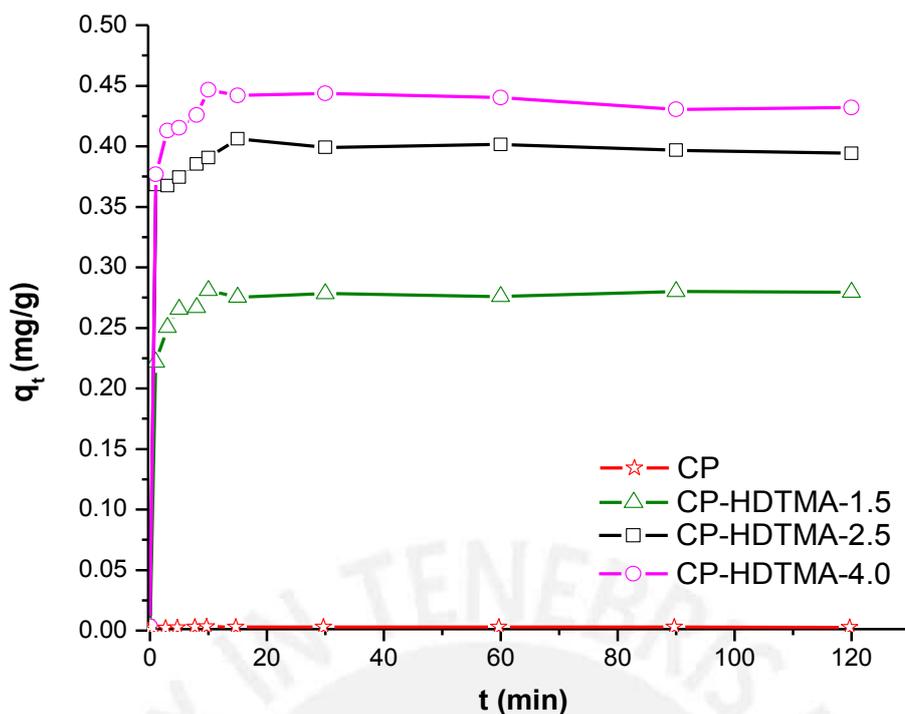


Figura 36. Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.

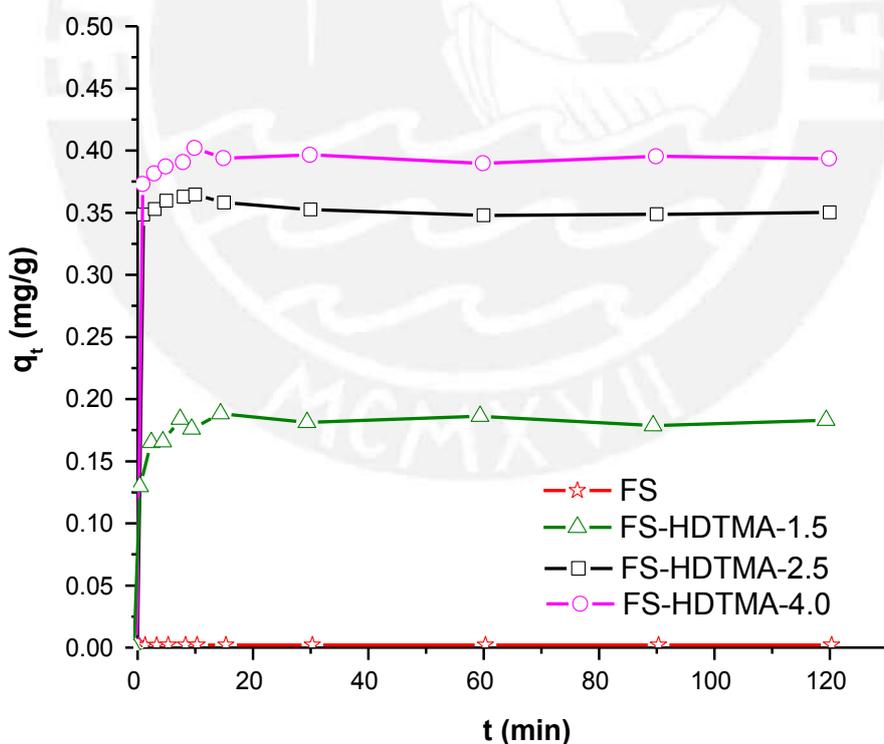


Figura 37. Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

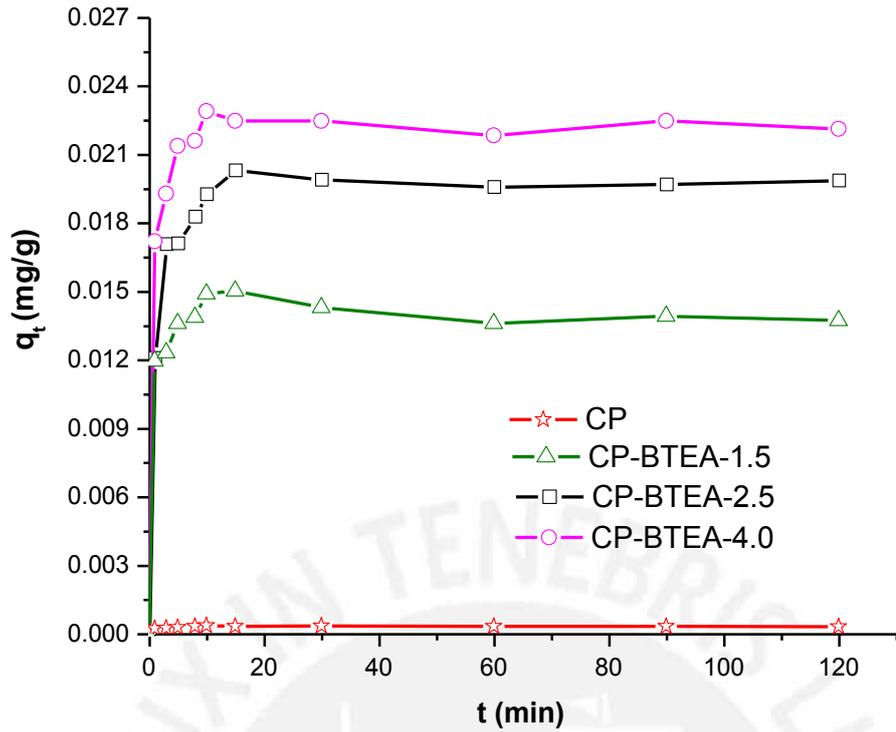


Figura 38. Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.

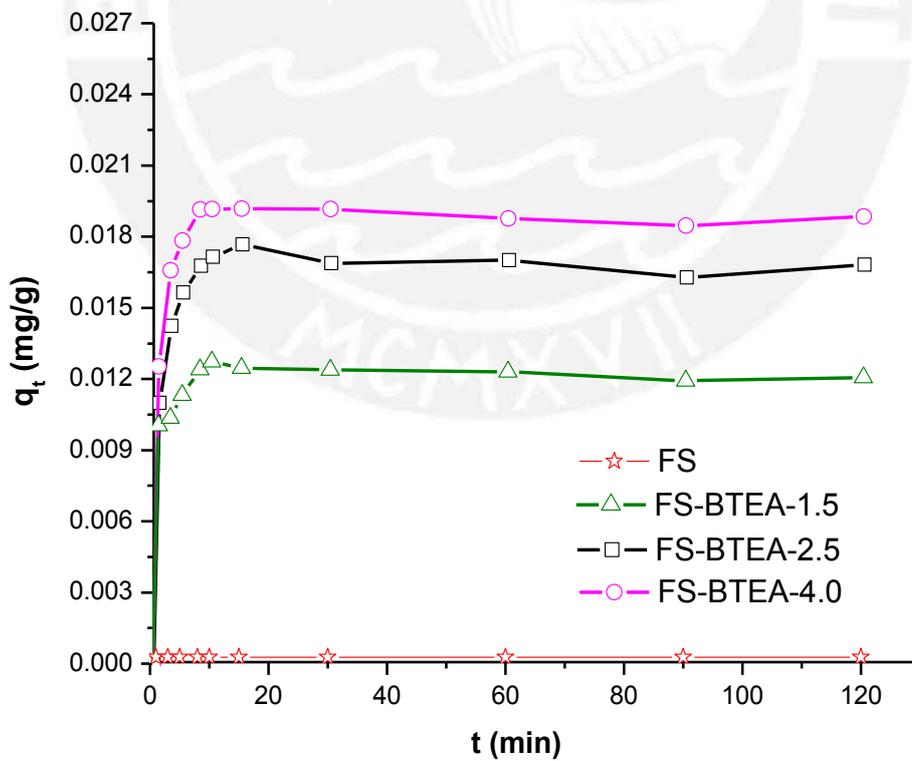


Figura 39. Curvas de cinética de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.

- **Correlación de los datos experimentales con los modelos de cinética.**

Los datos experimentales se correlacionaron con los siguientes modelos cinéticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich. En las tablas 13 y 14 se muestran los parámetros cinéticos y los coeficientes de correlación (R^2) de cada modelo para la adsorción de nitrato y nitrito, respectivamente. El valor de chi-cuadrado (χ^2) se obtuvo al aplicar la ecuación 17, un menor valor de este parámetro indicaría una mayor precisión de los resultados experimentales con respecto a los modelos cinéticos de adsorción. El error relativo promedio se determinó aplicando la ecuación 18. En los anexos 9.4 y 9.5 se muestran las curvas cinéticas correlacionadas con los diferentes modelos cinéticos para todas las arcillas organofílicas empleadas en la adsorción de nitrato y nitrito, respectivamente.

Tabla 13. Constantes y coeficientes de correlación obtenidas con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la adsorción de nitrato utilizando las arcillas organofílicas.

PSEUDO PRIMER ORDEN					
Adsorbentes	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	1.496	5.00E-01	0.753	4.151	41.88
CP-HDTMA-2.5	1.759	6.98E-01	0.706	2.203	33.89
CP-HDTMA-1.5	1.152	4.75E-01	0.676	2.039	38.59
FS-HDTMA-4.0	2.789	1.09E+00	0.834	0.518	13.47
FS-HDTMA-2.5	1.243	5.32E-01	0.694	3.352	39.26
FS-HDTMA-1.5	0.409	4.05E-01	0.709	0.750	43.62
CP-BTEA-4.0	0.220	5.97E-01	0.935	0.049	22.56
CP-BTEA-2.5	0.206	4.85E-01	0.932	0.064	29.29
CP-BTEA-1.5	0.097	3.58E-01	0.861	0.080	69.48
FS-BTEA-4.0	0.099	6.45E-01	0.953	0.044	20.75
FS-BTEA-2.5	0.069	2.85E-01	0.752	0.210	74.12
FS-BTEA-1.5	0.068	1.92E-01	0.816	0.167	72.11

PSEUDO SEGUNDO ORDEN

Adsorbentes	q_e (mg/g)	k₂(g/mg.min)	R²	χ²	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	5.454	2.982	1.000	0.005	0.780
CP-HDTMA-2.5	5.347	3.961	0.999	0.007	1.030
CP-HDTMA-1.5	3.458	2.690	0.999	0.038	2.507
FS-HDTMA-4.0	4.902	3.394	0.997	0.007	0.970
FS-HDTMA-2.5	4.605	3.823	1.000	0.002	0.501
FS-HDTMA-1.5	1.209	5.151	0.999	0.051	5.359
CP-BTEA-4.0	0.323	12.41	0.997	0.007	3.621
CP-BTEA-2.5	0.293	10.00	0.994	0.009	5.168
CP-BTEA-1.5	0.126	11.73	0.985	0.006	5.875
FS-BTEA-4.0	0.159	35.22	0.999	0.001	2.041
FS-BTEA-2.5	0.146	24.63	0.996	0.002	3.541
FS-BTEA-1.5	0.113	9.870	0.982	0.008	7.883

ELOVICH

Adsorbentes	(1/β) Ln(αβ) (mg/g)	1/β (mg/g)	α (mg/g)	β (g/mg)	R²	χ²	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	5.047	0.179	5.231	0.198	0.941	0.116	3.191
CP-HDTMA-2.5	5.073	0.121	5.195	0.197	0.938	0.113	2.694
CP-HDTMA-1.5	2.928	0.248	3.196	0.342	0.851	0.415	8.042
FS-HDTMA-4.0	4.537	0.161	4.702	0.220	0.925	0.112	3.334
FS-HDTMA-2.5	4.342	0.109	4.452	0.230	0.937	0.143	1.996
FS-HDTMA-1.5	0.947	0.123	1.078	1.056	0.771	0.362	12.46
CP-BTEA-4.0	0.229	0.045	0.279	4.364	0.959	0.089	13.11
CP-BTEA-2.5	0.194	0.046	0.245	5.158	0.984	0.102	13.83
CP-BTEA-1.5	0.070	0.022	0.095	9.542	0.884	0.050	11.86
FS-BTEA-4.0	0.131	0.012	0.144	7.609	0.977	0.015	6.465
FS-BTEA-2.5	0.116	0.011	0.128	8.602	0.981	0.014	7.060
FS-BTEA-1.5	0.068	0.014	0.083	14.80	0.840	0.016	9.138

Comparando los tres modelos propuestos para la adsorción de nitrato, se observó en la tabla 13 que todas las arcillas organofílicas presentan un mejor ajuste con el modelo de pseudo-segundo orden, obteniéndose altos valores del coeficiente de correlación (R^2 cercanos a 1) y valores muy bajos de chi-cuadrado (χ^2), indicando que de acuerdo al modelo el proceso de adsorción de nitrato depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción en el adsorbente. Con respecto al valor de la constante k_2 se observa que las arcillas organofílicas con BTEA presentan mayores valores que sus homólogas intercambiadas con HDTMA, entre las cuales la arcilla organofílica FS-BTEA-4.0 mostró un valor máximo de 35.2 g/mg.min, lo cual indica que la velocidad de adsorción de este material es mayor con respecto al resto de las arcillas organofílicas. En general, se observa que el valor de la constante k_2 depende del contenido de sal amónica presente en las arcillas organofílicas, principalmente en las intercambiadas con BTEA. Además para este modelo el valor del error relativo promedio es más bajo en comparación con los otros modelos.

Con el modelo de pseudo primer orden se observó valores bajos de chi-cuadrado para todas las arcillas organofílicas a excepción de las arcillas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5, CP-HDTMA-4.0 y FS-HDTMA-2.5 cuyos valores son relativamente más altos, pero los valores de coeficiente de correlación (R^2) que se obtuvieron fueron en su mayoría bajos para las arcillas organofílicas, lo cual indica que este modelo no permite predecir con exactitud los valores experimentales de q_t , asimismo, los valores del error relativo promedio son muy altos para todos los materiales, obteniéndose como máximo un valor de 74.12.

Con respecto al modelo de Elovich, la correlación mostró buenos resultados del coeficiente de correlación y chi-cuadrado para las arcillas organofílicas: CP-BTEA-2.5, CP-BTEA-4.0, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0. Asimismo, se aprecia que la constante de adsorción lineal (α) para estas arcillas es muy baja y el valor de extensión de recubrimiento superficial (β) presento una relación inversa con el contenido de sal amónica, obteniéndose 8.602 g/mg y 7.609 g/mg para las muestras FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0, respectivamente.

Tabla 14. Constantes y coeficientes de correlación obtenidos con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich para la adsorción de nitrito utilizando las arcillas organofílicas.

PSEUDO PRIMER ORDEN					
Adsorbentes	q_e (mg/g)	k₁(1/min)	R²	χ²	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.169	3.10E-01	0.677	0.636	72.52
CP-HDTMA-2.5	0.120	2.29E-01	0.606	1.151	95.98
CP-HDTMA-1.5	0.126	3.22E-01	0.769	0.284	59.23
FS-HDTMA-4.0	0.107	3.44E-01	0.591	0.627	71.83
FS-HDTMA-2.5	0.094	5.58E-01	0.780	0.249	37.06
FS-HDTMA-1.5	0.103	3.28E-01	0.866	0.135	40.37
CP-BTEA-4.0	0.012	3.27E-01	0.820	0.020	55.28
CP-BTEA-2.5	0.012	2.49E-01	0.878	0.017	51.10
CP-BTEA-1.5	0.009	3.63E-01	0.843	0.013	39.57
FS-BTEA-4.0	0.023	7.89E-01	0.838	0.011	7.384
FS-BTEA-2.5	0.012	3.23E-01	0.862	0.009	33.85
FS-BTEA-1.5	0.008	3.89E-01	0.892	0.009	42.02
PSEUDO SEGUNDO ORDEN					
Adsorbentes	q_e (mg/g)	k₂(g/mg.min)	R²	χ²	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.440	1.34E+01	0.999	0.002	1.731
CP-HDTMA-2.5	0.404	1.13E+01	0.999	0.008	3.757
CP-HDTMA-1.5	0.277	1.64E+01	0.998	0.001	1.620
FS-HDTMA-4.0	0.399	2.87E+01	0.999	0.002	1.392
FS-HDTMA-2.5	0.365	5.39E+01	0.999	0.001	1.141
FS-HDTMA-1.5	0.192	1.35E+01	1.000	0.002	4.125
CP-BTEA-4.0	0.023	1.47E+02	0.996	0.001	2.746
CP-BTEA-2.5	0.021	8.14E+01	0.995	0.001	3.278
CP-BTEA-1.5	0.015	1.68E+02	0.997	0.001	6.104
FS-BTEA-4.0	0.020	1.34E+02	0.997	0.001	4.064
FS-BTEA-2.5	0.017	1.04E+02	0.997	0.001	4.641
FS-BTEA-1.5	0.013	2.19E+02	0.994	0.001	4.550

ELOVICH							
Adsorbentes	$(1/\beta)$ $\ln(\alpha\beta)$ (mg/g)	$1/\beta$ (mg/g)	α (mg/g)	β (g/mg)	R^2	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.374	0.027	0.402	2.67	0.931	0.026	5.157
CP-HDTMA-2.5	0.359	0.013	0.373	2.79	0.989	0.008	3.655
CP-HDTMA-1.5	0.219	0.024	0.245	4.56	0.941	0.003	6.671
FS-HDTMA-4.0	0.370	0.011	0.381	2.71	0.890	0.026	2.824
FS-HDTMA-2.5	0.347	0.007	0.355	2.88	0.954	0.030	2.428
FS-HDTMA-1.5	0.155	0.005	0.158	7.40	0.944	0.041	9.579
CP-BTEA-4.0	0.017	0.002	0.020	58.75	0.966	0.004	8.496
CP-BTEA-2.5	0.013	0.003	0.016	78.83	0.970	0.004	9.464
CP-BTEA-1.5	0.012	0.001	0.013	85.67	0.986	0.002	8.211
FS-BTEA-4.0	0.013	0.003	0.016	77.47	0.978	0.007	11.90
FS-BTEA-2.5	0.011	0.003	0.014	88.71	0.985	0.005	10.26
FS-BTEA-1.5	0.010	0.001	0.011	104.3	0.987	0.002	8.931

De los resultados mostrados en la tabla 14 para la adsorción de nitrito se observa que todas las arcillas organofílicas mostraron altos valores de coeficientes de correlación (R^2) y bajos valores de chi-cuadrado (χ^2) para el modelo de pseudo segundo orden, indicando que el proceso de adsorción depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción presentes en los materiales adsorbentes. Comparando los valores de la constante k_2 , se observa que estas son mayores que las obtenidas para la adsorción de nitrato usando las mismas arcillas (Tabla 13). Además entre todas las arcillas organofílicas, la arcilla FS-BTEA-1.5 presentó el mayor valor de esta constante, indicando que la velocidad de adsorción con este material es más rápida, también es importante mencionar que la velocidad de adsorción de nitrito no parece estar afectada por el tipo de catión y la cantidad de sal amónica.

Con respecto al modelo de pseudo-primer orden a pesar de presentar valores bajos de chi-cuadrado ($\chi^2 < 0.85$), el coeficiente de correlación fue muy bajo ($R^2 < 0.87$), observando mayor desviación con respecto a los resultados experimentales, por lo cual no se consideró este modelo. El modelo de Elovich mostró valores bastante bajos de chi-cuadrado y valores altos de coeficiente de correlación para las arcillas organofílicas intercambiadas con BTEA, pero el error

relativo promedio fue relativamente alto, lo cual indicaría que este modelo no podría predecir con gran exactitud los valores experimentales de q_t .

6.2.2. Isotermas de adsorción y modelamiento

Las isotermas de adsorción permiten explicar el comportamiento de la adsorción en el equilibrio. Los ensayos de la adsorción de nitrato se llevaron a cabo en un volumen de 20 mL de la solución en un rango de concentración de 10-100 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$, con una cantidad de 0.05 g de arcilla organofílica y en un tiempo de contacto constante, la cual fue obtenida por los ensayos cinéticos (Tabla 12), las muestras extraídas al cabo de ese tiempo fueron filtradas y analizadas según la metodología descrita anteriormente (Sección 5.5). Para el caso de la adsorción de nitrito los ensayos fueron muy similares a los del nitrato con la diferencia que el rango de concentración analizado fue entre 0.5 y 4 ppm $\text{NO}_2\text{-N}$ y de igual manera el tiempo de contacto fue tomado de los resultados de los ensayos de cinética de adsorción (Tabla 12). Los resultados experimentales de la adsorción de nitrato y nitrito en el equilibrio a diferentes concentraciones se muestran en las tablas 15 y 16, respectivamente.

Todas las isotermas de adsorción de nitratos (Figura 40-43) muestran una tendencia lineal a bajas concentraciones y un incremento de q_e a altas concentraciones, estas isotermas son del tipo L según la clasificación recomendada por la IUPAC [86] (Figura 7), indicando una saturación progresiva de cada material la cual se ve reflejada en la formación de una monocapa de nitrato en los sitios activos de la superficie del material. Con respecto a la capacidad de adsorción, se observa en todas las figuras 40-43 que las arcillas CP y FS presentan una adsorción casi despreciable, esto se debe a que los cationes metálicos no son capaces de atraer aniones. Sin embargo, el intercambio iónico de los cationes metálicos de las arcillas precursoras por los cationes amónicos (HDTMA y BTEA) permiten incrementar la capacidad de adsorción de nitrato, este podría deberse a los siguientes factores:

- i) Interacción electrostática entre el anión nitrato y el catión amónico, este factor favorece a la adsorción.
- ii) Tipo de sal amónica HDTMA y BTEA. Así, de acuerdo con los resultados obtenidos se tiene que la capacidad de adsorción con el catión HDTMA es mayor en comparación con el catión BTEA, esto podría deberse a la larga cadena lineal de carbonos que tiene el catión HDTMA lo que le da un carácter más apolar y esto permite una mayor interacción del grupo amina con el adsorbato.
- iii) Cantidad del catión incorporado, este factor tiene gran influencia en la adsorción, los resultados indican que cuanto mayor fue el contenido del catión amónico en la arcilla

organofílica mayor fue la disponibilidad de sitios de adsorción y por ende la capacidad de adsorción se observó incrementada.

Con respecto a la capacidad de adsorción, las arcillas organofílicas que contiene al catión HDTMA (Figura 40 y 42) presentan el siguiente orden:

CP-HDTMA-4.0 > CP-HDTMA-2.5 > FS-HDTMA-4.0 > FS-HDTMA-2.5 > CP-HDTMA-1.5 > FS-HDTMA-1.5

Este orden guarda relación con el contenido del catión amonio y con la naturaleza de la arcilla precursora, además estos resultados concuerdan con los obtenidos en los ensayos cinéticos.

Para el caso de las arcillas organofílicas que contienen al catión BTEA (Figura 42 y 43) la capacidad de adsorción es mucho menor que las arcillas organofílicas comparadas anteriormente, el orden es el siguiente:

CP-BTEA-4.0 > CP-BTEA-2.5 > FS-BTEA-4.0 > FS-BTEA-2.5 > CP-BTEA-1.5 > FS-BTEA-1.5

De igual forma, este orden presenta relación con el contenido de catión amonio y con la naturaleza de la arcilla precursora utilizada para la obtención de la arcilla organofílica.

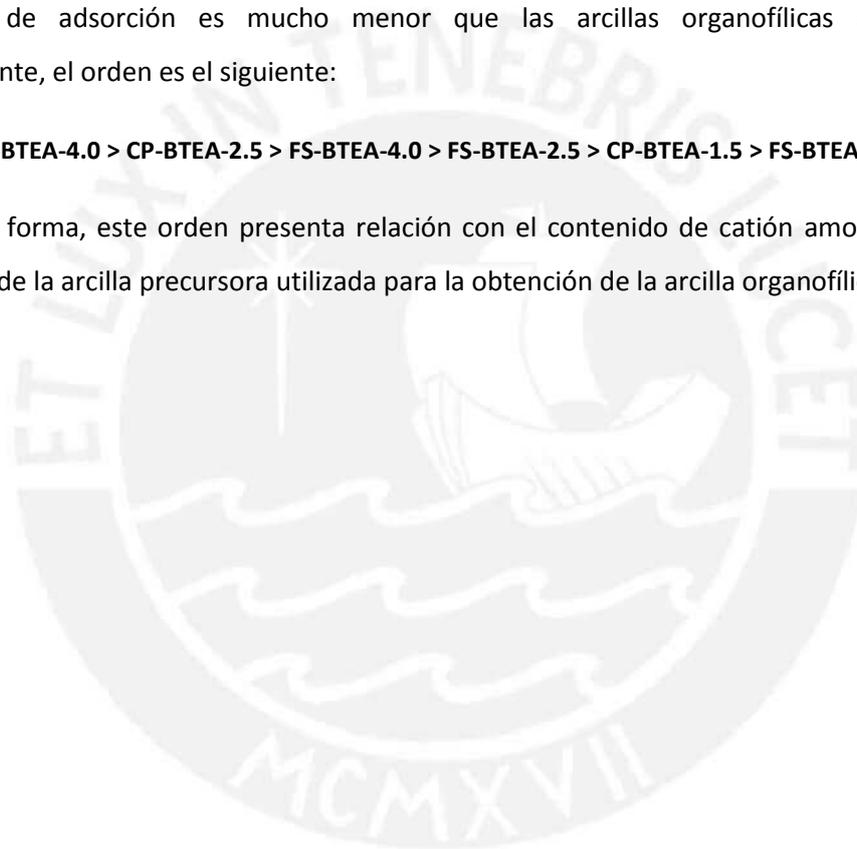


Tabla 15. Capacidad de adsorción de nitrato utilizando las arcillas organofílicas a distintas concentraciones en el equilibrio.

NITRATO								
Co (ppm)	Ce (ppm)	CP-HDTMA-1.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	CP-HDTMA-2.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	CP-HDTMA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10.43	5.111	2.128	9.964	3.731	2.493	10.22	3.551	2.666
14.23	8.144	2.434	14.26	6.953	2.924	14.25	6.122	3.252
21.56	13.52	3.216	20.34	9.450	4.357	20.34	7.724	5.047
25.84	17.23	3.445	25.00	11.89	5.245	25.02	11.36	5.463
51.58	42.18	3.761	50.83	35.49	6.136	50.82	34.98	6.337
101.3	91.22	4.012	101.3	84.02	6.894	101.3	83.25	7.215
Co (ppm)	Ce (ppm)	FS-HDTMA-1.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	FS-HDTMA-2.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	FS-HDTMA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10.18	8.254	0.771	10.22	3.912	2.523	10.22	3.622	2.638
14.24	11.942	0.921	14.24	7.284	2.783	14.23	6.731	3.001
20.33	17.81	1.011	20.34	11.07	3.708	20.40	9.546	4.340
25.54	22.51	1.212	25.53	13.98	4.619	25.50	13.26	4.896
53.81	49.92	1.554	50.83	37.52	5.321	50.82	35.46	6.142
101.3	97.24	1.608	101.3	86.20	6.025	101.3	83.78	6.993
Co (ppm)	Ce (ppm)	CP-BTEA-1.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	CP-BTEA -2.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	CP-BTEA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9.959	9.781	0.071	10.00	9.723	0.112	9.989	9.681	0.123
14.91	14.66	0.099	14.95	14.59	0.143	14.97	14.518	0.181
19.78	19.51	0.108	19.98	19.39	0.234	19.94	19.27	0.270
24.80	24.49	0.122	25.05	24.33	0.287	25.02	24.25	0.309
49.63	49.26	0.146	49.93	49.02	0.362	49.92	48.95	0.389
99.62	99.18	0.177	100.0	98.95	0.434	100.0	98.86	0.472
Co (ppm)	Ce (ppm)	FS-BTEA-1.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	FS-BTEA -2.5 qe (mg/g)	Co (ppm)	Ce (ppm)	FS-BTEA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10.01	9.881	0.053	9.977	9.824	0.061	9.961	9.781	0.072
15.00	14.79	0.082	14.98	14.75	0.093	14.94	14.65	0.114
19.99	19.73	0.104	19.95	19.65	0.120	19.88	19.52	0.145
24.98	24.70	0.111	24.93	24.57	0.145	24.84	24.44	0.158
49.91	49.58	0.133	49.90	49.43	0.187	49.89	49.39	0.201
99.97	99.56	0.164	100.0	99.42	0.234	99.96	99.35	0.246

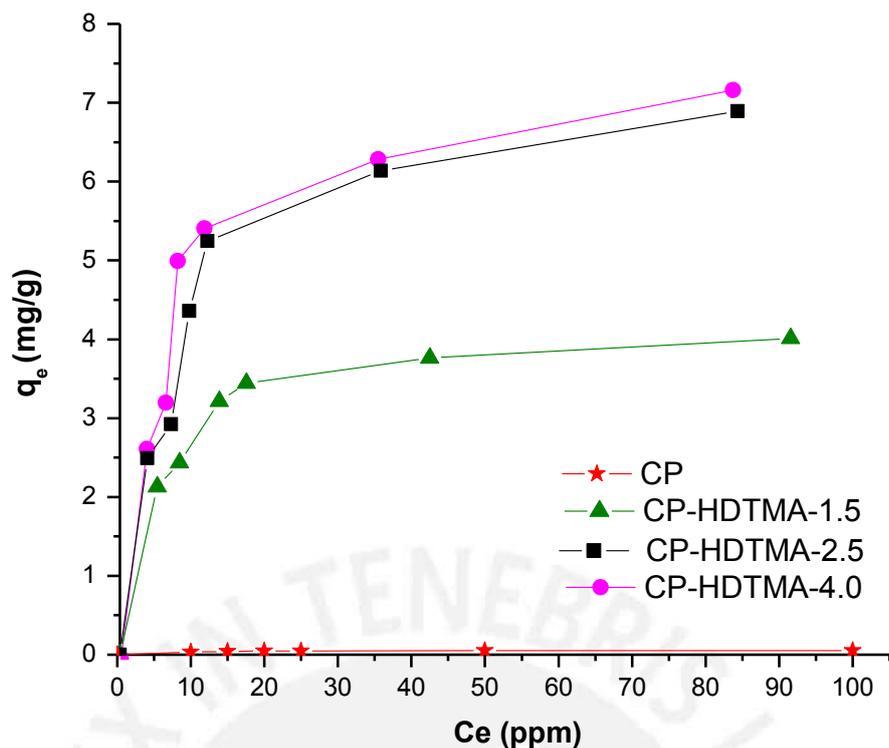


Figura 40. Isothermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.

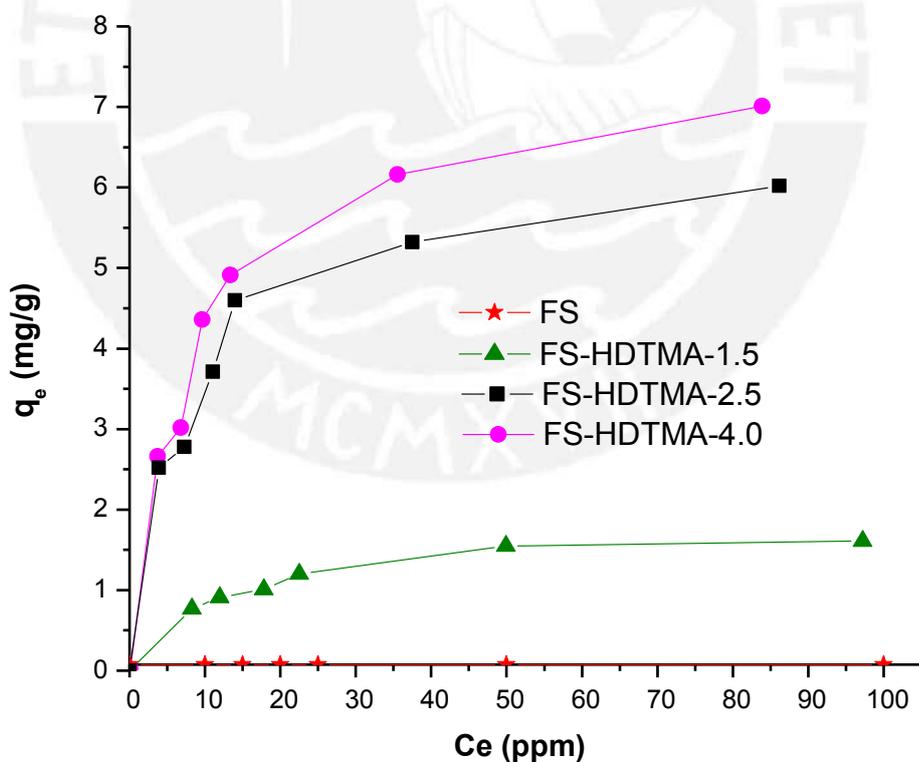


Figura 41. Isothermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

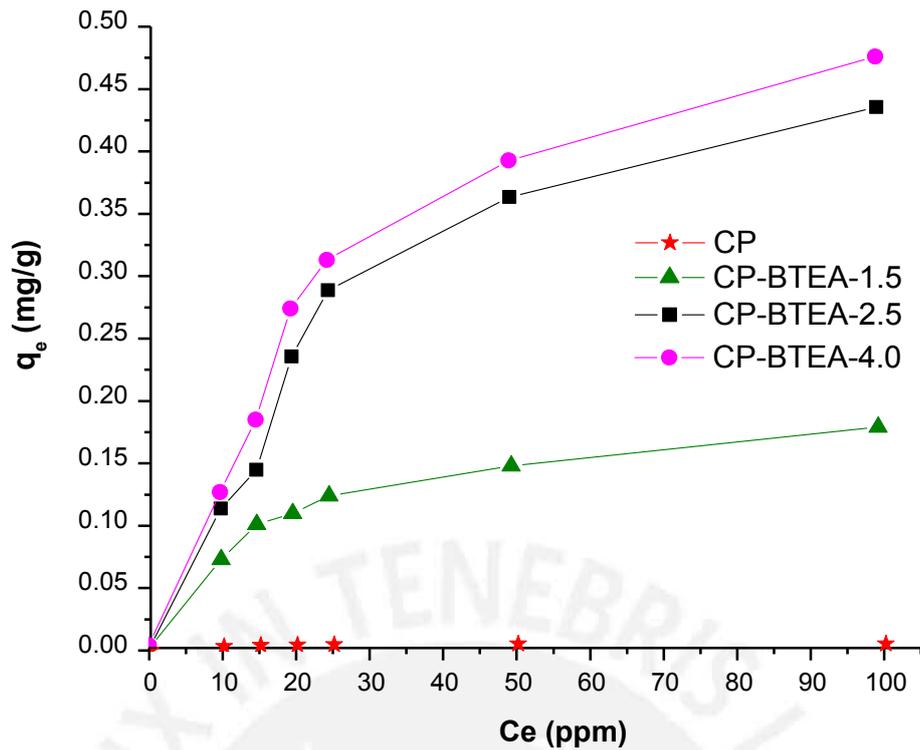


Figura 42. Isotermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.

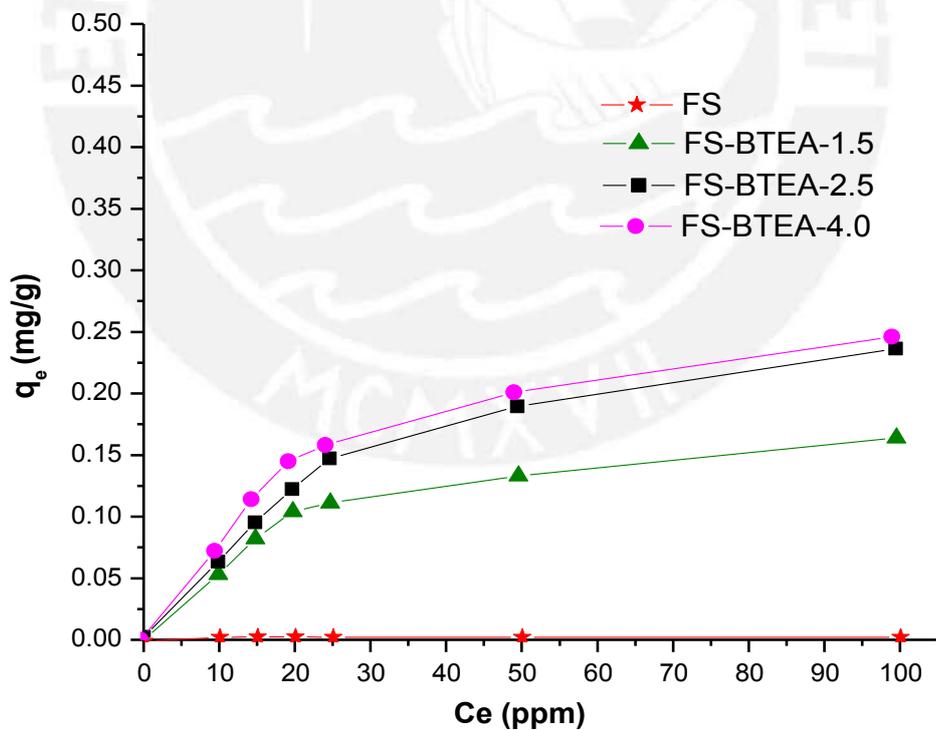


Figura 43. Isotermas de adsorción de nitrato utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.

Para el caso de nitrito y de acuerdo a la clasificación recomendada por la IUPAC [86] (Figura 7), las isothermas de las arcillas organofílicas (CP-HDTMA y FS-HDTMA) son del tipo C, este comportamiento indica que la capacidad de adsorción y la concentración del adsorbato en equilibrio son proporcionales, además los valores de q_e crecen progresivamente sin lograr obtener un valor constante. Mientras que las isothermas de las otras arcillas organofílicas (CP-BTEA y FS-BTEA) se aproximan más al de tipo L.

Con respecto a los resultados obtenidos de la capacidad de adsorción en el equilibrio (Figuras 44-47), se observa que el proceso de intercambio iónico entre los cationes metálicos de las arcillas precursoras (CP y FS) y los cationes amónicos (HDTMA y BTEA) incrementan la capacidad adsorción de las arcillas precursoras. Al igual que en la retención del nitrato, este efecto también puede deberse a los tres factores mencionados anteriormente: i) interacción electrostática entre el anión nitrito y el catión amónico, ii) tipo de sal amónica (HDTMA y BTEA) que, según los resultados, se observa que la capacidad de adsorción con el catión HDTMA es mayor en comparación con el catión BTEA, iii) cantidad del catión incorporado, este factor es directamente proporcional a la capacidad de adsorción y este efecto se puede observar claramente en todas las isothermas.

En relación con la capacidad de adsorción en el equilibrio para las arcillas organofílicas que contiene el catión HDTMA el orden encontrado es el siguiente:

CP-HDTMA-4.0 > CP-HDTMA-2.5 > FS-HDTMA-4.0 > FS-HDTMA-2.5 > CP-HDTMA-1.5 > FS-HDTMA-1.5

Finalmente, para las arcillas organofílicas que contiene el catión BTEA el orden encontrado fue:

CP-BTEA-4.0 > CP-BTEA-2.5 > FS-BTEA-4.0 > FS-BTEA-2.5 > CP-BTEA-1.5 > FS-BTEA-1.5

Tabla 16. Capacidad de adsorción de nitrito utilizando las arcillas organofílicas a distintas concentraciones en el equilibrio.

NITRITO								
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	CP-HDTMA-1.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	CP-HDTMA-2.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	CP-HDTMA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.492	0.282	0.084	0.493	0.263	0.092	0.492	0.252	0.096
0.983	0.598	0.154	0.992	0.554	0.175	0.976	0.498	0.191
1.478	0.948	0.212	1.427	0.774	0.261	1.382	0.672	0.284
2.068	1.328	0.296	1.863	0.995	0.347	1.804	0.894	0.364
2.980	1.902	0.431	2.968	1.705	0.505	2.964	1.636	0.531
3.984	2.601	0.553	3.982	2.412	0.628	3.990	2.385	0.642
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	FS-HDTMA-1.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	FS-HDTMA-2.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	FS-HDTMA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.490	0.365	0.050	0.493	0.275	0.087	0.487	0.257	0.092
0.997	0.744	0.101	1.002	0.609	0.157	1.015	0.557	0.183
1.627	1.252	0.150	1.559	0.951	0.243	1.483	0.785	0.279
2.015	1.542	0.189	1.846	1.106	0.296	1.881	1.021	0.344
2.983	2.225	0.303	2.989	1.831	0.463	2.915	1.652	0.505
4.106	2.986	0.448	3.985	2.545	0.576	3.976	2.423	0.621
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	CP-BTEA-1.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	CP-BTEA-2.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	CP-BTEA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.488	0.473	0.006	0.489	0.471	0.007	0.489	0.469	0.008
0.994	0.969	0.010	0.994	0.961	0.013	0.995	0.957	0.015
1.479	1.446	0.013	1.478	1.440	0.015	1.480	1.435	0.018
2.010	1.972	0.015	2.011	1.961	0.020	2.007	1.949	0.023
2.981	2.938	0.017	2.978	2.915	0.025	2.977	2.907	0.028
3.984	3.931	0.021	3.986	3.908	0.031	3.986	3.901	0.034
C_0 (ppm)	C_e (ppm)	FS-BTEA-1.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	FS-BTEA-2.5 qe (mg/g)	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	FS-BTEA-4.0 qe (mg/g)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.490	0.477	0.005	0.489	0.474	0.006	0.489	0.471	0.007
0.990	0.972	0.007	0.996	0.968	0.011	0.995	0.962	0.013
1.476	1.451	0.010	1.479	1.446	0.013	1.476	1.438	0.015
2.013	1.978	0.014	2.010	1.967	0.017	2.007	1.959	0.019
2.981	2.943	0.015	2.978	2.925	0.021	2.978	2.918	0.024
3.986	3.941	0.018	3.985	3.925	0.024	3.984	3.914	0.028

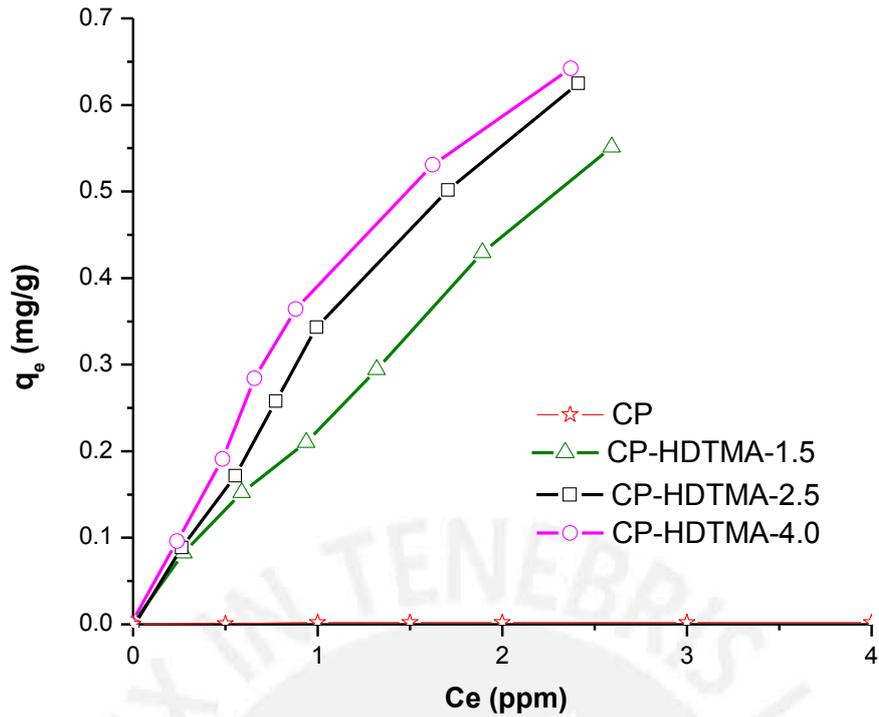


Figura 44. Isothermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.

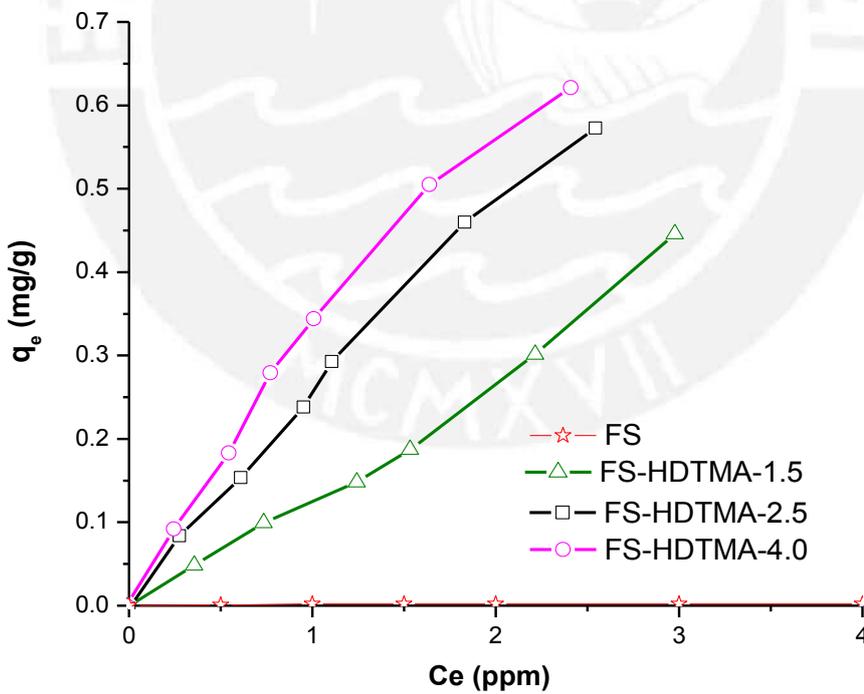


Figura 45. Isothermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

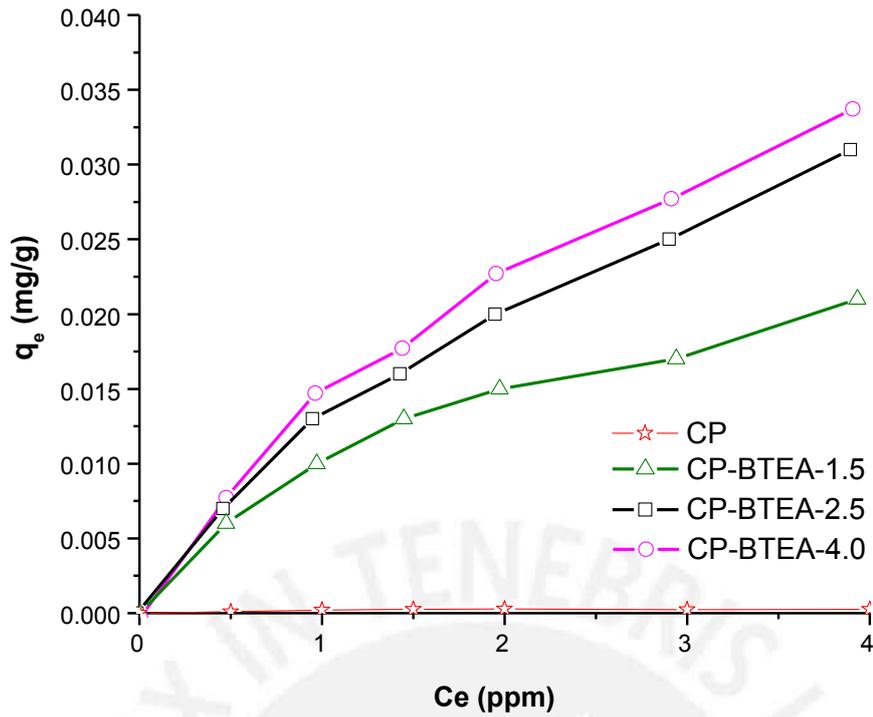


Figura 46. Isothermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora CP y las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.

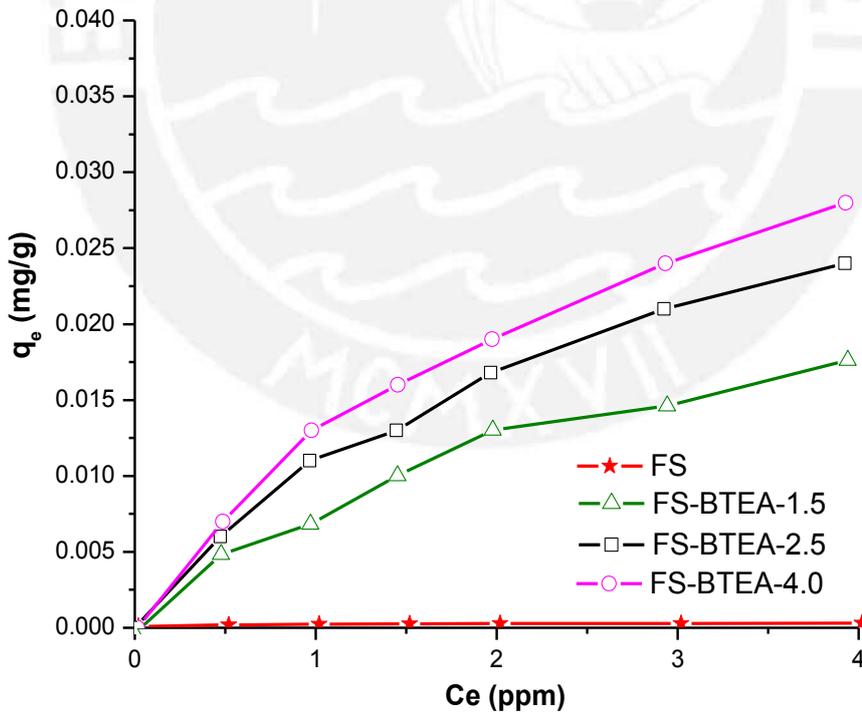


Figura 47. Isothermas de adsorción de nitrito utilizando la arcilla precursora FS y las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.

- **Correlación de los datos experimentales con los modelos de isoterma**

Los valores experimentales de las isotermas de nitrato y nitrito se correlacionaron con los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich. Las tablas 17 y 18 muestran los parámetros obtenidos para cada modelo, los valores de los coeficientes de correlación (R^2), el valor de Chi cuadrado no lineal (χ^2) y el error relativo promedio para las isotermas de nitrato y nitrito, respectivamente.

Tabla 17. Parámetros, coeficientes de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich utilizados en la adsorción de nitrato empleando arcillas organofílicas como adsorbentes.

NITRATO					
ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Adsorbentes	R^2	n_F	K_F (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.794	3.405	2.203	0.169	14.83
CP-HDTMA-2.5	0.836	3.052	1.828	0.148	14.06
CP-HDTMA-1.5	0.807	4.893	1.691	0.058	9.214
FS-HDTMA-4.0	0.909	3.117	1.866	0.069	10.12
FS-HDTMA-2.5	0.901	3.367	1.750	0.066	8.628
FS-HDTMA-1.5	0.945	3.199	0.420	0.024	5.418
CP-BTEA-4.0	0.879	1.817	0.044	0.154	14.31
CP-BTEA-2.5	0.878	1.707	0.035	0.181	16.22
CP-BTEA-1.5	0.939	2.744	0.035	0.030	6.087
FS-BTEA-4.0	0.894	2.062	0.030	0.095	11.00
FS-BTEA-2.5	0.922	1.810	0.021	0.091	10.46
FS-BTEA-1.5	0.875	2.281	0.024	0.093	10.55
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Adsorbentes	R^2	$q_{\text{máx.}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.918	1.105	0.121	0.073	9.093
CP-HDTMA-2.5	0.913	0.936	0.123	0.059	7.515
CP-HDTMA-1.5	0.964	0.818	0.193	0.012	3.813
FS-HDTMA-4.0	0.922	1.064	0.150	0.036	6.431
FS-HDTMA-2.5	0.899	0.999	0.167	0.046	7.851
FS-HDTMA-1.5	0.977	0.157	0.088	0.010	3.067
CP-BTEA-4.0	0.957	0.015	0.016	0.110	11.41
CP-BTEA-2.5	0.948	0.013	0.014	0.123	12.18
CP-BTEA-1.5	0.985	0.012	0.054	0.007	2.609

FS-BTEA-4.0	0.957	0.010	0.024	0.056	9.169
FS-BTEA-2.5	0.977	0.008	0.018	0.050	8.270
FS-BTEA-1.5	0.950	0.008	0.030	0.053	8.978

ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON

Adsorbentes	R ²	β	α (L/mg) ^{β}	K _{RP} (L/g)	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.997	1.000	0.160	1.237	0.068	8.534
CP-HDTMA-2.5	0.996	1.000	0.129	0.972	0.058	6.824
CP-HDTMA-1.5	0.999	1.000	0.258	1.036	0.020	4.763
FS-HDTMA-4.0	0.998	1.000	0.123	0.942	0.036	5.842
FS-HDTMA-2.5	0.998	1.000	0.129	0.843	0.048	7.036
FS-HDTMA-1.5	0.997	1.000	0.084	0.153	0.010	2.974
CP-BTEA-4.0	0.984	1.000	0.031	0.020	0.069	9.057
CP-BTEA-2.5	0.989	1.000	0.027	0.016	0.094	10.94
CP-BTEA-1.5	0.997	1.000	0.056	0.012	0.058	2.651
FS-BTEA-4.0	0.989	1.000	0.038	0.012	0.034	5.567
FS-BTEA-2.5	0.986	1.000	0.028	0.009	0.029	5.028
FS-BTEA-1.5	0.990	1.000	0.045	0.009	0.036	6.117

ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH

Adsorbentes	R ²	B _{DR}	E(J/mol)	q _s (mg/g)	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.839	2.60E-06	438.71	6.209	0.106	10.04
CP-HDTMA-2.5	0.758	2.83E-06	420.66	5.660	0.175	14.54
CP-HDTMA-1.5	0.891	3.15E-06	398.39	3.628	0.029	5.667
FS-HDTMA-4.0	0.722	2.45E-06	451.51	5.534	0.194	15.72
FS-HDTMA-2.5	0.688	2.50E-06	447.49	4.838	0.180	15.18
FS-HDTMA-1.5	0.808	9.04E-06	235.21	1.416	0.083	11.24
CP-BTEA-4.0	0.928	2.26E-05	148.60	0.403	0.089	10.18
CP-BTEA-2.5	0.875	2.36E-05	145.66	0.363	0.161	13.48
CP-BTEA-1.5	0.893	1.45E-05	185.92	0.150	0.058	7.990
FS-BTEA-4.0	0.942	2.03E-05	157.01	0.210	0.059	8.339
FS-BTEA-2.5	0.911	2.25E-05	149.00	0.192	0.111	11.93
FS-BTEA-1.5	0.950	1.89E-05	162.64	0.142	0.042	7.039

Según el modelamiento realizado para cada material adsorbente (Tabla 17), se puede observar que los modelos que presentaron un mejor ajuste fueron los modelos de Langmuir y Redlich-Peterson, este último modelo mostró valores R² mayor o igual que 0.984, valores muy bajos de χ^2 inferiores a 0.094 y un β igual a 1, donde este último valor indica un comportamiento similar al modelo de Langmuir, lo que presupone que la adsorción de nitrato ocurre en los sitios activos de la superficie, las cuales son energicamente equivalentes. Con respecto al modelo de

Freundlich, las isothermas a pesar de presentar valores bajos de χ^2 , estas muestran valores relativamente altos de coeficiente de correlación, por lo tanto, se descarta este modelo. El ajuste con el modelo de Dubinin-Radushkevich presenta valores de energía menores a 8 KJ/mol, lo cual indicaría un proceso de fisisorción entre adsorbato-adsorbente, sin embargo, los valores de R^2 son menores comparadas con las del modelo de Redlich-Peterson.

Tabla 18. Parámetros, coeficientes de correlación y valor de chi-cuadrado de los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich utilizados en la adsorción de nitrito empleando arcillas organofílicas como adsorbentes.

NITRITO					
ISOTERMA DE FREUNDLICH					
Adsorbentes	R^2	n_F	K_F (mg/g). (L/mg) ^{1/n}	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.973	1.179	0.350	0.017	8.902
CP-HDTMA-2.5	0.990	1.127	0.312	0.027	5.711
CP-HDTMA-1.5	0.986	1.171	0.239	0.010	3.349
FS-HDTMA-4.0	0.989	1.147	0.316	0.026	6.103
FS-HDTMA-2.5	0.995	1.141	0.264	0.011	4.015
FS-HDTMA-1.5	0.989	0.982	0.132	0.033	6.409
CP-BTEA-4.0	0.988	1.501	0.014	0.016	4.274
CP-BTEA-2.5	0.993	1.461	0.012	0.011	3.370
CP-BTEA-1.5	0.983	1.750	0.010	0.017	4.927
FS-BTEA-4.0	0.992	1.619	0.013	0.010	3.236
FS-BTEA-2.5	0.992	1.582	0.011	0.010	3.682
FS-BTEA-1.5	0.987	1.639	0.008	0.027	5.398
ISOTERMA DE LANGMUIR					
Adsorbentes	R^2	$q_{\text{máx.}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.993	0.393	0.061	0.078	9.006
CP-HDTMA-2.5	0.997	0.359	0.123	0.016	4.102
CP-HDTMA-1.5	0.992	0.317	0.296	0.060	8.045
FS-HDTMA-4.0	0.998	0.370	0.134	0.014	3.961
FS-HDTMA-2.5	0.990	0.331	0.251	0.042	7.274
FS-HDTMA-1.5	0.996	0.138	0.040	0.062	7.504
CP-BTEA-4.0	0.996	0.020	0.355	0.007	2.850
CP-BTEA-2.5	0.997	0.017	0.336	0.008	3.060
CP-BTEA-1.5	0.998	0.016	0.552	0.006	2.298
FS-BTEA-4.0	0.998	0.019	0.462	0.005	2.438
FS-BTEA-2.5	0.995	0.016	0.447	0.010	3.037
FS-BTEA-1.5	0.962	0.013	0.560	0.042	6.950

ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON						
Adsorbentes	R ²	β	α (L/mg) ^{β}	K _{RP} (L/g)	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.820	1.000	0.259	0.454	0.035	6.817
CP-HDTMA-2.5	0.806	1.000	0.158	0.370	0.015	4.075
CP-HDTMA-1.5	0.676	1.000	0.133	0.277	0.026	5.322
FS-HDTMA-4.0	0.871	1.000	0.188	0.386	0.012	4.266
FS-HDTMA-2.5	0.727	1.000	0.125	0.300	0.018	4.507
FS-HDTMA-1.5	0.764	1.000	0.033	0.126	0.027	6.038
CP-BTEA-4.0	0.950	0.650	0.183	0.020	0.186	15.79
CP-BTEA-2.5	0.943	0.750	0.196	0.017	0.097	10.91
CP-BTEA-1.5	0.940	0.750	0.400	0.015	0.063	8.924
FS-BTEA-4.0	0.949	0.700	0.274	0.018	0.121	12.63
FS-BTEA-2.5	0.952	0.700	0.246	0.015	0.130	12.93
FS-BTEA-1.5	0.948	0.700	0.271	0.012	0.143	14.42

ISOTERMA DE DUBININ-RADUSHKEVICH						
Adsorbentes	R ²	B _{DR}	E(J/mol)	q _s (mg/g)	χ^2	Error relativo promedio (%)
CP-HDTMA-4.0	0.945	1.28E-07	1978.8	0.591	0.110	12.37
CP-HDTMA-2.5	0.912	1.32E-07	1948.5	0.536	0.220	17.48
CP-HDTMA-1.5	0.859	1.31E-07	1954.6	0.424	0.361	22.53
FS-HDTMA-4.0	0.921	1.27E-07	1981.7	0.534	0.194	16.70
FS-HDTMA-2.5	0.864	1.31E-07	1957.1	0.454	0.343	22.23
FS-HDTMA-1.5	0.837	1.92E-07	1613.6	0.303	0.600	27.58
CP-BTEA-4.0	0.920	1.77E-07	1682.8	0.029	0.111	11.90
CP-BTEA-2.5	0.910	1.81E-07	1663.0	0.026	0.134	13.17
CP-BTEA-1.5	0.923	1.54E-07	1800.8	0.018	0.074	9.025
FS-BTEA-4.0	0.918	1.64E-07	1745.6	0.024	0.097	11.71
FS-BTEA-2.5	0.905	1.68E-07	1727.3	0.028	0.114	12.57
FS-BTEA-1.5	0.856	1.60E-07	1769.7	0.015	0.151	13.79

Para el caso de nitrito, de los resultados de la correlación de los datos experimentales con los modelos de isoterma, se puede observar en forma general que todas las isotermas de las arcillas organofílicas muestran buen ajuste lineal con los modelos de Freundlich y Langmuir indicando que ambos modelos explican el proceso de adsorción entre adsorbato - adsorbente. Para elegir el mejor modelo se evaluó los resultados obtenidos con el modelo de Redlich-Peterson, encontrándose un valor de β igual o cercano a 1, lo cual indicaría que el comportamiento de estos materiales tiende hacia el modelo de Langmuir, es decir que la adsorción de nitrito ocurre en sitios activos energéticamente homogéneos.

Con respecto al modelo de Dubinin-Radushkevich, se observa en la tabla 18 que los valores de energía de adsorción son menores a 8 KJ/mol indicando que puede tratarse de un proceso de fisisorción, sin embargo, los valores de coeficiente de correlación son menores que los obtenidos para el modelo de Langmuir y Freundlich.

6.2.3. Efectos de parámetros en la adsorción

a) Efecto de pH

Se realizaron los ensayos de adsorción de nitrato con las arcillas organofílicas a valores de pH 4, 7 y 10 y a diferentes tiempos de contacto, manteniendo constante los otros parámetros como: masa del adsorbente (0.05g) y concentración de 25ppm NO₃-N. Para regular el pH se empleó 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, las cuales pueden influir en la capacidad de adsorción. Sin embargo, para el caso de la adsorción de nitrato esta especiación no depende del pH, como se observa en la figura 48a, la forma iónica (NO₃⁻) se mantiene en un 99.5% en todo el rango de pH, por lo cual se puede inferir que capacidad de adsorción no está afectada por otras especies iónicas del nitrato.

Por otro lado, la especiación de nitrito sí depende del pH (Figura 48b), la acidez del nitrito se mide en base a su pKa, la cual puede emplearse para determinar la proporción o fracción de las especies protonadas y desprotonadas a diferentes valores de pH. La fracción de ión deprotonado ($\varphi_{i\acute{o}n}$) en solución se puede calcular mediante la ecuación 19:

$$\varphi_{i\acute{o}n} = \frac{1}{(1 + 10^{(pK_a - pH)})} \quad (19)$$

Las cantidades relativas de las tres especies del nitrito en función al pH se representan en la Figura 48b. El ión nitrito (NO₂⁻) y del ión ácido nitroso (H₂ONO⁺) son casi las únicas especies a pH 6.0 y 0.08, respectivamente, asimismo la fracción molar de esta última especie se incrementa al disminuir el pH. Con respecto a la especie de ácido nitroso (HONO), esta representa una fracción molar de 0.50-0.64 entre pK_{a1}=1.7 y pK_{a2}=2.8. De igual manera que para el caso anterior, la capacidad de adsorción para el nitrito no está siendo influenciada por ninguna de las dos especies iónicas (H₂ONO⁺ y HONO), debido a que los ensayos que se realizaron para evaluar el efecto de pH se trabajaron a pH=4 (el anión nitrito es la especie predominante), pH=7 y pH=10 (solo existe el anión nitrito).

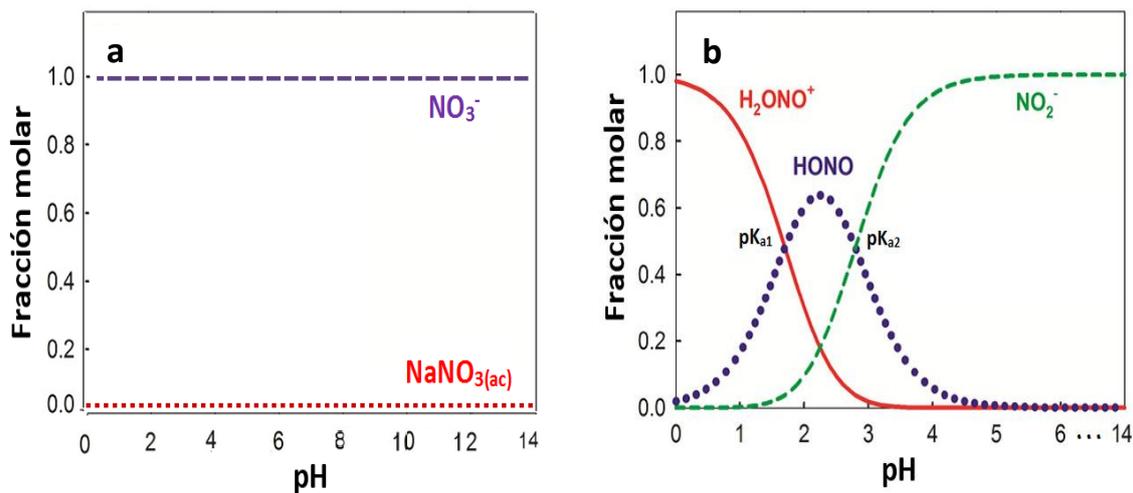


Figura 48. Especiación de: a) nitrato y b) nitrito ($\text{pK}_{a1} = 1.7$ y $\text{pK}_{a2} = 2.8$) [119-120]

En la figura 49a se muestra la curva de cinética de adsorción de nitrato utilizando la arcilla CP-HDTMA-4.0 a diferentes pH, en la que se observa que la máxima capacidad de adsorción se obtiene a $\text{pH}=4$, este efecto puede atribuirse a que a valores bajos de pH existen más protones en la superficie permitiendo incrementar la carga positiva del material lo cual favorece la atracción electrostática entre el anión nitrato y los sitios activos de la superficie cargada positivamente, mientras que a un pH mayor, se incrementa la carga negativa generando una competencia entre los aniones nitrato y OH^- por los sitios activos, afectando la capacidad de adsorción. Asimismo, en otros trabajos de investigación, los autores mencionaron efectos similares del pH en la adsorción de otros contaminantes aniónicos como fosfato [121], perclorato [39, 122] y dodecibenceno sulfonato de sodio [123].

Para los ensayos de adsorción de nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10) se siguió la misma metodología empleada para el anión nitrato, con la diferencia que para este caso se empleó una concentración de 2 ppm de $\text{NO}_2\text{-N}$. En la figura 49b, se muestra la cinética de adsorción de CP-HDTMA-4.0 a diferentes pH, en donde se observa claramente que a pH 4 se obtiene una capacidad máxima de adsorción de 0.47 mg/g y una mínima adsorción de 0.36 mg/g a pH 10. En este caso este efecto no está influenciado por la presencia de otra especie iónica o neutra, por el contrario, esta diferencia en la capacidad de adsorción se puede atribuir a la repulsión entre el anión nitrito y OH^- a altos valores de pH.

En los anexos 9.6 y 9.7 se muestran todas las curvas cinéticas de adsorción de las arcillas organofílicas a diferentes valores de pH para nitrato y nitrito, respectivamente.

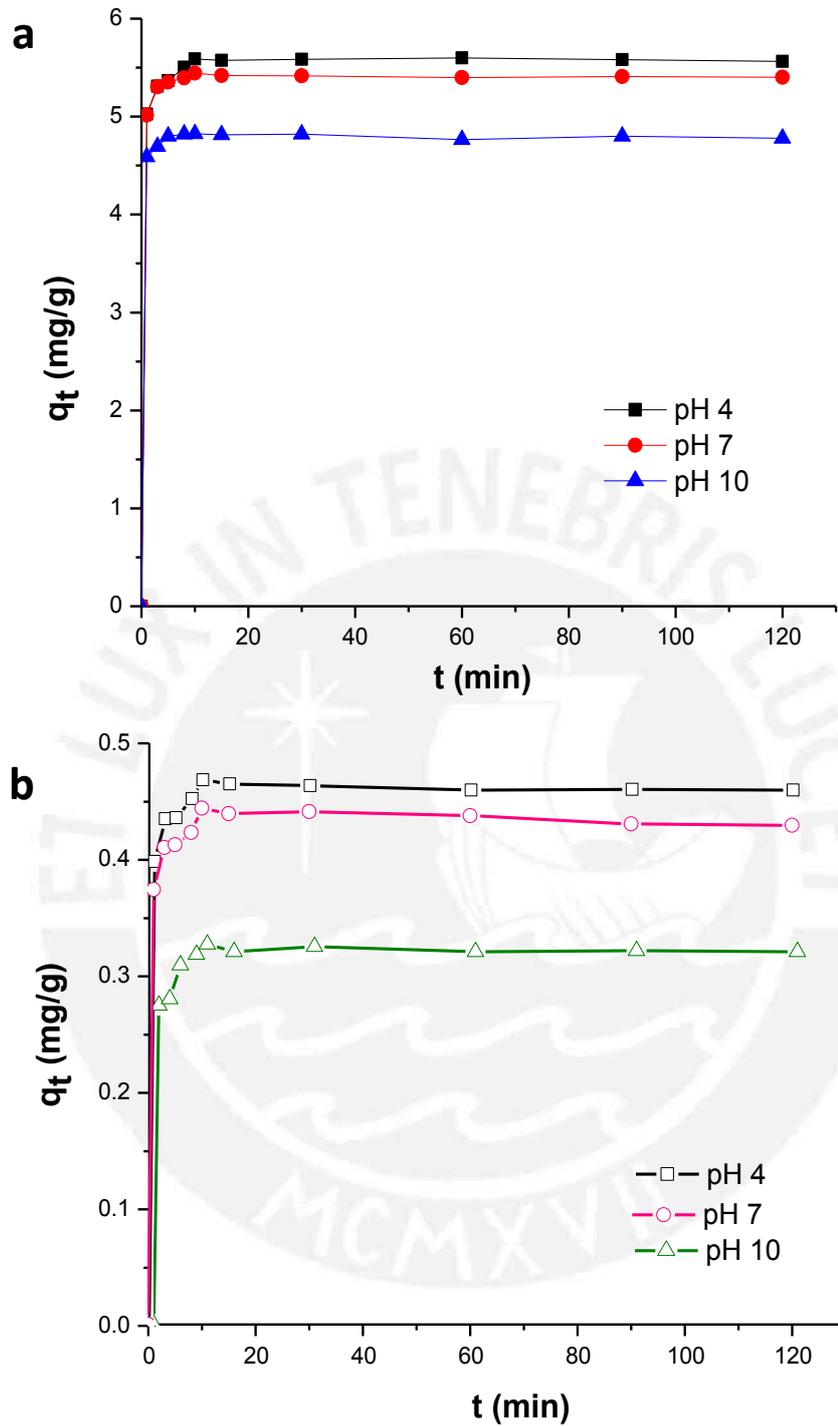


Figura 49. Cinética de adsorción de la arcilla organofílica CP-HDTMA-4.0 a diferentes valores de pH 4, 7 y 10 para: a) nitrato y b) nitrito.

b) Efecto de cantidad de sal amónica

Para evaluar el efecto de la cantidad de sal amónica se siguió la metodología descrita en la sección 5, los resultados que se obtuvieron de la adsorción de nitrato y nitrito se muestran en las figuras 50 y 51, respectivamente.

Para el caso de la adsorción del anión nitrato se puede observar (Figura 50) que todas las arcillas organofílicas obtenidas con una cantidad de catión amónico equivalente a 4.0 C.E.C de la arcilla precursora presentan un mayor porcentaje de adsorción. Estos resultados obtenidos se relacionan principalmente con el resultado de DRX (Tabla 7), donde se evidencia la presencia de un mayor contenido de cationes amónicos en el espacio interlamilar, indicando un mayor número de sitios activos para la adsorción del anión. Comparando la variación del porcentaje de adsorción entre las arcillas organofílicas CP-HDTMA (Figura 50a) con diferente contenido de catión amónico se puede ver claramente que la diferencia entre las arcillas organofílicas CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0 es mucho menor que el valor obtenido entre las arcillas CP-HDTMA-4.0 y CP-HDTMA-1.5, esta variación es similar para las otras arcillas organofílicas (Figuras 50b, 50c y 50d). El % de adsorción máximo y mínimo que se obtuvo fue de 54.5 (CP-HDTMA-4.0) y 1.21 (FS-BTEA-1.5), respectivamente.

Con respecto a la adsorción de nitrito, el comportamiento que presenta la gráfica (Figura 51) es muy similar a la del nitrato, en este caso se obtuvo un valor máximo de 55.3% de adsorción con la arcilla organofílica CP-HDTMA-4.0 y como mínimo un valor de 1.1 obtenida con la arcilla organofílica FS-BTEA-1.5. En general, los resultados obtenidos evidencian que el incremento del % de adsorción se relaciona de manera directa con el contenido de catión amónico, asimismo la presencia del catión HDTMA en la adsorción mejora significativamente la adsorción del nitrito en comparación con el catión BTEA.

De manera general se puede apreciar que los porcentajes de adsorción para ambos aniones (nitrato y nitrito) son similares bajo las condiciones de análisis que se consideraron.

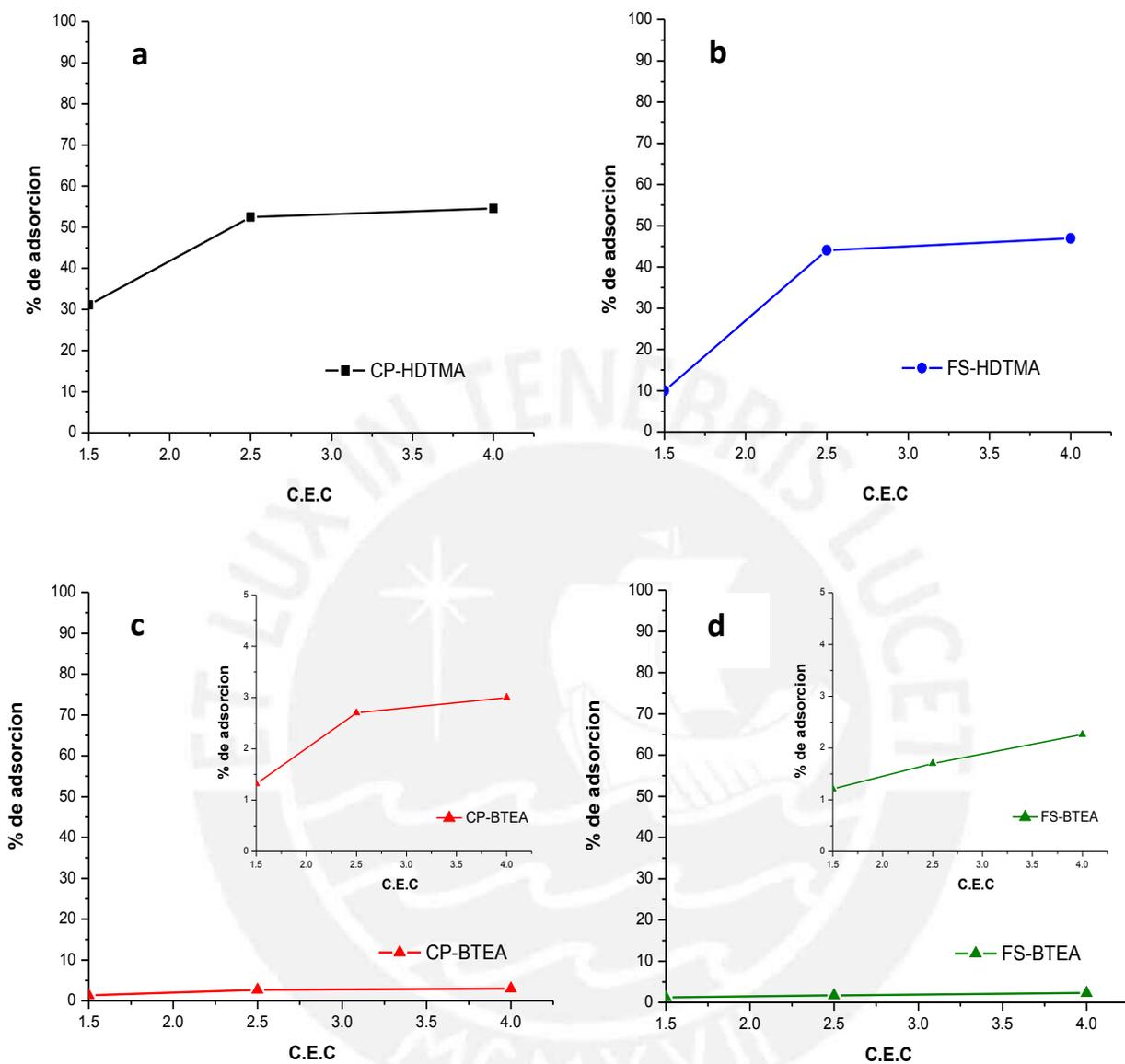


Figura 50. Porcentaje de adsorción de nitrato utilizando las arcillas organofílicas obtenidas a diferentes valores de C.E.C (1.5, 2.5 y 4.0), $t_{\text{agitación}} = 10 \text{ min}$, $C_{\text{inicial}} = 25 \text{ ppm NO}_3\text{-N}$ y $V = 20 \text{ mL}$.

a) CP-HDTMA, b) FS-HDTMA, c) CP-BTEA, y d) FS-BTEA.

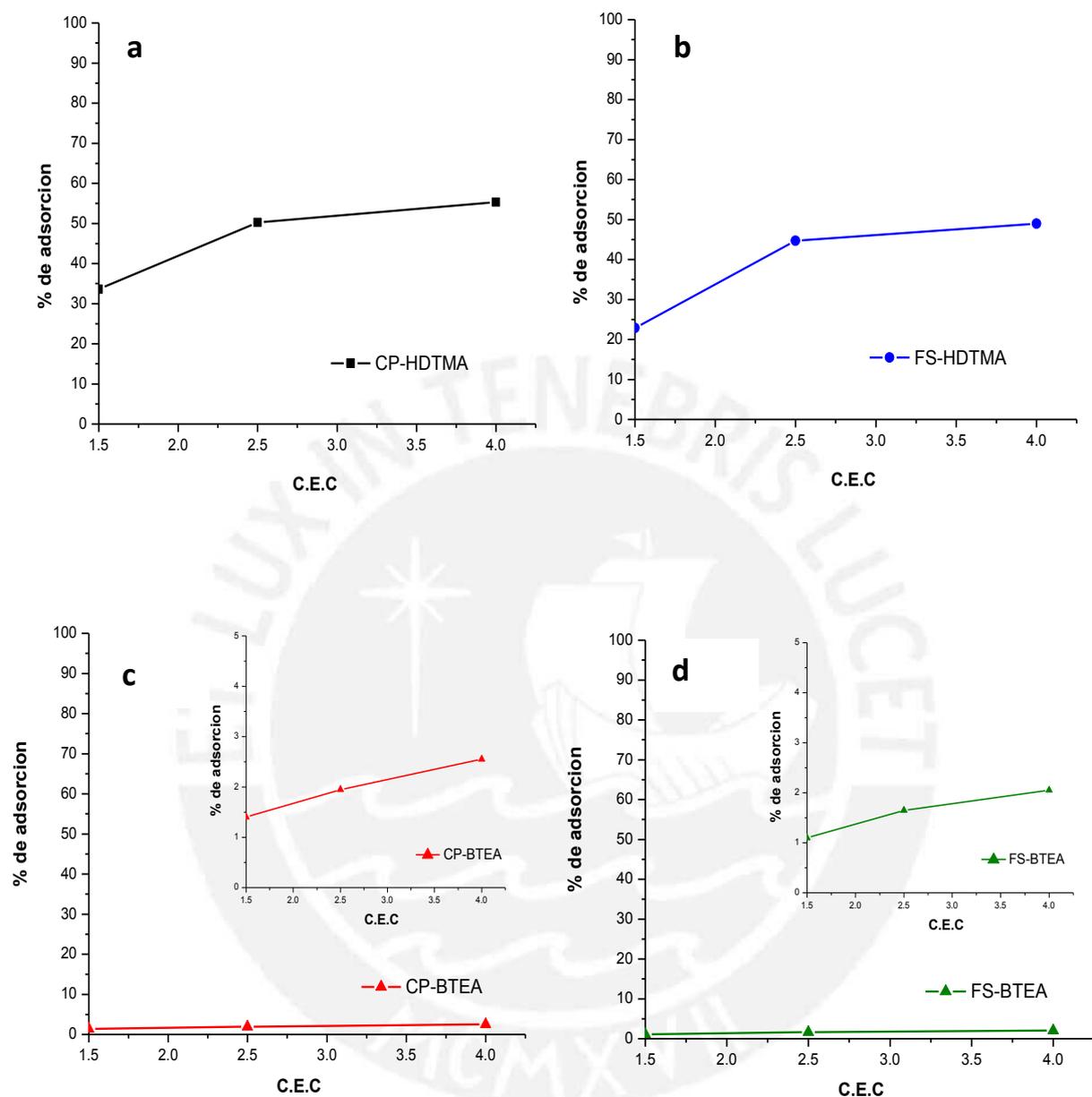


Figura 51. Porcentaje de adsorción de nitrito utilizando las arcillas organofílicas obtenidas a diferentes valores de C.E.C (1.5, 2.5 y 4.0), $t_{\text{agitación}} = 10 \text{ min}$, $C_{\text{inicial}} = 2 \text{ ppm NO}_2\text{-N}$ y $V = 20 \text{ mL}$.

a) CP-HDTMA, b) FS-HDTMA, c) CP-BTEA, y d) FS-BTEA.

6.2.4. Influencia de la naturaleza de las arcillas precursoras en la adsorción de nitrato y nitrito.

De los resultados obtenidos del estudio de la adsorción de nitrato y nitrito se pudo observar que las arcillas organofílicas que se obtuvieron a partir del material precursor CP (arcilla homoiónica- Na⁺) mostraron una mayor capacidad de adsorción en comparación con las otras arcillas organofílicas que se prepararon a partir de la arcilla FS (arcilla natural). Este efecto se puede atribuir a que la arcilla homoiónica presentó una misma fuerza de intercambio iónico generando un mayor intercambio de los cationes HDTMA y BTEA en el espacio interlaminar, resultados que fueron evidenciados principalmente por los análisis de DRX y de composición química. En el análisis de DRX se observó que el grupo de las arcillas organofílicas CP-HDTMA y CP-BTEA presentaron un mayor incremento del espaciado basal d_{001} (Tabla 7) con respecto al grupo de arcillas FS-HDTMA y FS-BTEA, respectivamente. Adicionalmente del análisis de la composición química de las arcillas organofílicas mediante EDX (Tabla 10), se observó un menor contenido de los cationes de cambio (Ca, Na, K y Fe) y un mayor contenido de C para el grupo de arcillas CP-HDTMA y CP-BTEA en comparación con sus homólogas FS-HDTMA y FS-BTEA, respectivamente. Asimismo, un mayor intercambio de los cationes amónicos en el espacio interlaminar permitió incrementar los sitios activos para la adsorción de ambos aniones, favoreciendo la adsorción que se genera por atracción electrostática entre el grupo N⁺ de la sal amónica y el adsorbato.

6.2.5 Influencia de los cationes amonio HDTMA y BTEA en la adsorción de las arcillas organofílicas.

Las propiedades de adsorción de las arcillas organofílicas dependen principalmente de la naturaleza química del catión amonio intercambiado (HDTMA y BTEA). La intercalación de los cationes amonio, a través del intercambio iónico con los cationes inorgánicos, cambian la naturaleza química de la arcilla de partida de hidrófilo a hidrófobo, además permite la expansión del espacio interlaminar para la adsorción de compuestos, siendo este espaciado mayor con HDTMA que con BTEA (Tabla 7). Por otro lado, el incremento de la adsorción de los compuestos depende tanto de la naturaleza química como de la organización estructural de los cationes intercalados. Se han realizados numerosos trabajos basados en la organización estructural de los cationes amonio en el espacio interlaminar tanto experimentales [37,95] como por simulación computacional [111, 124-127]. En el estudio realizado por Zhao y Burns donde se simula el ordenamiento de los cationes tetrametilamonio (TMA), deciltrimetilamonio (DTMA) y hexadeciltrimetilamonio (HTDMA) en base a la cantidad de carga, al porcentaje de intercambio

catiónico y al tipo de catión amonio pudieron evidenciar diversos arreglos moleculares para cada uno. Asimismo analizaron cuantitativamente la disposición de un surfactante en ausencia de agua (Figura 52), e indicaron que el grupo $R-N(CH_3)_3^+$ fue atraído por la superficie de la arcilla (carga negativa) por medio de fuerzas electrostáticas y que la orientación de la cadena apolar puede presentar diversas orientaciones. Con respecto a esta orientación trabajos realizados por Heinz *et al.* [111], Schampera *et al.* [126 y Ghavamia *et al.* [127], mostraron que en una monocapa la cadena apolar se localiza cerca de la superficie del siloxano mientras que en un ordenamiento de tipo pseudotricapa y *type-paraffin* la cadena apolar está más alejada de superficie de la arcilla y el grupo polar ($R-N(CH_3)_3^+$) se orienta hacia la solución, lo que en este caso se facilitarían la adsorción.

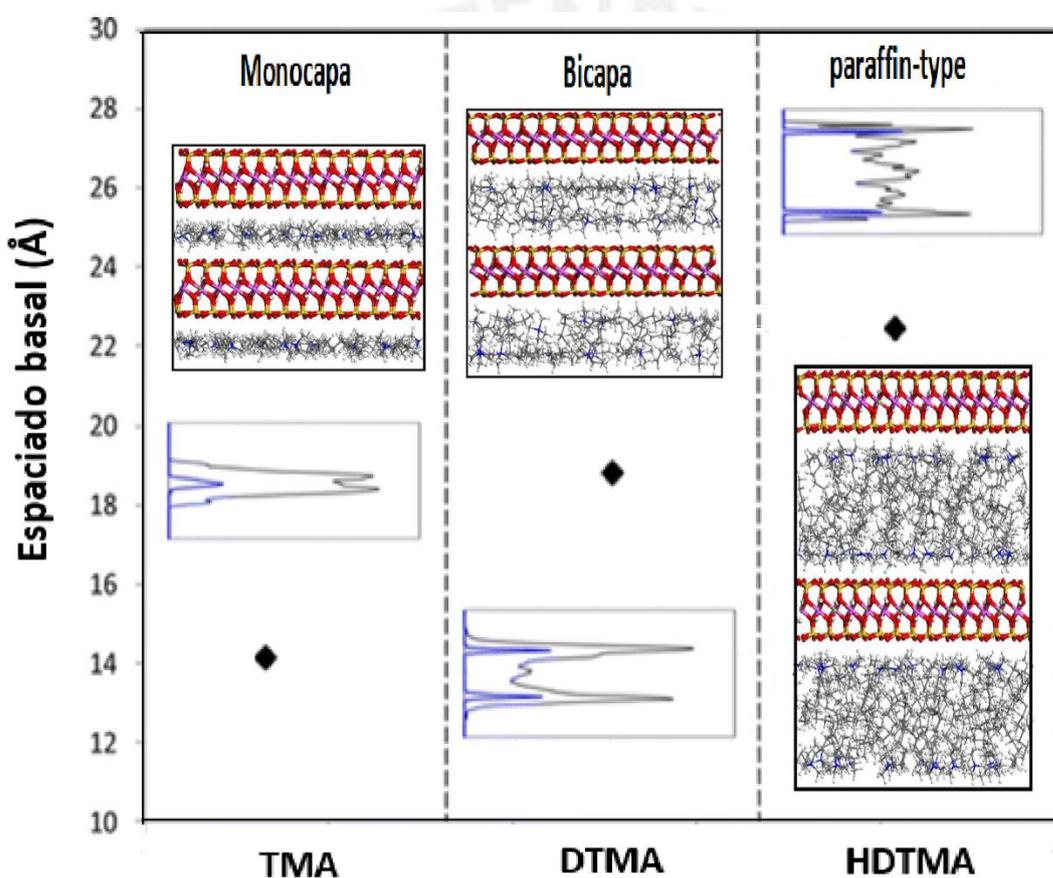


Figura 52. Simulación computacional del contenido de C y N, del ordenamiento de los cationes amónicos (TMA, DTMA y HTDMA) y su relación con el espaciado basal mediante la técnica de dinámica molecular (MD). Dónde: Línea azul indica el contenido de N y la línea negra el contenido de C. Los rombos negros indican el espaciado basal generado por los cationes amónicos (100% C.E.C). Azul = N, gris = C, rojo = O, amarillo = Si, rosado = Al y verde = Mg. Adaptado de Zhao [125].

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos del estudio de la adsorción se observó que las arcillas organofílica con HDTMA presentaron una mayor adsorción que las arcillas con BTEA, esto se debe que el catión HDTMA al poseer una cadena larga hidrocarbonada (apolar) genera un incremento del espaciado interlamilar, sugiriendo un ordenamiento de tipo pseudotricapa y *type-paraffin* (dependiendo del contenido del catión), en la cual el grupo $(R-N(CH_3)_3^+)$ estaría orientado hacia la solución permitiendo mayor adsorción de los aniones, mientras que en el caso del BTEA al ser un catión más pequeño (con un tamaño aproximado de 10 Å [107]), sugiere un arreglo de tipo monocapa, en donde la cadena apolar (grupo aromático y el grupo etil) estaría cercano a la superficie de la arcilla y el grupo $(R-N(CH_3)_3^+)$ es el que estaría expuesto más externamente siendo atraído por la carga negativa de la superficie de la arcilla, minimizando la atracción electrostática con los aniones nitrato y nitrito. Adicionalmente, la adsorción de todas las arcillas organofílicas fueron favorecidas con el incremento del contenido del catión amonio (HTDMA y BTEA).



7. CONCLUSIONES

- Se prepararon las arcillas organofílicas por intercambio de los cationes de cambio presentes en las arcillas precursoras (CP: homoiónica y FS: natural) por cationes amónicos (HDTMA y BTEA) con diferentes cantidades equivalentes a 1.5, 2.5 y 4.0 C.E.C de la arcilla precursora.
- El análisis DRX mostró una variación significativa en el espaciado basal (d_{001}) entre la arcilla precursora y las arcillas organofílicas, la cual corresponde a la separación entre las láminas de la arcilla por presencia de las sales de amonio. Esta separación estaría asociada con: i) cantidad de cationes amonio intercambiados, ii) orientación de los cationes en la capa intermedia, y iii) el tamaño del catión amonio. Los valores máximos que se obtuvieron fueron de 20.53 Å y 22.07 Å para las arcillas organofílicas CP-HDTMA-4.0 y FS-HDTMA-4.0, respectivamente.
- El análisis PZC indicó que la arcilla CP tiene un carácter más básico que la arcilla FS, debido al proceso de homoionización con sodio. Los valores de PZC fueron mayores para el grupo de arcillas organofílicas CP-HDTMA y FS-HDTMA que para el grupo CP-BTEA y FS-BTEA, asimismo estos se relacionaron con los resultados del análisis de acidez y basicidad total, evidenciando que el catión BTEA aporta mayor acidez a las arcillas organofílicas que el catión HDTMA.
- Los espectros FTIR de las arcillas organofílicas con catión HDTMA presentaron 3 señales importantes que evidenciaron la presencia este catión en la estructura: entre 2911-2918 y 2845-2849 cm^{-1} (vibración simétrica y antisimétrica de tensión del grupo $-\text{CH}_2$ de la cadena hidrocarbonada) y 1472-1473 cm^{-1} (vibración del enlace C-N del grupo amina). Para el otro grupo de arcillas organofílicas con catión BTEA de manera similar presentaron 3 señales importantes: entre 2991-2995 cm^{-1} (vibración de tensión del grupo $-\text{CH}_2$ cercano al grupo aromático), 1472-1473 (vibración del enlace C-N del grupo amina) y 704-748 cm^{-1} (flexión del enlace $=\text{C}-\text{H}$ del anillo aromático).
- Las arcillas organofílicas que contienen a la sal amónica HDTMA presentaron una reducción del área superficial con respecto a las arcillas precursoras. Mientras que las otras arcillas organofílicas mostraron una menor variación del área superficial asociada al menor tamaño del catión BTEA incorporado.
- Del análisis de la composición química por EDX se obtuvo un menor % de los cationes de cambio para las arcillas organofílicas en comparación con las arcillas precursoras y además, se encontró que el incremento del % C está en relación directa con el contenido de la sal de amonio, siendo mayor para las arcillas organofílicas con 4-0 C.E.C. De manera

general se observó que las arcillas organofílicas que contienen al catión HDTMA presentaron un mayor contenido de C, debido a que este catión presenta una larga cadena hidrocarbonada más larga que el catión BTEA.

- Las cinéticas de adsorción para ambos aniones (nitrato y nitrito) mostraron una fuerte interacción en los primeros minutos de contacto logrando alcanzar el equilibrio entre los 8-15min iniciales. La capacidad de adsorción (q_t) para ambos aniones tuvo el siguiente orden descendente: CP-HDTMA-4.0 > CP-HDTMA-2.5 > FS-HDTMA-4.0 > FS-HDTMA-2.5 > CP-HDTMA-1.5 > FS-HDTMA-1.5 > CP-BTEA-4.0 > CP-BTEA-2.5 > FS-BTEA-4.0 > FS-BTEA-2.5 > CP-BTEA-1.5 > FS-BTEA-1.5. La presencia del catión HDTMA favorece la adsorción en comparación con el catión BTEA; la cantidad de sal amónica y la naturaleza de la arcilla precursora también incrementa esta adsorción. Las arcillas precursoras CP y FS presentaron una capacidad de adsorción casi despreciable.
- En general, el modelo cinético que presentó un mejor ajuste con los resultados experimentales, tanto para nitrato como para nitrito, fue el de pseudo segundo orden, indicando que el proceso de adsorción de estos aniones depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción presentes en el adsorbato.
- Todas las isotermas obtenidas para el anión nitrato fueron del tipo L, indicando una saturación progresiva del material adsorbente, mientras que las isotermas de adsorción de nitrito fueron del tipo C para todas las arcillas organofílicas del grupo CP-HDTMA y FS-HDTMA, mostrando un comportamiento lineal, en donde la capacidad de adsorción y la concentración del adsorbato en el equilibrio son proporcionales, y de tipo L para las otras arcillas organofílicas del grupo CP-BTEA y FS-BTEA. Asimismo, la capacidad de adsorción en el equilibrio mantuvo el mismo orden que el obtenido en el ensayo cinético.
- De manera general las isotermas de adsorción de las arcillas organofílicas con el anión nitrato mostraron un mejor ajuste con los modelos de Redlich-Peterson y Langmuir, indicando que la adsorción de nitrato ocurre en los sitios activos de la superficie, las cuales son energéticamente equivalentes. De manera similar para el caso del nitrito, las isotermas se correlacionaron mejor con al modelo de Langmuir, lo cual indicaría que la adsorción también ocurre sobre una superficie energéticamente homogénea.
- Al evaluar la influencia del pH en la capacidad de adsorción de los aniones nitrato y nitrito se encontró, que a pH = 4 se obtiene la mayor capacidad de adsorción, esto se debe a que a bajos valores de pH se incrementa la carga positiva por la presencia de los protones. Asimismo, al evaluar el efecto de la cantidad de sal amónica presente en las

arcillas organofílicas, se observó una relación directa entre el contenido de sal amónica y la capacidad de adsorción, obteniéndose los mayores valores de adsorción para la arcilla organofílica CP-HDTMA-4.0 ($q_t=5.45$ mg/g y $q_t=0.44$ mg/g para los aniones nitrato y nitrito, respectivamente).

- En general la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas se vio influenciada por 3 factores: i) la naturaleza de la arcilla precursora, en este caso la adsorción fue mayor al utilizar la arcilla homoionica CP comparada con la FS, ii) el tipo de catión amónico: HDTMA (catión de gran tamaño = 25 \AA [106]) y BTEA (catión mediano = 10 \AA [107]), favoreciéndose la adsorción al utilizar el catión HDTMA, debido a la formación de un ordenamiento de tipo *paraffin type*, en donde el grupo $(R-N(CH_3)_3^+)$ está orientando hacia la solución, permitiendo incrementar los sitios activos para la adsorción, iii) cantidad de sal amónico, en este trabajo se obtuvo mejores resultados con las arcillas organofílicas con un contenido de 4.0 C.E.C.



8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents e -A review. *Journal of Environmental Management*, **2013**, 131, 363-374
- [2] Bhatnagar, A., Sillanpää, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 168, 493-504.
- [3] Ma, Z., Yang, Y., Lian, X., Jiang, Y., Xi, B., Peng, X., Yan, Y. Identification of nitrate sources in groundwater using a stable isotope and 3DEEM in a landfill in Northeast China. *Science of the total environment*, **2016**, 563-564, 593-599.
- [4] Wan, D., Liu, H., Liu, R., Qua, J., Li, S., Zhang, J. Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 195–196, 241–247.
- [5] Xu, X., Gao, B., Tan, X., Zhang, X., Yue, Q., Wang, Y., Li, Q. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 226,1–6.
- [6] Baciú, A., Ardelean, M., Pop, A., Pode, R., Manea, F. Simultaneous voltammetric/amperometric determination of sulfide and nitrite in water at BDD electrode. *Sensors*, **2015**, 15, 14526–14538.
- [7] Hua, Q., Chena, N., Fenga, C., Hu, W. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex. *Applied Surface Science*, **2015**, 349, 1-9.
- [8] Yang, C., Wu, D., Chang, C. Nitrate in drinking water and risk of death from bladder cancer: an ecological case-control study in Taiwan. *Environment International*, **2007**, 33, 649–653.
- [9] World Health Organization (WHO), *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4th ed., 2011. Consultado: 30-07-17. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite_background.pdf?ua=1.
- [10] United States Environmental Protection Agency (EPA), *Ground Water and Drinking Water*. Consultado: 30-07-17. Disponible en: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants#Inorganic>.
- [11] Lockhart, K., King, A., Harter, T. Identifying sources of groundwater nitrate contamination in a large alluvial groundwater basin with highly diversified intensive agricultural production. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2013**, 151, 140–154.
- [12] Su, C., Puls, R. Removal of added nitrate in the single, binary, and ternary systems of cotton burr compost, zerovalent iron, and sediment: Implications for groundwater nitrate remediation using permeable reactive barriers. *Chemosphere*, **2007**, 67, 1653–1662
- [13] Boy-Roura, M., Menció, A., Mas-Pla, J. Temporal analysis of spring water data to assess nitrate inputs to groundwater in an agricultural area (Osona, NE Spain). *Science of the Total Environment*, **2013**, 452–453, 433–445.
- [14] Mendes, M., Ribeiro, L. Nitrate probability mapping in the northern aquifer alluvial system of the river Tagus (Portugal) using Disjunctive Kriging. *Science of the Total Environment*, **2010**, 408, 1021–1034.
- [15] Han, D., Cao, G., McCallum, J., Song, X. Residence times of groundwater and nitrate transport in coastal aquifer systems: Daweijia area, northeastern China. *Science of the Total Environment*, **2015**, 538, 539–554.

- [16] Zhang, Q., Sun, J., Liu, J., Huang, G., Lu, C., Zhang, Y. Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of south China. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2015**, 182, 221–230.
- [17] Salvestrin, H., Hagare, P. Removal of nitrates from groundwater in remote indigenous settings in arid Central Australia. *Desalin. Water Treat*, **2009**, 11, 151–156.
- [18] Vinelli, R. Estudio analítico de nitratos en aguas subterráneas en el Distrito de San Pedro de Lloc. Tesis para optar el título de Licenciada en Química. Pontificia Universidad Católica del Perú, **2012**.
- [19] Espinoza, J. Contaminación de aguas subterráneas por lixiviados provenientes de sepultura bajo suelo en el camposanto “Parques del Paraíso” Lurín-Lima. Tesis de la maestría en Ciencias Ambientales con mención en control de la contaminación y ordenamiento ambiental. Escuela de Pos-Grado. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, **2007**.
- [20] Ministerio de Agricultura, la Autoridad Nacional del Agua, Dirección de conservación y planeamiento de recursos hídricos. Evaluación de las Aguas Subterráneas del Acuífero Asia-Omas, Distrito de Asia provincia Cañete, Departamento de Lima. Disponible en: http://www.ana.gob.pe/sites/default/files/normatividad/files/evaluacion_de_agua_subteranea_del_acuifero_asia_-_omas_0.pdf
- [21] Alikhani, M., Moghbeli, M. Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 239, 93–104.
- [22] Öznülüer, T., Özdurak, B., Dogan, H. Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media, *J. Electroanal. Chem*, **2013**, 699, 1–5.
- [23] Epsztein, R., Nir, O., Lahav, O., Green, M. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme, *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 279, 372–378.
- [24] Lee, S., Lee, K., Rhee, S., Park, J. Development of a new zero-valent iron zeolite material to reduce nitrate without ammonium release, *Journal Environmental Engineering*, **2007**, 133, 6–12.
- [25] Abou-Shady, A., Peng, C., Bi, J., Xu, H., Juan Almeria, O. Recovery of Pb (II) and removal of NO₃ from aqueous solutions using integrated electrodialysis, electrolysis, and adsorption process. *Desalination*, **2012**, 286, 304–315.
- [26] Chung, J., Amin, K., Kim, S., Yoon, S., Kwon, K., Bae, W. Autotrophic denitrification of nitrate and nitrite using thiosulfate as an electron donor, *Water Res*, **2014**, 58, 169–178.
- [27] Afkhami, A., Madrakian T., Karimi Z. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 144, 427–431.
- [28] Ogata, F., Imai D., Kawasak N. Adsorption of nitrate and nitrite ions onto carbonaceous material produced from soybean in a binary solution system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2015**, 1, 155–161.
- [29] Schick J., Caullet P., Paillaud J., Patarin J., Callarec C. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 32, 395–400.
- [30] Chen F., Wu Q., Lü Q., Xu, Y., Yu, Y. Synthesis and characterization of bifunctional mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of lead and nitrate ions. *Separation and Purification Technology*, **2015**.

- [31] Sowmya, A. and Meenakshi, S. An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2013**.
- [32] Kalaruban, M., Loganathan P., Shim W.G., Kandasamy J., Ngo H., Vigneswaran S. Enhanced removal of nitrate from water using amine-grafted agricultural wastes. *Science of the Total Environment*, **2016**, 15, 503-510.
- [33] Behnsen, J. and Riebe B. Anion selectivity of organobentonites. *Applied Geochemistry*, **2008**, 23, 2746–2752.
- [34] Mena-Duran C., Sun M., Lopez T., Azamar-Barrios J.A., Aguilar D., Domínguez M., Odriozola J., Quintana P. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Applied Surface Science*, **2007**, 253, 5762–5766.
- [35] Gil, A., Gandia, L., Vicente, M. Recent advances in the synthesis and catalytic application of pillared clays. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **2000**, 42, 145-212.
- [36] Li, Z. Oxyanion sorption and surface anion exchange by surfactant-modified clay minerals. *Journal Environment Quality*, **1999**, 28, 1457–1463.
- [37] Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, **2010**, 48, 92–96.
- [38] Zhan, Y., Lin J., Zhu Z. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 186, 1972–1978.
- [39] Bagherifam, S., Komarneni, S., Lakzian, A., Fotovat, A., Khorasani, R., Huang, W., Ma J., Hong, S., Cannone, F., Wang, Y. Highly selective removal of nitrate and perchlorate by organoclay. *Applied Clay Science*, **2014**, 95, 126-132.
- [40] Oyanedel, V., Smith, J. Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. *Journal of Hazardous Materials B137*, **2006**, 1102–1114.
- [41] Marsal, A., Bautista, E., Ribosa, I., Pons, R., García, M. Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites. *Applied Clay Science*, **2009**, 44, 151–155.
- [42] Park, Y., Ayoko, G., Frost, R. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, 354, 292–305.
- [43] Sun, K., Shi, Y., Chen, H., Wang, X., Li, Z. Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water. *Journal of Hazardous Materials*, **2016**.
- [44] Seliem, M., Komarneni, S., Byrne, T., Cannon, F., Shahien, M., Khalil, A., Abd, I. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. *Separation and Purification Technology*, **2013**, 110, 181–187.
- [45] Albert, L. Capítulo 17: Nitratos y nitritos. *Sociedad mexicana de toxicología*, Xalapa, **2002**, Mexico.
- [46] Bryan, N. Nitrites and Nitrates. *Encyclopedia of Food and Health*, **2016**, 73–78.
- [47] Vallero, D. Chapter 22 – The Nitrogen and Sulfur Cycles. *Fundamentals of Air Pollution*, **2014**, 5, 519–529.
- [48] Ciclo del Nitrógeno Consultado: 30-07-17. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_23053.pdf
- [49] Pacheco, J. y Cabrera, A. Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. *Artículo de Ingeniería*, **2003**, 7-2, 47-54.

- [50] Asociación internacional de la industria de los fertilizantes (IFA). Capítulo V: Fertilizantes y su uso. **2002**, 1-77.
- [51] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). Consultado: 30-07-17. Disponible en: <http://www.fao.org/news/story/es/item/277654/icode/>.
- [52] Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA). Consultado: 31-07-17 <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/170615-0>.
- [53] Alimentarius. Consultado: 31-07-17 Disponible en: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-home/es/>.
- [54] Espejo, N., Gràcia, E., Boldo, E., Aragonés, N., Pérez, B., Pollán, M., Molina, A., Fernández, T., Martín, V., La Vecchia, C., Bosetti, C., Tavani, A., Polesel, J., Serraino, D., Gómez, I., Altzibar, J., Ardanaz, E., Burgui, R., Pisa, F., Fernández, G., Tardón, A., Peiró, R., Navarro, C. Castaño, G., Moreno, V., Righi, E., Aggazzotti, E., Basagaña, X., Nieuwenhuijsen, M., Kogevinas, M., Villanueva, C. Colorectal cancer risk and nitrate exposure through drinking water and diet. *International Journal of Cancer*, **2016**, 139, 334–346.
- [55] Inoue, M., Jones, R., Anderson, K., Cantor, K., Cerhan, J., Krasner, S., Robien, K., Weyer, P., Ward, M. Nitrate and nitrite ingestion and risk of ovarian cancer among postmenopausal women in Iowa. *International Journal of Cancer*, **2015**, 137, 173-182.
- [56] Chamandoost, S., Fateh, M., Hosseini, M. A Review of Nitrate and Nitrite Toxicity in Foods. *Journal of Human, Environment, and Health Promotion*, **2016**, 2, 80-86.
- [57] Guggenheim, S. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and cms nomenclature committees. *Clay and Clay Minerals*, **1995**, 43, 255-256.
- [58] Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA). Consultado: 31-07-17. Disponible en: <http://www.aipea.org/>.
- [59] Korah, L., Nigay, P., Cutard, T., Nzihou, A., Thomas, S. The impact of the particle shape of organic additives on the anisotropy of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, **2016**, 125, 654-660.
- [60] Liew, Y., Heah, C., Mohd, A., Kamarudina, H. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. *Progress in Materials Science*, **2016**, 83, 595-629.
- [61] Slamova, R., Trckova, M., Vondruskova, H., Zraly, Z., Pavlik, I. Clay minerals in animal nutrition. *Applied Clay Science*, **2011**, 51, 395–398.
- [62] Carretero, M and Pozo, M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients. *Applied Clay Science*, **2010**, 47, 171-181.
- [63] Mei, L., Hui, C., Keeling, J., Shen, D., Hua, W. Towards an understanding of the role of clay minerals in crude oil formation, migration and accumulation, *Earth-Science Reviews*, **2012**, 115, 373-386.
- [64] Correia, J., Pereira, L., Falcão, L., Rangel, C., Marcelo, L., Almada, F., Pereira, V., Bruno, M., Mendes, L. Preparation and characterization of polymer/layered silicate pharmaceutical nanobiomaterials using high clay load exfoliation processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2014**, 20, 4094-4101.
- [65] Solberg, I., Long, M., Chand, V., Samstad, A., Steinar, J. Geophysical and geotechnical studies of geology and sediment properties at a quick-clay landslide site at Esp, Trondheim, Norway. *Engineering Geology*, **2016**, 208, 214-230.
- [66] Ortega, E., Leyva, R., Flores, V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 225, 535-546.

- [67] Azarkana, S., Peña, A., Draouia, K., Sainz, I. Adsorption of two fungicides on natural clays of Morocco. *Applied Clay Science*, 2016, 123, 37-46.
- [68] Camejo, C. Modificación de arcillas comerciales y naturales para el diseño de nuevos sistemas catalíticos. Tesis doctoral de Química. Universidad de Alcalá. España, **2013**.
- [69] Manual interactiva de minerales y rocas. Consultado: 31-07-17. Disponible en: www2.montes.upm.es/Dptos/dsrn/Edafologia/aplicaciones/GIMR.
- [70] Universidad de Cordoba. España. Consultado: 31-07-17. Disponible en: <http://www.uco.es/~iq2sagr/QIMediambiente/TranspTema5-web.pdf>.
- [71] Boyd, S. A., Mortland, M. M. & Chiou, C. T. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethyl ammonium-smectite. *Soil Science Society of America Journal*, **1988**, 52, 652-657.
- [72] He, H., Ma, L., Zhua J., Frost, R., Theng, B., Bergaya, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, **2014**, 100, 22-28.
- [73] Tahani, A., Karroua, M., Van, H., Levitz, P., Bergaya, F. Adsorption of a Cationic Surfactant on Na-Montmorillonite: Inspection of Adsorption Layer by X-Ray and Fluorescence Spectroscopies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 216, 242-249.
- [74] Zeng, Q., Yu, A., Lu, G., Standis, R. Molecular Dynamics Simulation of Organic-Inorganic Nanocomposites: Layering Behavior and Interlayer Structure of Organoclays, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4732-4738.
- [75] Nuntiya, A., Sompech, S., Aukkaravittayapun, S., Pumchusak, J. The Effect of Surfactant Concentration on the Interlayer Structure of Organoclay. *Chiang Mai J. Sci*, **2008**, 35, 199-205.
- [76] Cavalcanti, J., Abreu, C., Carvalho, M., Motta, M., Benachour, M., Baraúna, O. Removal of Effluent from Petrochemical Waste water by Adsorption Using Organoclay, *Petrochemicals*, **2012**, 14, 277-295.
- [77] 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*, **2016**, 123, 239-258.
- [78] Yaron, D., Nir, S., Chen, Y. Fluridone adsorption-desorption on organo-clays. *Applied Clay Science*, **2004**, 24, 167-175.
- [79] Beltrán, R. Diseño geotécnico y estructural de una cimentación en arcilla expansiva. Tesis doctoral de Ingeniería Civil. Universidad Nacional Autónoma de México, **2009**.
- [80] 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*, **2010**, 41, 661-669.
- [81] Ho, Y., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **1999**, 34, 451-465.
- [82] Cheung, C., Porter, J., McKay, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 2001, 35, 605-612.
- [83] Sing, R., Rouquerol F., Rouquerol, J. Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, **2014**, 2, 159-189.
- [84] 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*, **1985**, 57, 603-619.

- [85] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez, F., Rouquerol, J., Sing, K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*, 2015, 87(9-10), 1051–1069.
- [86] Limousin, G., Gaudet, J., Charlet, J., Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, **22**, 249–275
- [87] 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*, **1974**, 47, 755–765.
- [88] Giles, C., D’Silva, A., Easton, I. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II. Experimental interpretation. *Journal of colloid and interface science*, **1974**, 47, 766-778.
- [89] Foo, K. and Hameed, B. Study of molecular orientational order in the Lagmuir monolayer: Experiment and model calculation. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 156, 2–10.
- [90] Vasanth, K., Monteiro de Castro, M., Martínez, M., Molina, Silvestre, J., Rodriguez, F. A continuous site energy distribution function from Redlich–Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chemical Physics Letters*, **2010**, 492, 187–192.
- [91] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147, 381-394
- [92] Liberto de Pablo. Las arcillas, clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. México, **1967**, 2, 49-92.
- [93] Lazo, J.C. Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol. Tesis de la maestría en Ingeniería y Ciencias de los materiales. Escuela de Pos-Grado. Pontificia Universidad Católica del Perú, **2011**.
- [94] Caglar B., Afsin, B. Tabak, A., Eren, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 149, 242–248.
- [95] Zhou, Q., Frost, R., He, H., Xi, Y. Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 307, 50–55.
- [96] Boehm, H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbons*, **1994**, 32, 759-769.
- [97] Rodriguez, P., Giraldo, L., Moreno, J. Energetic changes in the surface of activated carbons and relationship with Ni (II) adsorption from aqueous solution. *Applied Surface Science*, **2013**, 286, 351–357.
- [98] Amaringo, A. and Hormaza, A. Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 2013, 4, 2.
- [99] Chip, A., Lena, Q., Dean, R., Kennelley, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, *Geoderma*, **2003**, 113, 77-93.
- [100] YVImaz, N. and Yapar, S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science*, **2004**, 27, 223-228.

- [101] Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W., Vaia, R., Hunter, D., Singh, A. Thermal characterization of organically modified Montmorillonite. *Thermochimica Acta*, **2001**, 367-368, 339- 350.
- [102] Nishi, Y. and Inagaki, M. Chapter 11 – Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization. *Materials Science and Engineering of Carbon, Characterization*, **2016**, 227-247.
- [103] Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, 60, 309–319.
- [104] Rice, E., Baird, R., Eaton, A., Clesceri, L. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, **2012**, 4-122 - 4-123.
- [105] Rice, E., Baird, R., Eaton, A., Clesceri, L. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, **2012**, 4-120 – 4-121.
- [106] Zhu, L., Ruan, X., Chen, B., Zhu, R. Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethylammonium cation. *Chemosphere*, 2008, 70, 1987–1994.
- [107] Burns, S., Bartelt-Hunt, S., Smith, J., Redding, A. Coupled mechanical and chemical behavior of bentonite engineered with a controlled organic phase. *J. Geotech. Geoenviron*, **2006**, 132, 1404–1412.
- [108] Lagaly, G. Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clay and Clay Minerals*, **1982**, 30, 215-222.
- [109] Bonczek, J., Harris, W., Nkedi-kizza, P. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **2002**, 50, 11–17.
- [110] Jaynes, W. and Boyd, S. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Science Society of America Journal*, **1991**, 55, 43–48.
- [111] Heinz, H., Vaia, R., Krishnamoorti, R., Farmer, B. Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity. *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 59-68.
- [112] Hamdi, N. y Srasra, E. Acid-base properties of organosmectite in aqueous suspension. *Applied Clay Science*, **2014**, 99, 1-6.
- [113] Díaz, M., Giraldo, G., Sanabria, N. Immobilization of *Candida rugosa* lipase on bentonite modified with benzyltriethylammonium chloride. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2014**, 99, 79– 84.
- [114] Frost, R., Zhou, Q., He, H., Xi, Y. An infrared study of adsorption of parnitrophenol on mono-di- and tri-alkyl surfactant intercalated organoclays. *Spectrochimica Acta, Part A*, **2008**, 69, 239-244.
- [115] Carriazo, J., Molina, R., Moreno, S. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química*, **2007**, 36, 213-225.
- [116] He, H., Frost, R., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Klopogge, T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*, **2006**, 31, 262-271.
- [117] Zhang, L., Zhang, B., Wu, T., Sun, D., Li, Y. Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2015**, 84, 118-129.

- [118] Mojovic, Z., Jovic-Jovici, N., Milutinovic-Nikoli, A., Bankovic, P., Abu Rabi-Stankovic, A., Jovanovic, D. Phenol determination on HDTMA-bentonite-based electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 194, 178–184.
- [119] Richards, L., Vuachère, M., Schäfer, A. Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis. *Desalination*, **2010**, 261, 331–337.
- [120] Kim, K., Young, H., Ju, J., Kim, J. Freezing-enhanced reduction of chromate by nitrite. *Science of the Total Environment*, **2017**, 590–591, 107–113.
- [121] Ma, J., Zhu, L. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano–organo-bentonite from water. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, B136, 982–988.
- [122] Chitrakar, R., Makita, Y., Hirotsu, T., Sonoda, A. Montmorillonite modified with hexadecylpyridinium chloride as highly efficient anion exchanger for perchlorate ion. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 191, 141–146.
- [123] Delgadillo, S. Estudio de la adsorción del surfactante aniónicos dodecilbenceno sulfonato de sodio empleando arcillas modificadas y su aplicación en el tratamiento de un efluente industrial. Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Químico. Universidad Nacional de Ingeniería, **2010**.
- [124] Paul, D., Zeng, Q., Yu, A., Lu, G. The interlayer swelling and molecular packing in organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 292, 462–468.
- [125] Zhao Qian and Burn Susan Microstructure of Single Chain Quaternary Ammonium Cations Intercalated into Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study. *Langmuir*, **2012**, 28, 16393–16400.
- [126] Schampera, B., Tunega, D., Šolc, R., Woche, S., Mikutta, R., Wirth, R., Dultz, S., Guggenberger, G. External Surface Structure of Organoclays Analysed by Transmission Electron Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy in Combination with Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2016**, 478, 188–200.
- [127] Ghavamia, M., Zhao, Q., Javadi, S., Dilip, J., Jasinskic, J., Saraei, N. Change of organobentonite interlayer microstructure induced by sorption of aromatic and petroleum hydrocarbons—A combined study of laboratory characterization and molecular dynamics simulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2017**, 520, 324–334.

9. ANEXOS

ANEXO 9.1. Curva de calibración de nitrato y nitrito.

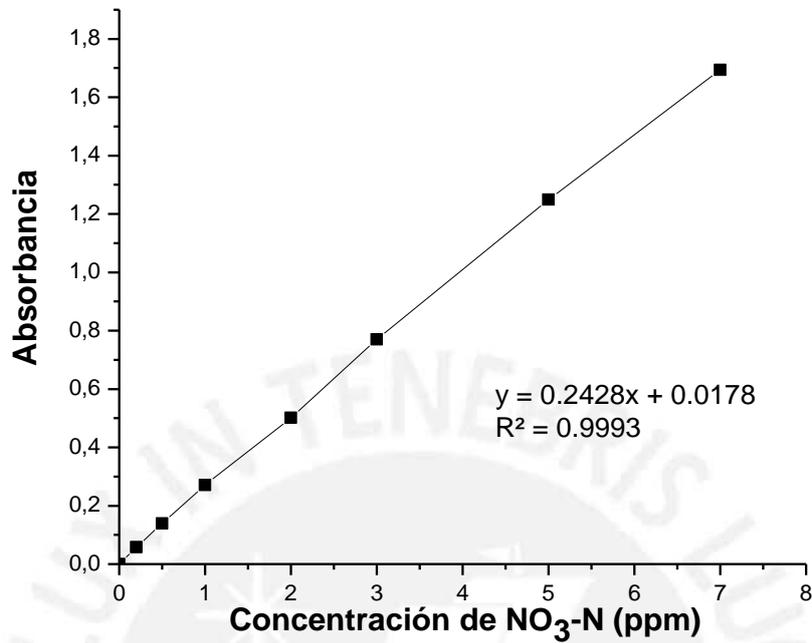


Figura 1. Curva de calibración de nitrato.

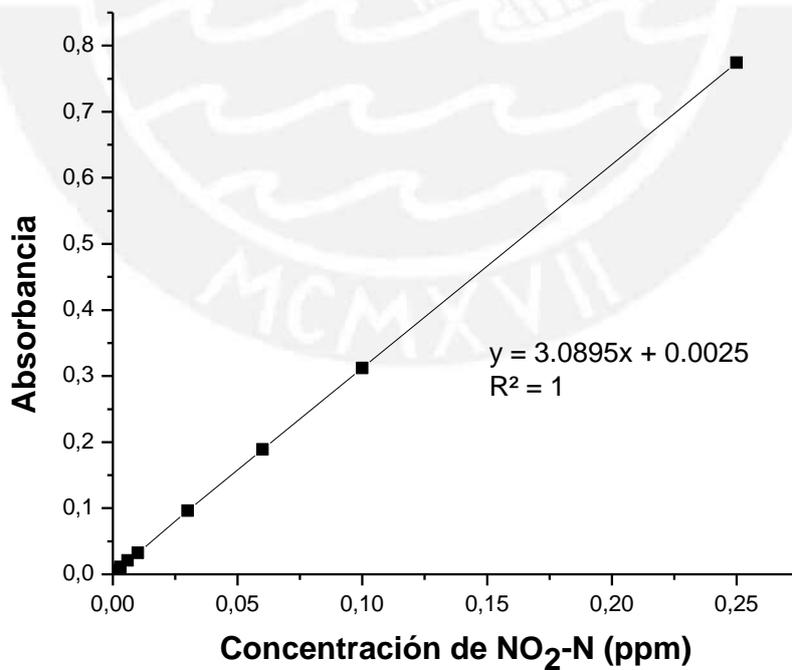


Figura 2. Curva de calibración de nitrito.

ANEXO 9.2. Valores experimentales y determinación del punto de carga cero (PZC).

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

Tabla 1. Datos de pH inicial, pH final y Δ pH de las arcillas precursoras CP y FS.

CP			FS	
pH inicial	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH
2.000	2.572	0.572	2.445	0.445
3.000	8.910	5.910	6.345	3.345
4.003	10.186	6.183	8.129	4.126
5.002	10.275	5.273	8.963	3.961
6.005	10.295	4.290	8.840	2.835
7.000	10.317	3.317	8.744	1.744
8.002	10.302	2.300	8.628	0.626
9.000	10.195	1.195	9.183	0.183
10.000	10.309	0.309	9.492	-0.508
11.000	10.495	-0.505	10.265	-0.735
12.000	11.939	-0.061	11.943	-0.057

Tabla 2. Datos de pH inicial, pH final y Δ pH de las arcillas organofílicas: CP-HDTMA-1.5, CP-HDTMA-2.5 y CP-HDTMA-4.0.

CP-HDTMA-1.5			CP-HDTMA-2.5		CP-HDTMA-4.0	
pH inicial	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH
2.036	2.291	0.255	2.282	0.246	2.275	0.239
3.075	6.496	3.421	6.829	3.754	6.555	3.480
4.002	7.506	3.504	7.473	3.471	7.577	3.575
5.077	8.283	3.206	7.902	2.825	8.047	2.97
6.100	8.542	2.442	8.475	2.375	8.433	2.333
7.120	8.875	1.755	8.571	1.451	8.394	1.274
8.176	9.010	0.834	8.717	0.541	8.524	0.348
9.028	9.253	0.225	9.134	0.106	9.001	-0.005
9.960	9.713	-0.247	9.598	-0.362	9.985	-0.405
11.001	10.580	-0.421	10.588	-0.413	11.132	-0.551
12.113	12.005	-0.108	12.231	0.118	12.275	0.162

Tabla 3. Datos de pH inicial, pH final y Δ pH de las arcillas organofílicas: CP-BTEA-1.5, CP-BTEA-2.5 y CP-BTEA-4.0.

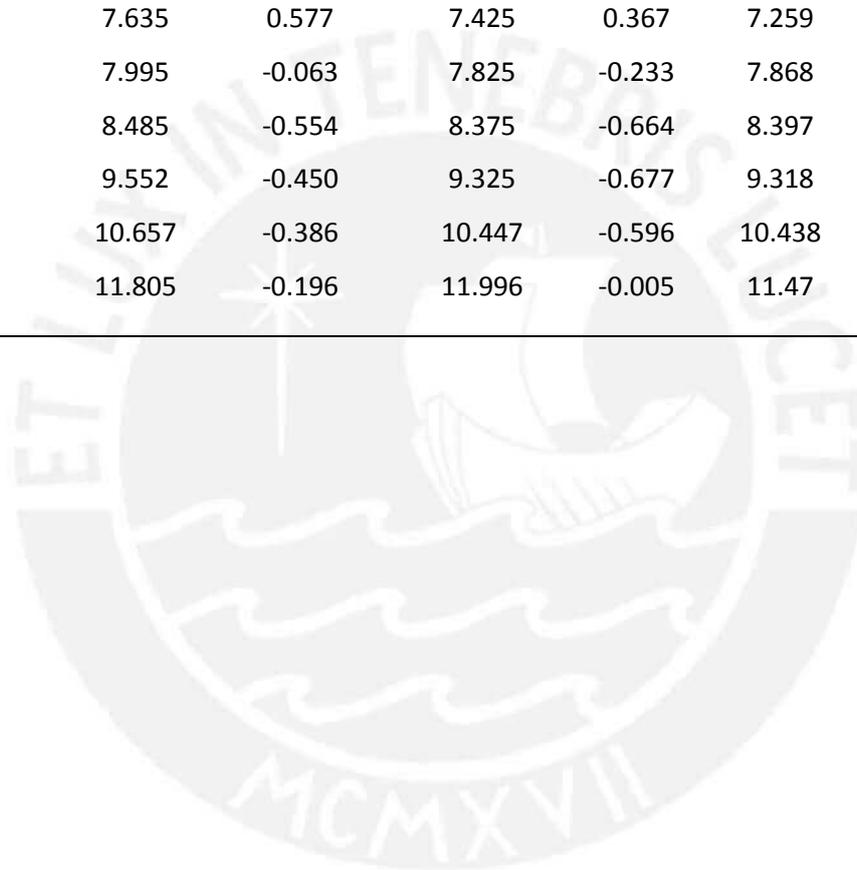
CP-BTEA-1.5			CP-BTEA-2.5		CP-BTEA-4.0	
pH inicial	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH
2.004	2.291	0.287	2.237	0.233	2.182	0.178
3.043	5.296	2.253	5.105	2.062	4.987	1.944
4.050	6.406	2.356	6.204	2.154	6.052	2.002
4.992	7.183	2.191	7.057	2.065	6.857	1.865
5.994	7.842	1.848	7.625	1.631	7.385	1.391
7.058	7.975	0.917	7.875	0.817	7.735	0.677
8.058	8.610	0.552	8.457	0.399	8.266	0.208
9.039	8.806	-0.233	8.686	-0.353	8.655	-0.384
10.002	9.713	-0.289	9.597	-0.405	9.576	-0.426
11.043	10.580	-0.463	10.568	-0.475	10.56	-0.483
12.001	12.005	0.004	11.857	-0.144	12.012	0.011

Tabla 4. Datos de pH inicial, pH final y Δ pH de las arcillas organofílicas: FS-HDTMA-1.5, FS-HDTMA-2.5 y FS-HDTMA-4.0.

FS-HDTMA-1.5			FS-HDTMA-2.5		FS-HDTMA-4.0	
pH inicial	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH
2.036	2.287	0.251	2.257	0.221	2.241	0.205
3.075	6.491	3.416	6.236	3.161	5.457	2.382
4.002	8.004	4.002	7.06	3.058	6.664	2.662
5.077	8.594	3.517	7.387	2.310	7.292	2.215
6.100	8.789	2.689	7.92	1.820	7.619	1.519
7.120	8.874	1.754	8.257	1.137	7.819	0.699
8.176	8.924	0.748	8.292	0.116	8.18	0.004
9.028	8.495	-0.533	8.648	-0.380	8.638	-0.390
9.960	9.408	-0.552	9.506	-0.454	9.456	-0.504
11.001	10.709	-0.292	10.664	-0.337	10.478	-0.523
12.113	12.079	-0.034	12.275	0.162	12.304	0.191

Tabla 5. Datos de pH inicial, pH final y Δ pH de las arcillas organofílicas: FS-BTEA-1.5, FS-BTEA-2.5 y FS-BTEA-4.0.

FS-BTEA-1.5			FS-BTEA-2.5		FS-BTEA-4.0	
pH inicial	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH	pH final	Δ pH
2.004	2.320	0.316	2.305	0.301	2.289	0.285
3.043	4.896	1.853	4.687	1.644	4.358	1.315
4.050	6.052	2.002	5.93	1.880	5.489	1.439
4.992	6.825	1.833	6.551	1.559	6.386	1.394
5.994	7.225	1.231	6.858	0.864	6.685	0.691
7.058	7.635	0.577	7.425	0.367	7.259	0.201
8.058	7.995	-0.063	7.825	-0.233	7.868	-0.190
9.039	8.485	-0.554	8.375	-0.664	8.397	-0.642
10.002	9.552	-0.450	9.325	-0.677	9.318	-0.684
11.043	10.657	-0.386	10.447	-0.596	10.438	-0.605
12.001	11.805	-0.196	11.996	-0.005	11.47	-0.531



ANEXO 9.3. Determinación del PZC de las arcillas organofílicas.

Las gráficas de ΔpH versus pH inicial de las arcillas organofílicas se muestran en las Figuras 3-6.

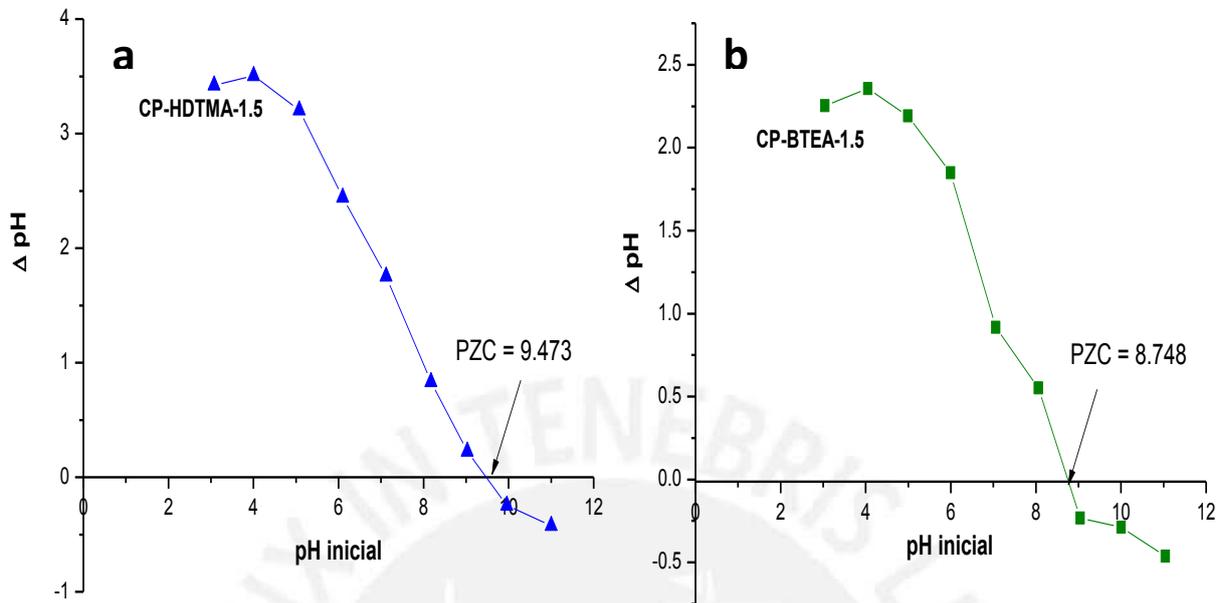


Figura 3. Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) CP-HDTMA-1.5 y b) CP-BTEA-1.5.

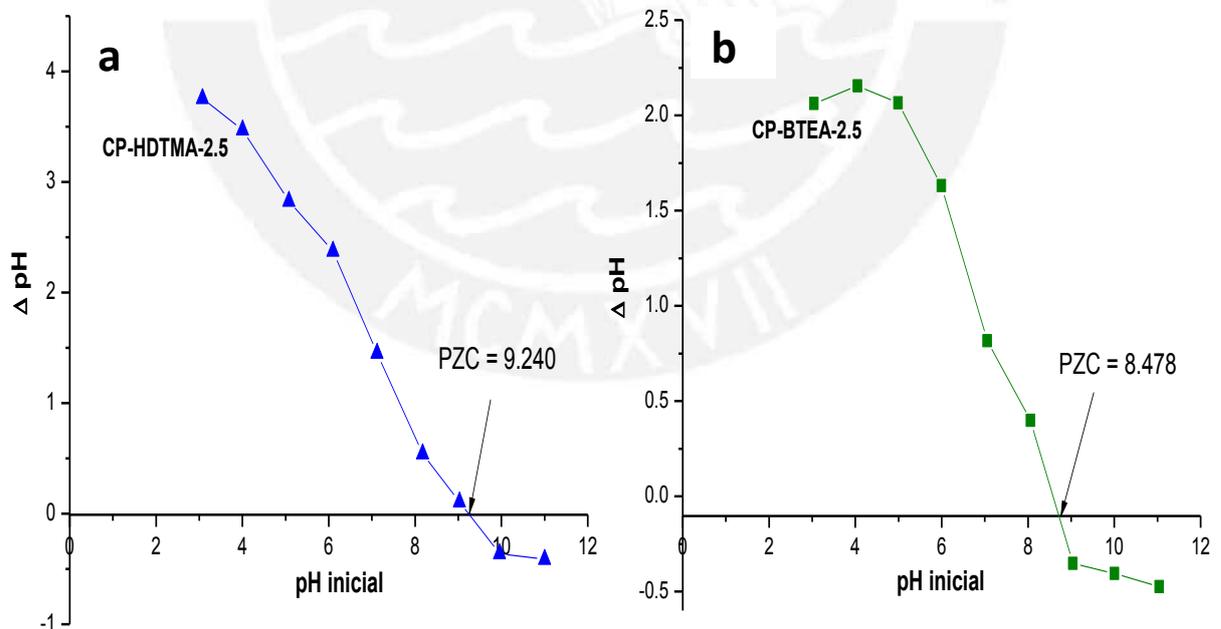


Figura 4. Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) CP-HDTMA-2.5 y b) CP-BTEA-2.5.

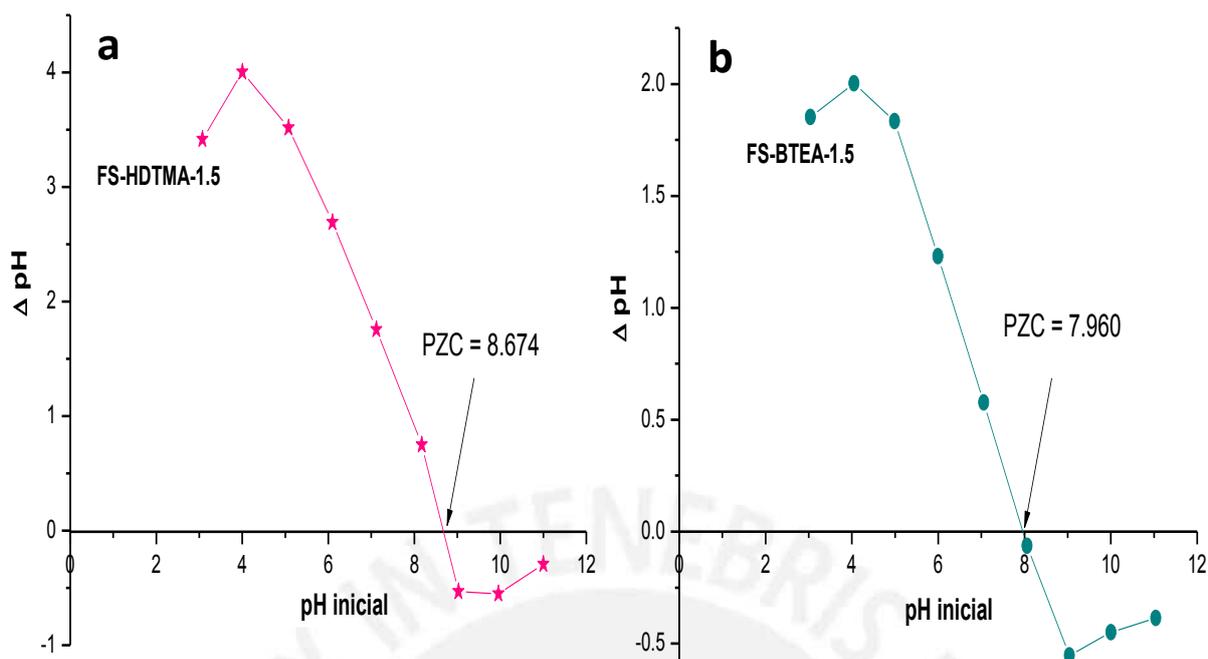


Figura 5. Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) FS-HDTMA-1.5 y b) FS-BTEA-1.5.

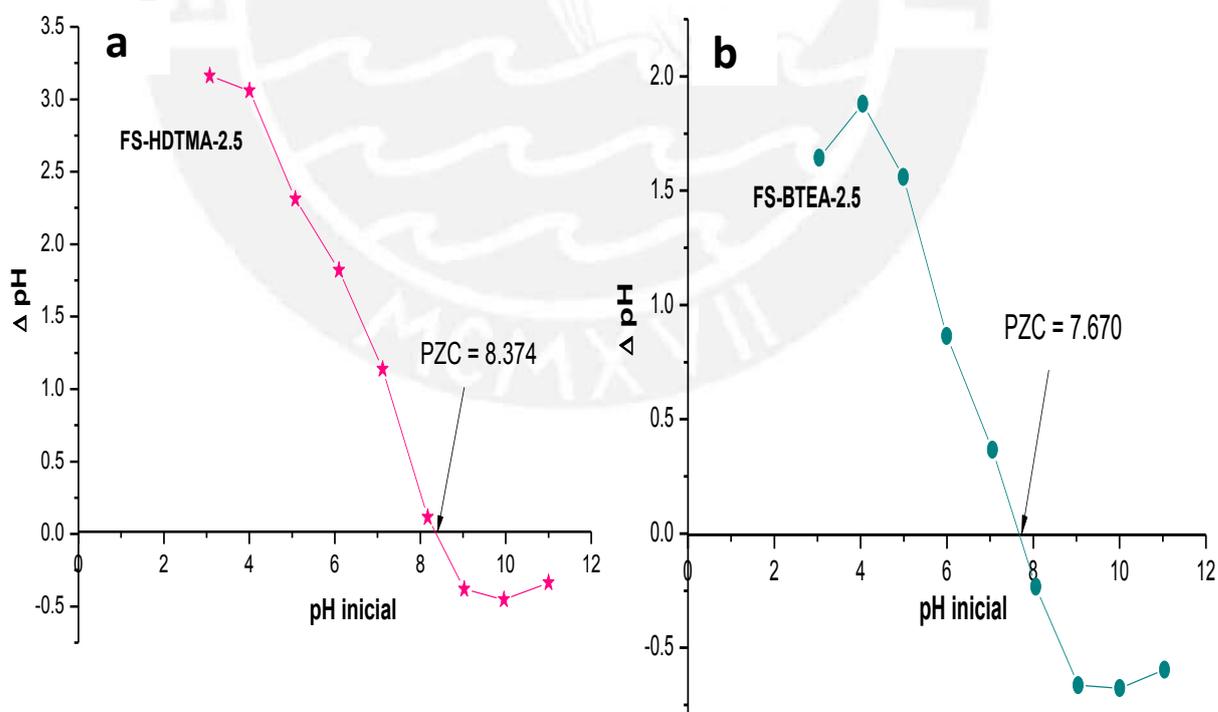


Figura 6. Diferencia de pH versus pH inicial. La intersección de la curva con el eje X corresponde al PZC de las arcillas organofílicas: a) FS-HDTMA-2.5 y b) FS-BTEA-2.5.

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

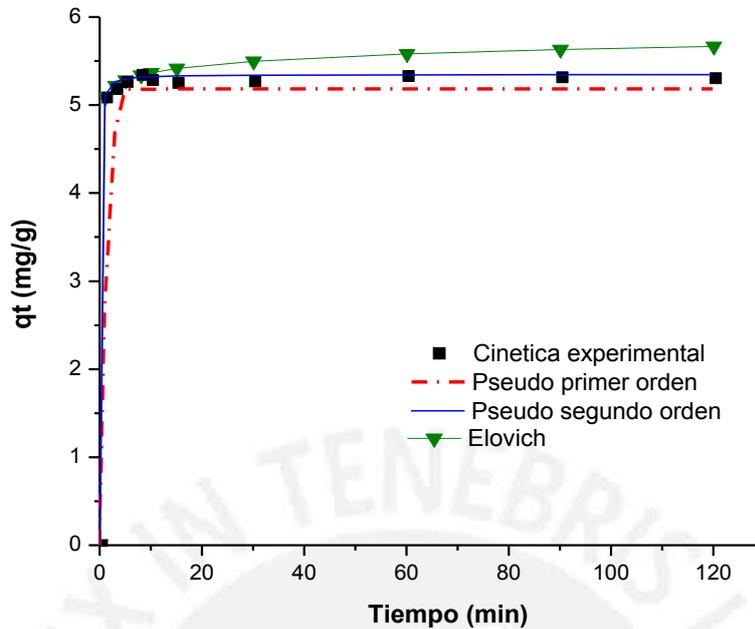


Figura 7. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-4.0 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

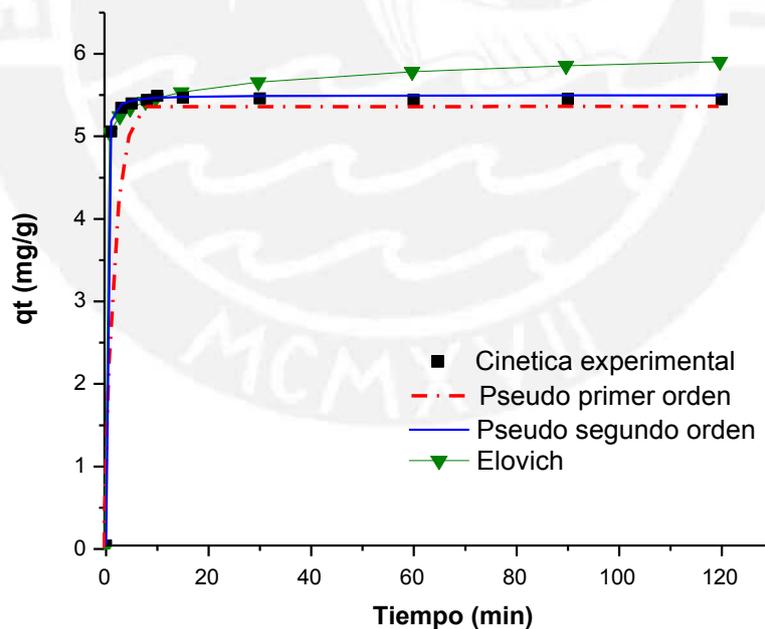


Figura 8. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-2.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

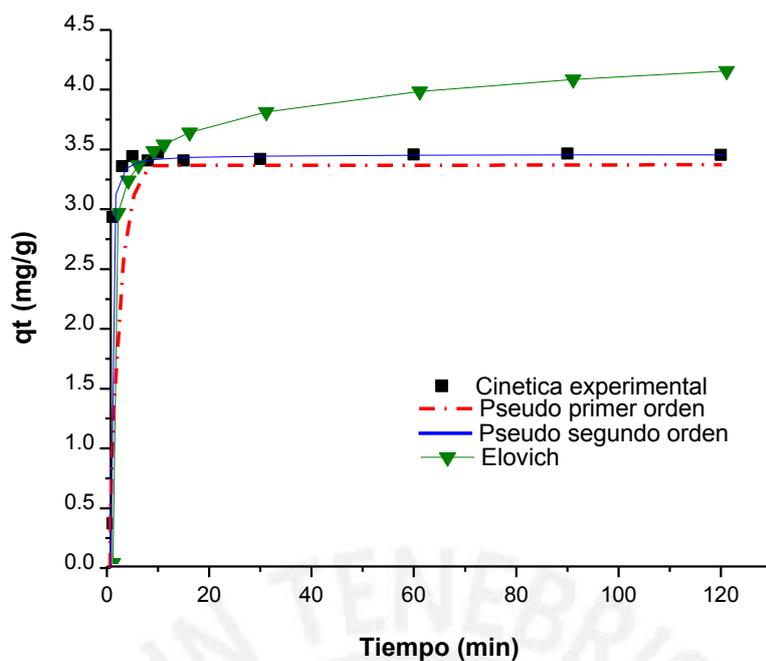


Figura 9. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-1.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

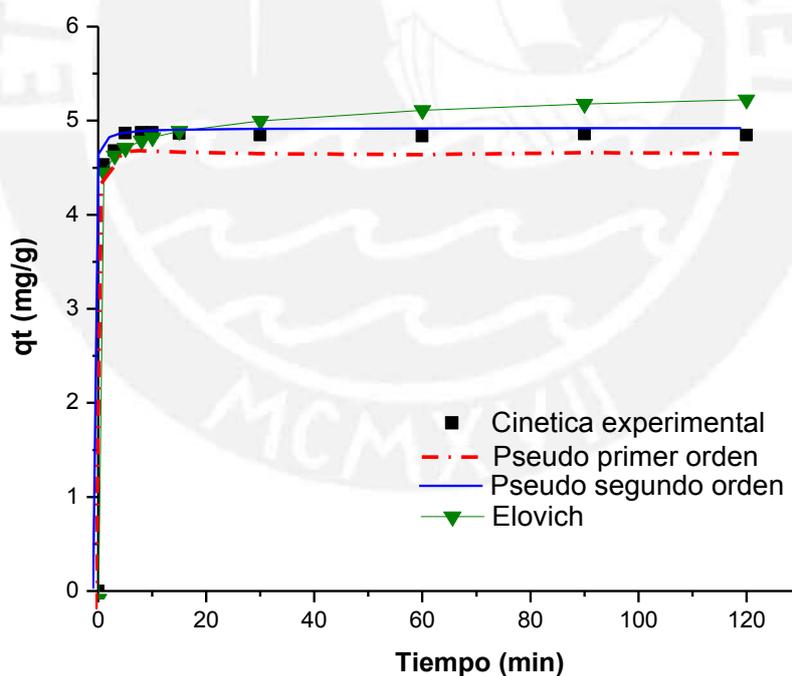


Figura 10. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-4.0 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

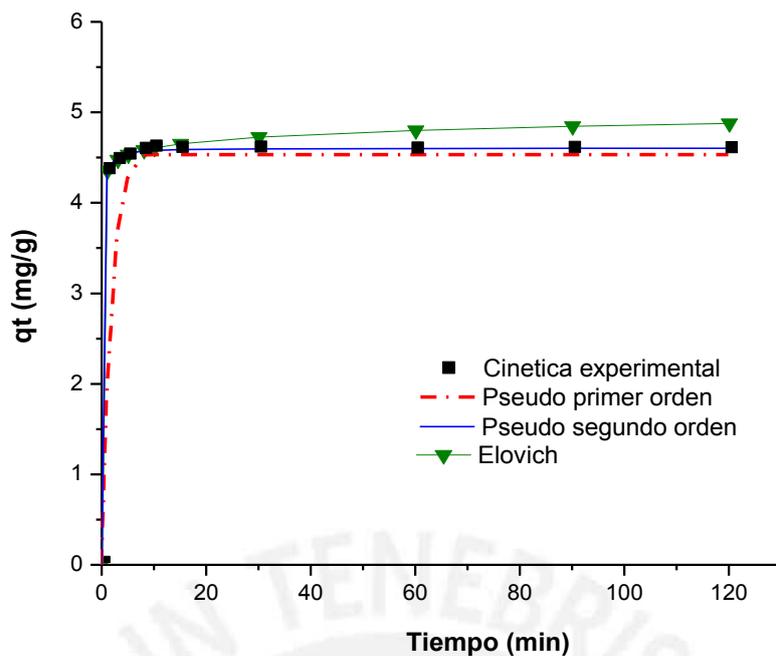


Figura 11. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-2.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

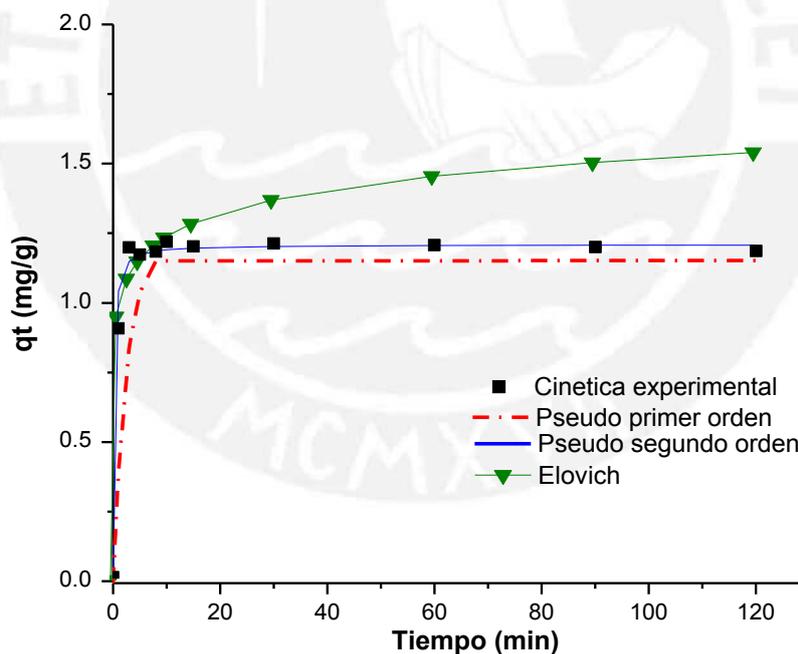


Figura 12. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-1.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

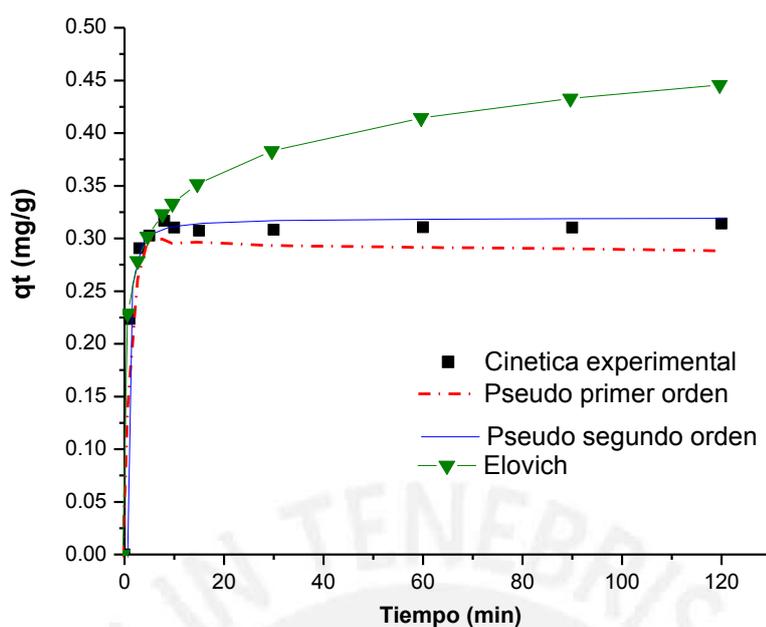


Figura 13. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-4.0 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

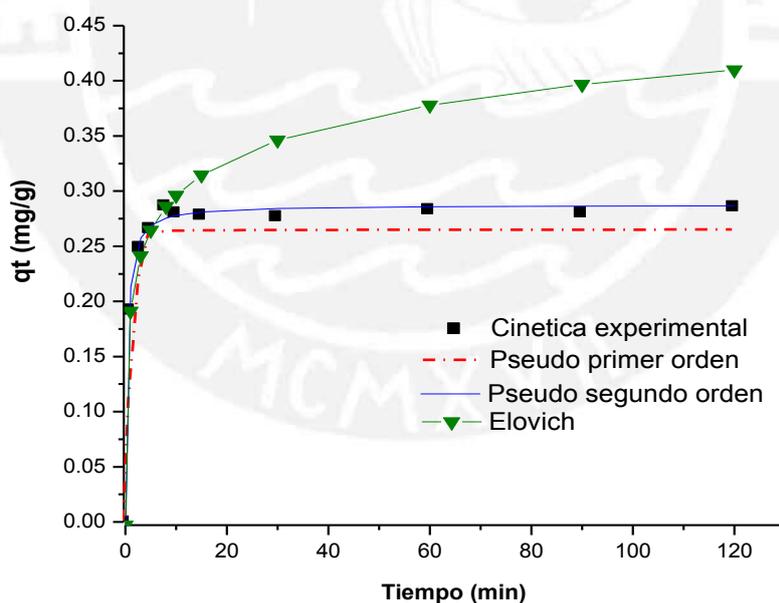


Figura 14. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-2.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

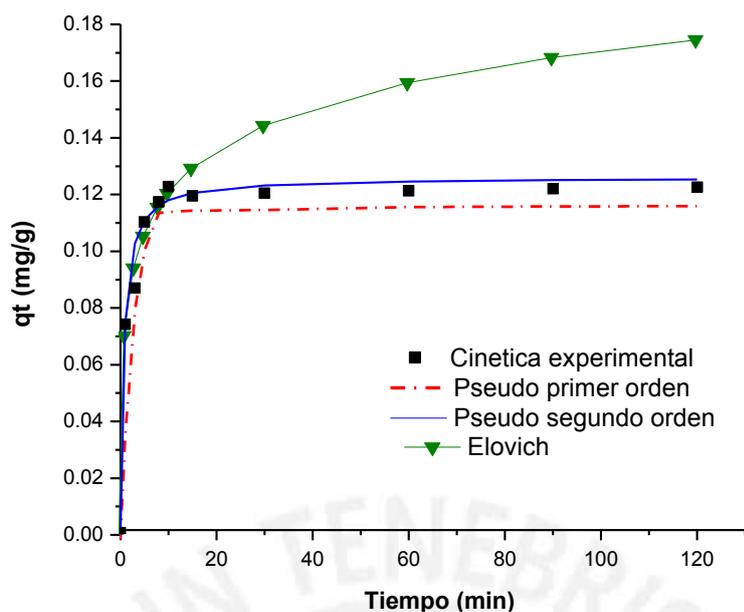


Figura 15. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-1.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

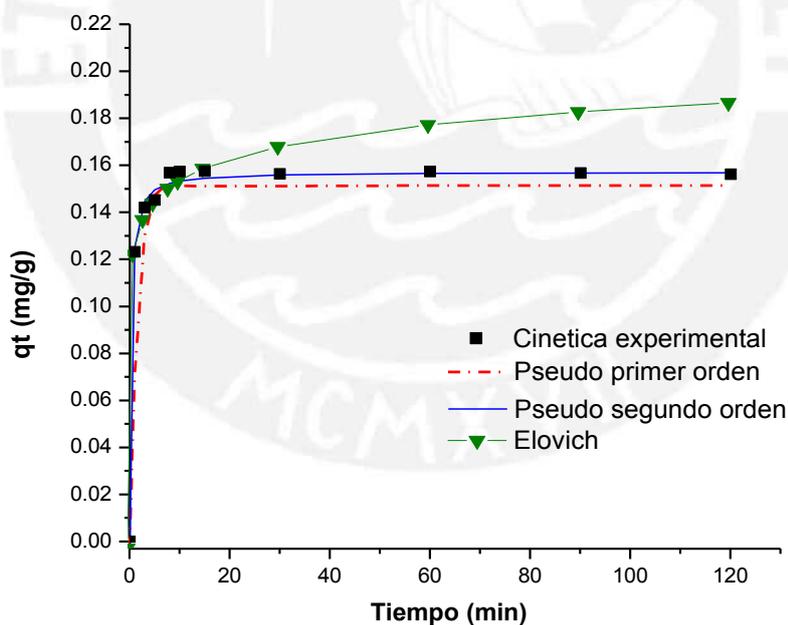


Figura 16. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-4.0 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

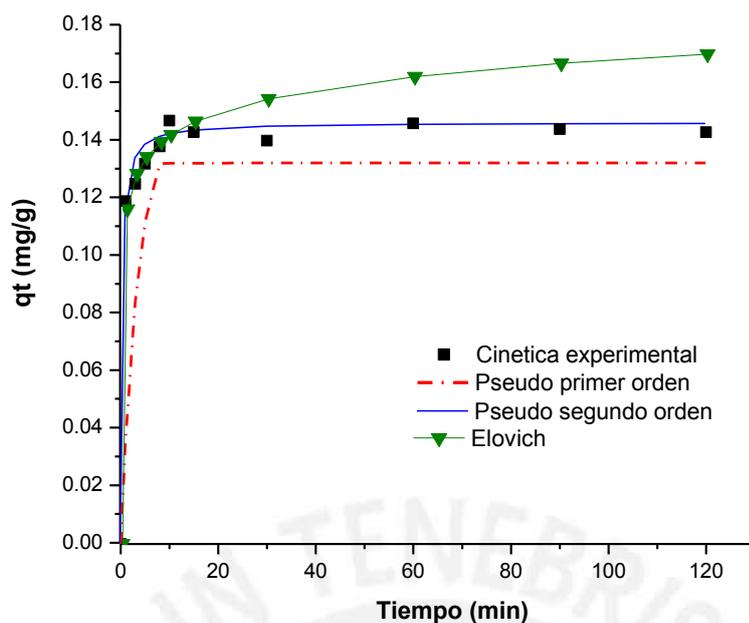


Figura 17. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-2.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

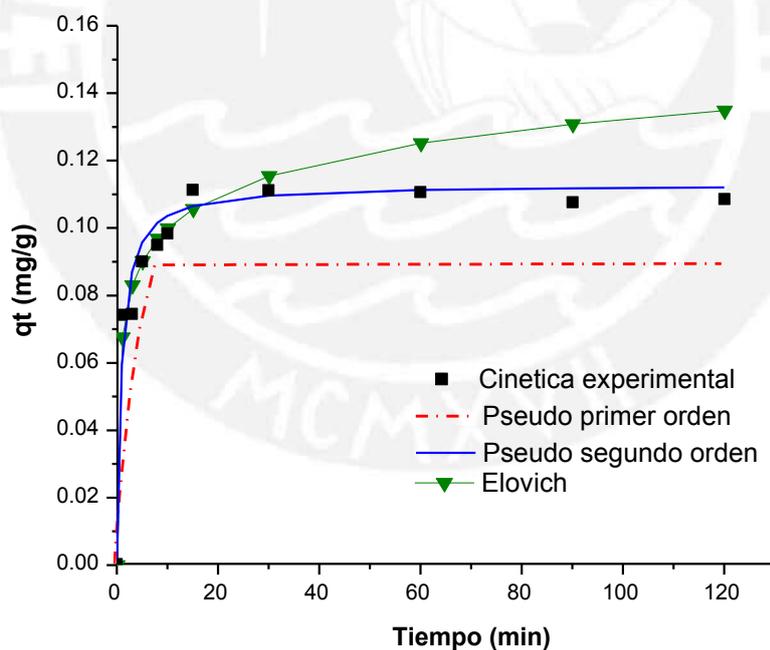


Figura 18. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-1.5 para nitrato comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

ANEXO 9.5. Curvas de cinética de adsorción de nitrito usando las arcillas organofílicas como adsorbentes.

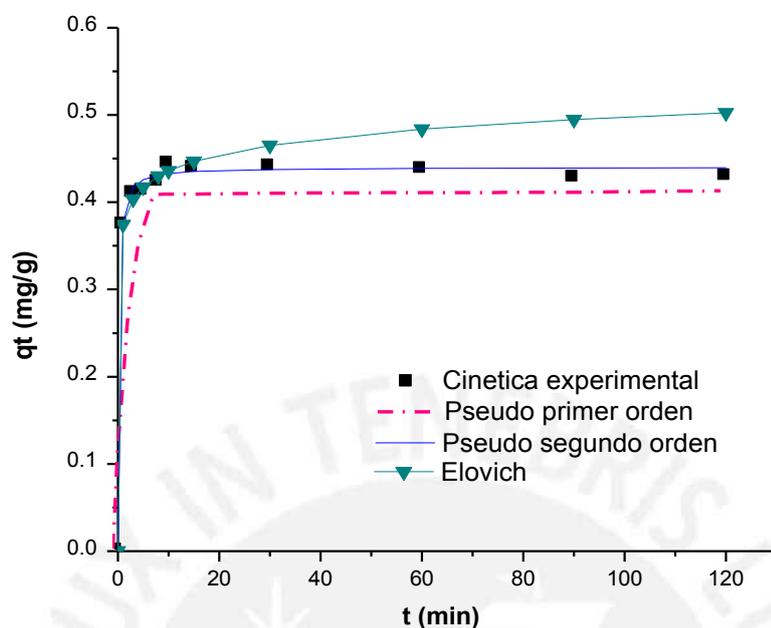


Figura 19. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-4.0 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

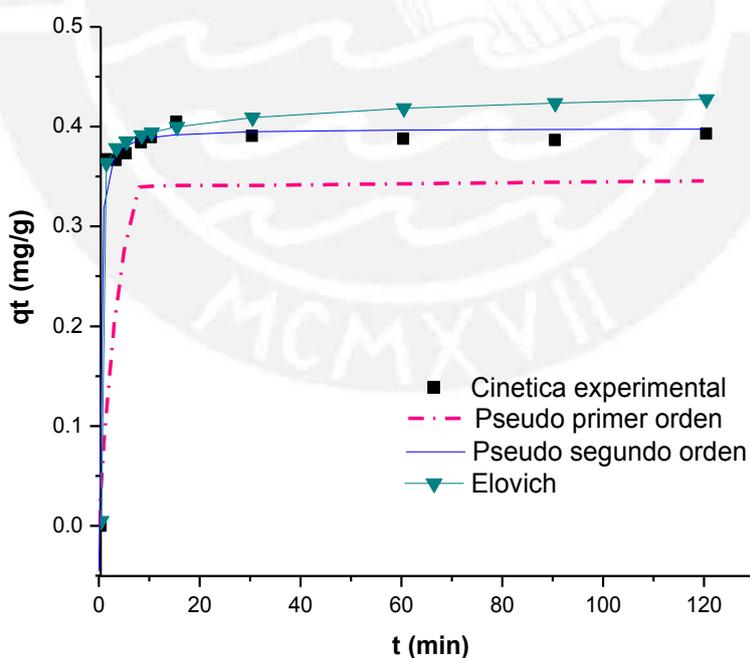


Figura 20. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-2.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

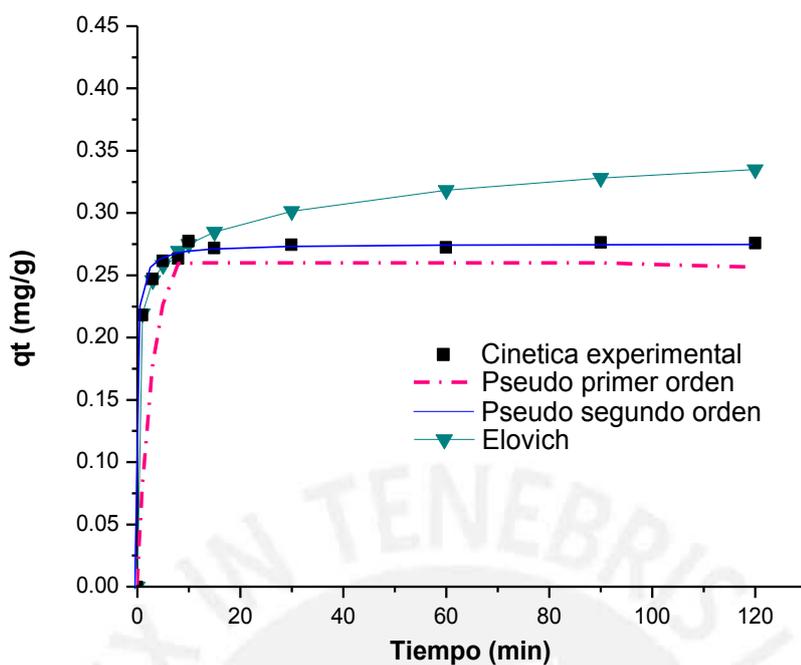


Figura 21. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-1.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

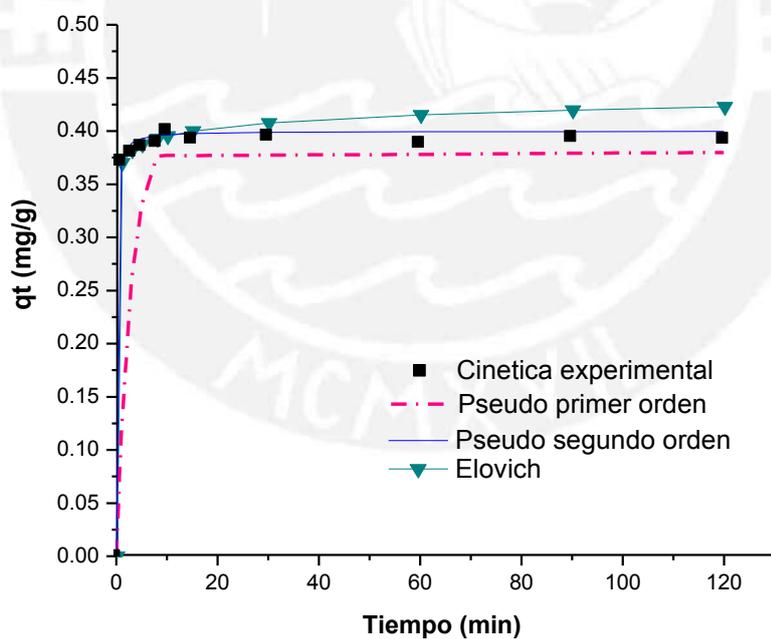


Figura 22. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-4.0 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

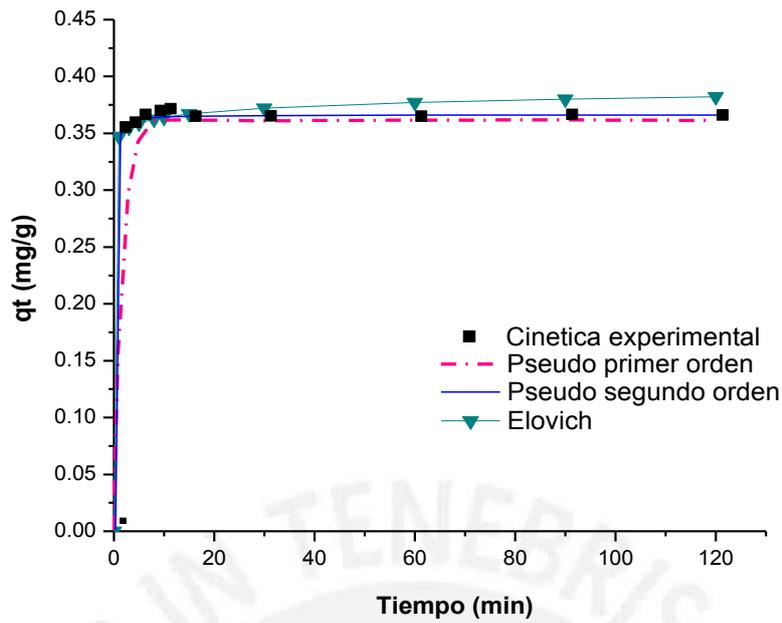


Figura 23. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-2.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

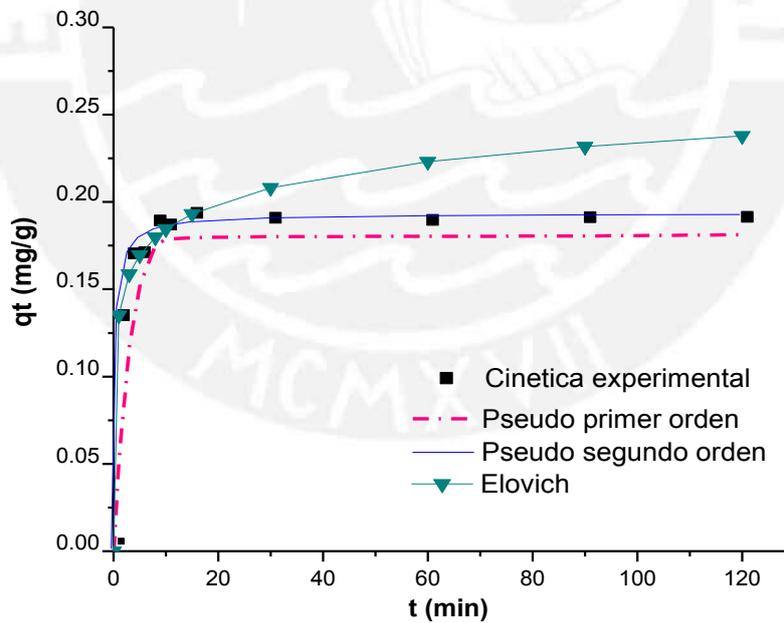


Figura 24. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-1.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich

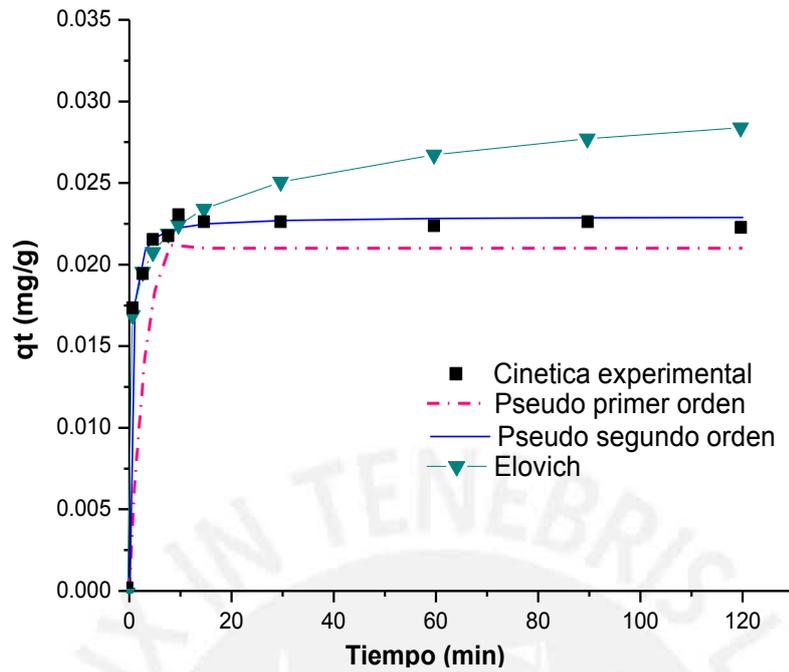


Figura 25. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-4.0 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

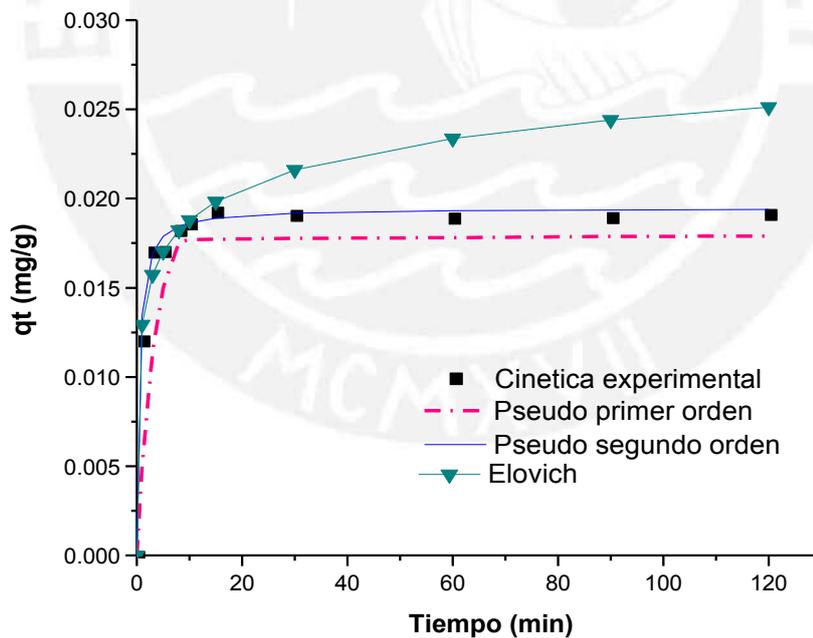


Figura 26. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-2.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

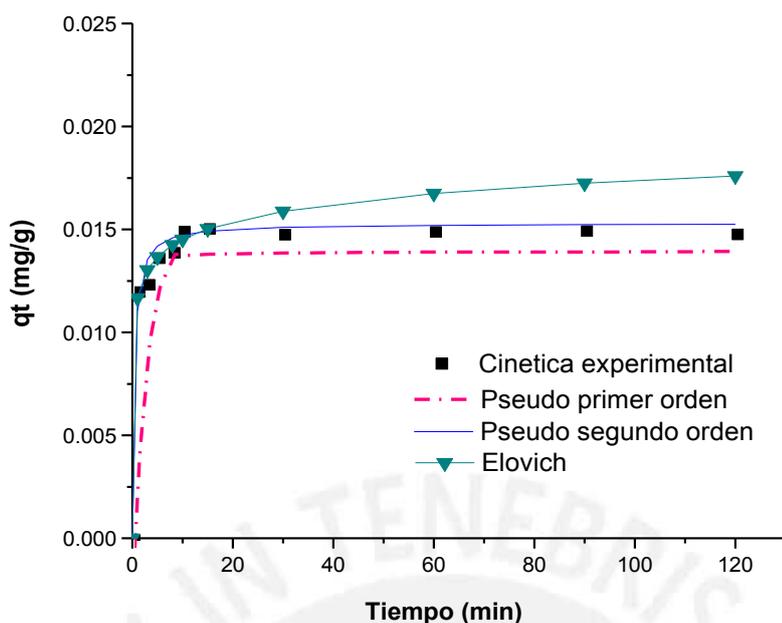


Figura 27. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-1.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

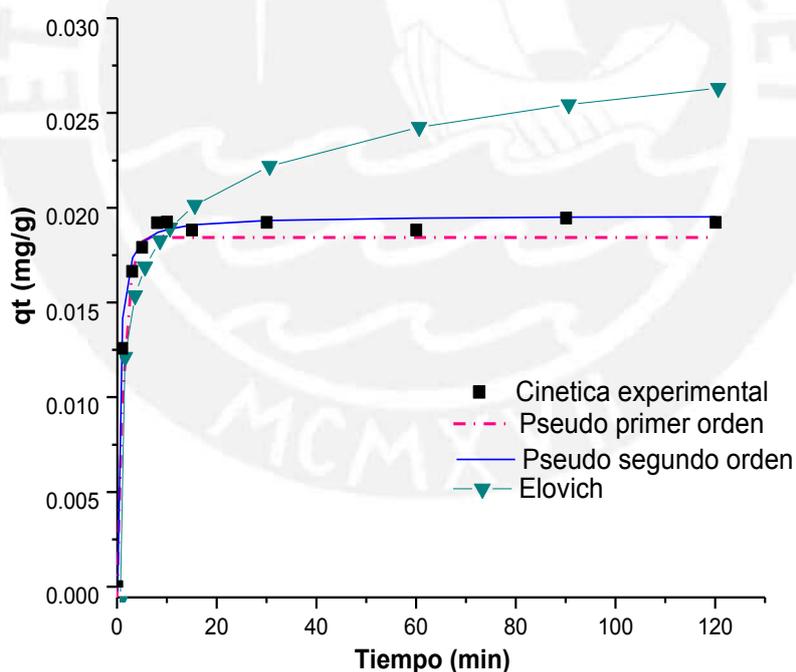


Figura 28. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-4.0 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

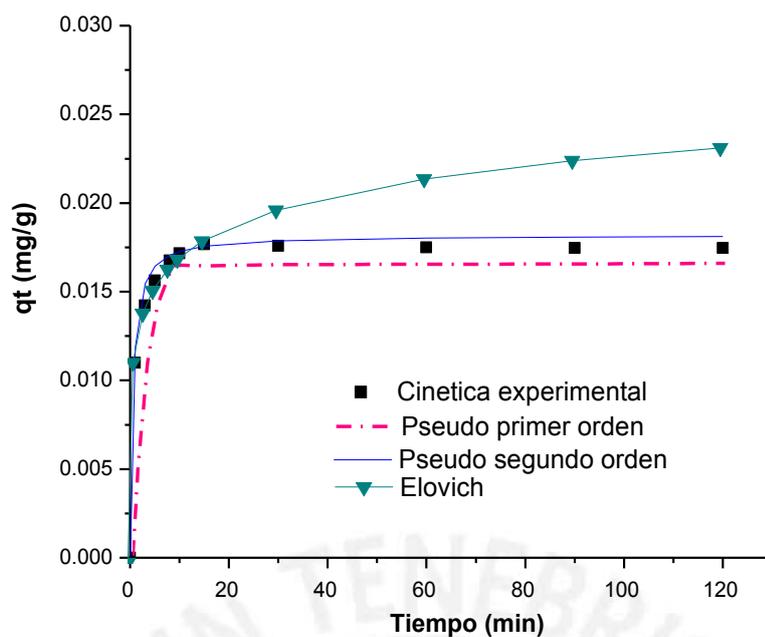


Figura 29. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-2.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

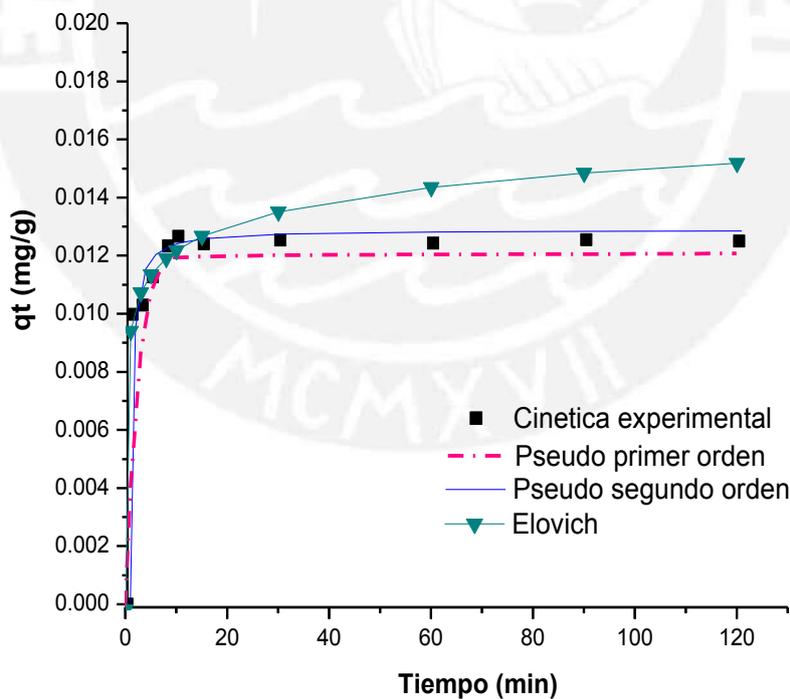


Figura 30. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-1.5 para nitrito comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

ANEXO 9.6. Curvas de cinética de adsorción de nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10) utilizando arcillas organofílicas como adsorbentes.

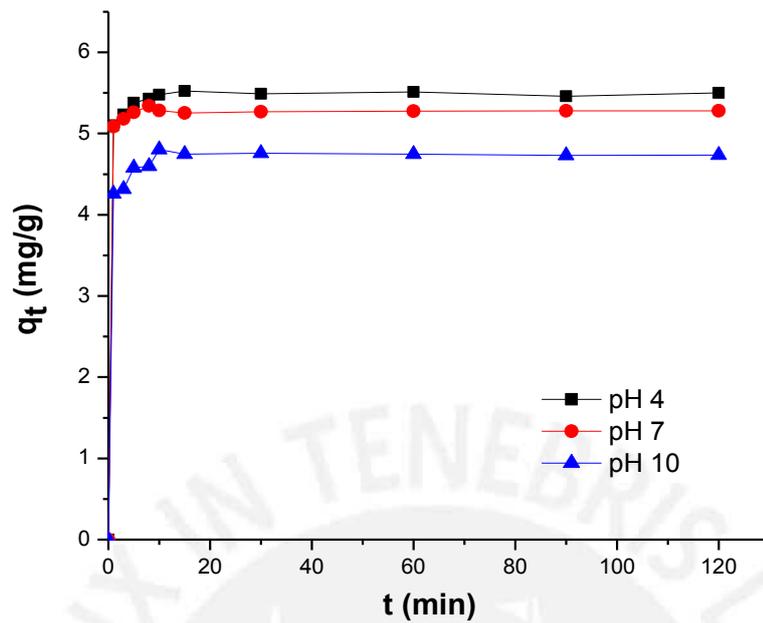


Figura 31. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-2.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

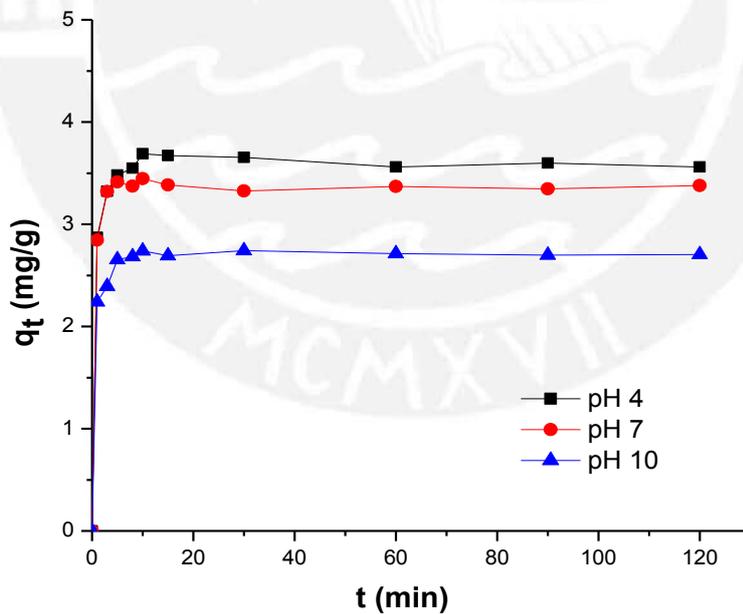


Figura 32. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-1.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

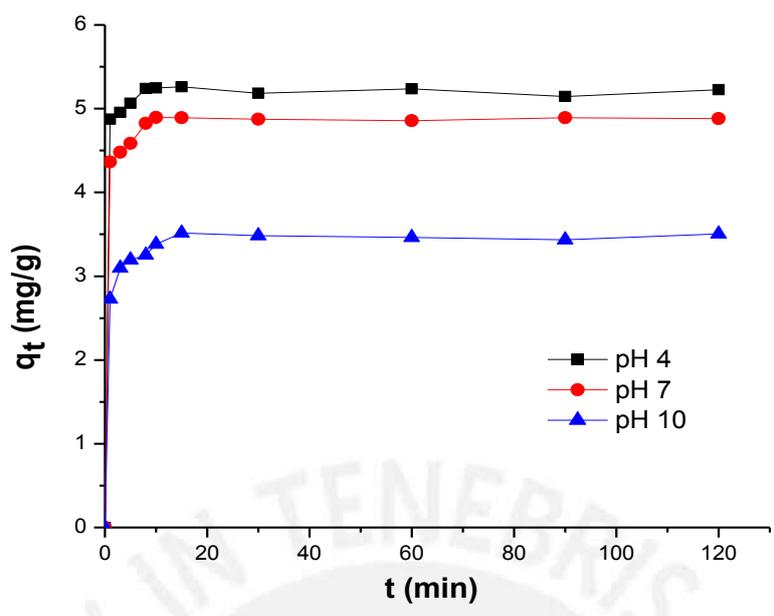


Figura 33. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-4.0 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

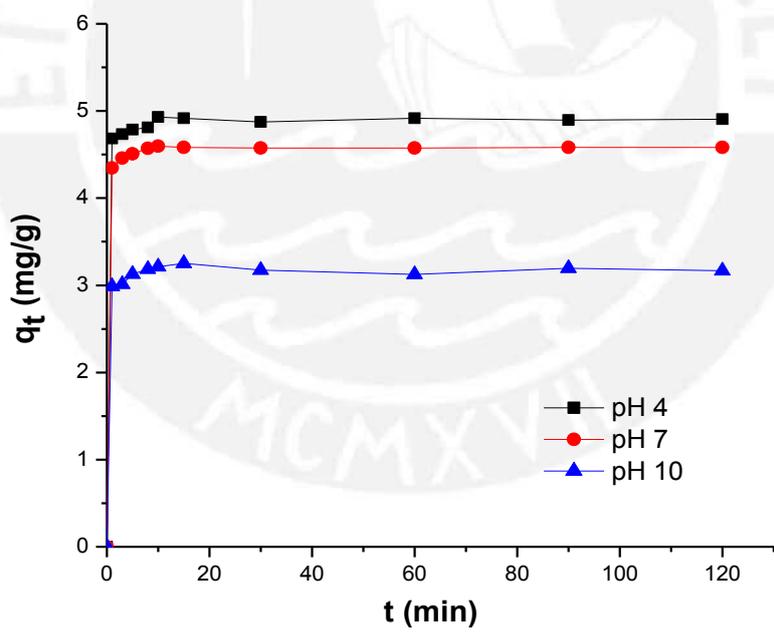


Figura 34. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-2.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

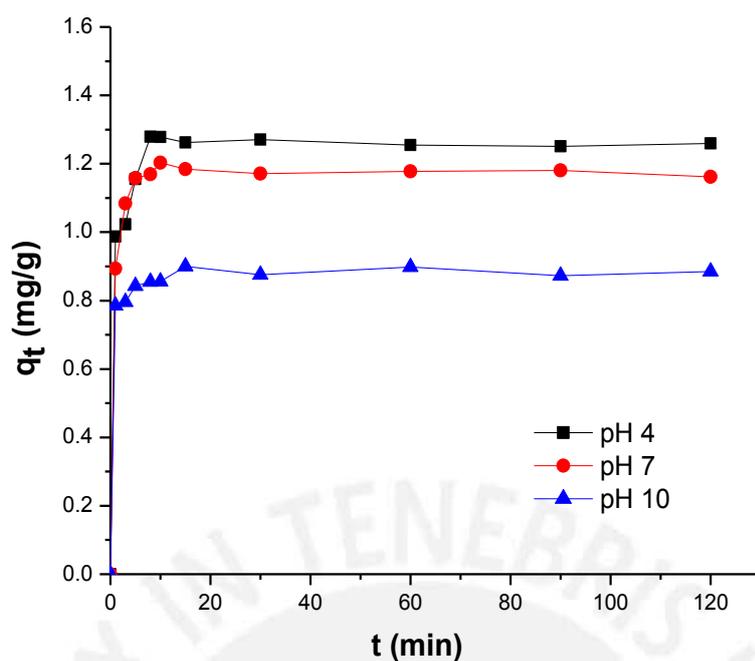


Figura 35. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-1.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

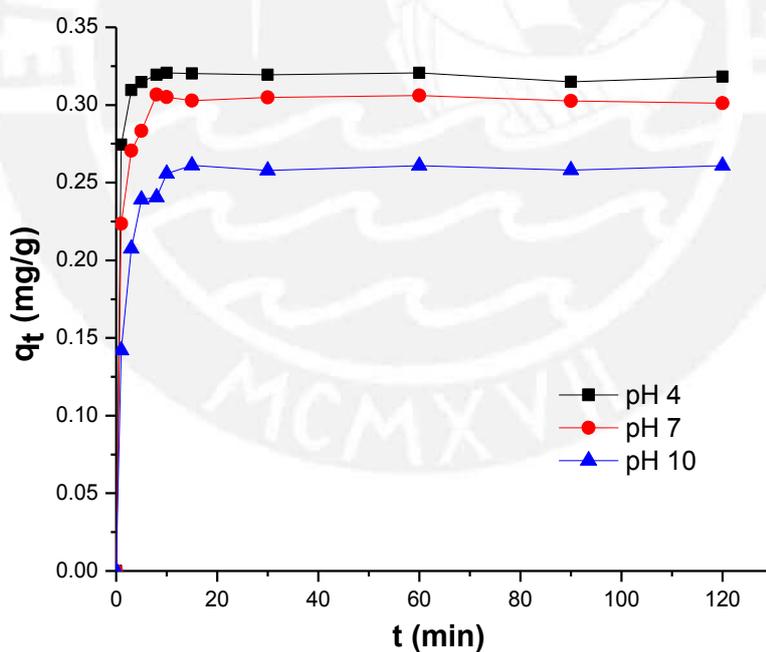


Figura 36. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-4.0 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

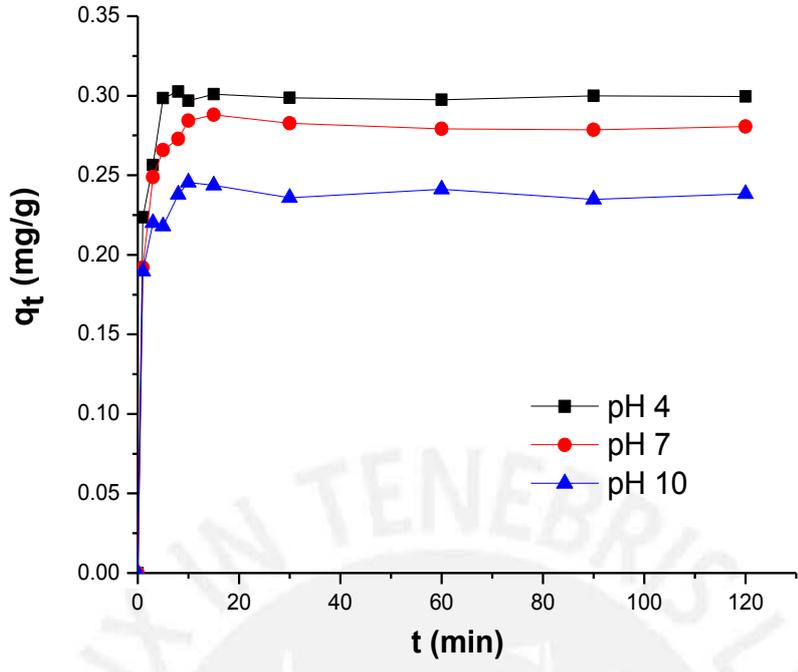


Figura 37. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-2.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

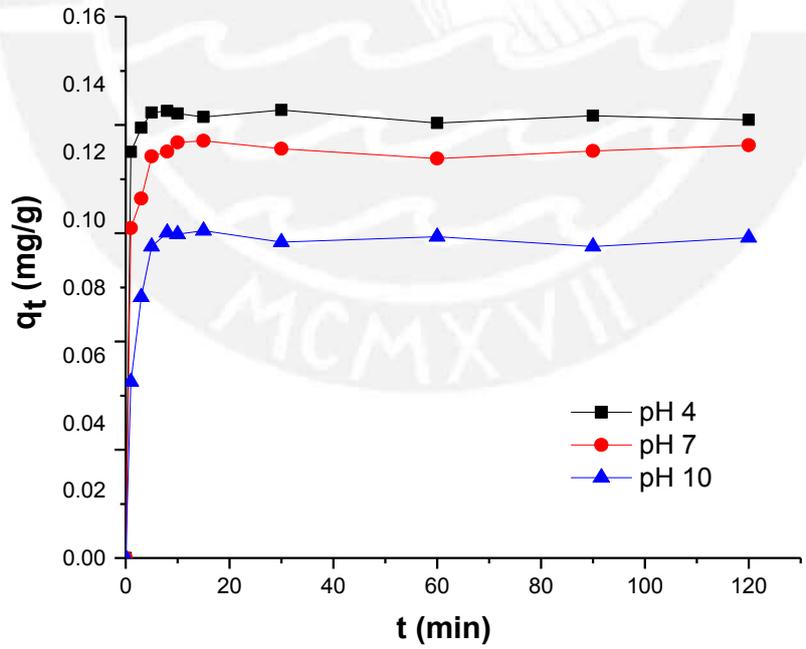


Figura 38. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-1.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

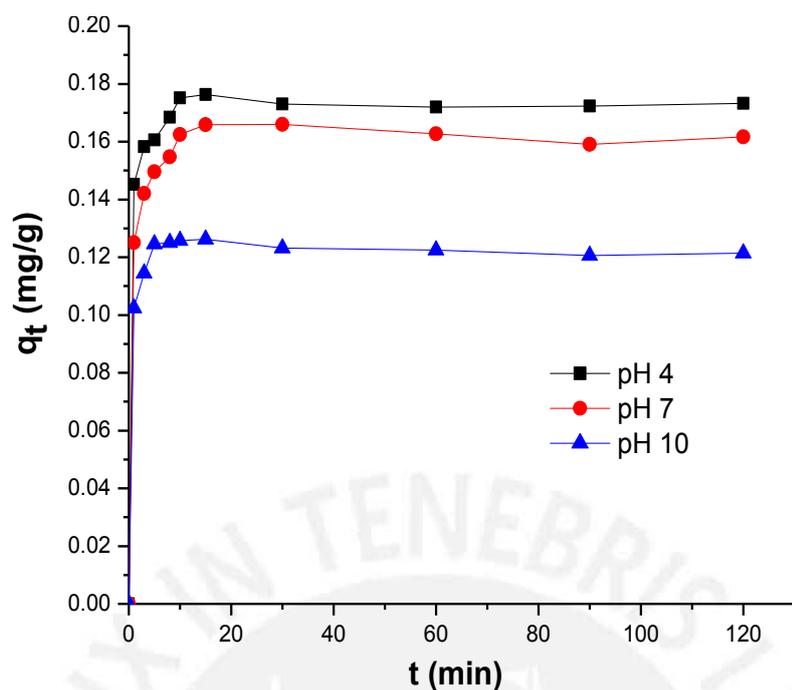


Figura 39. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-4.0 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

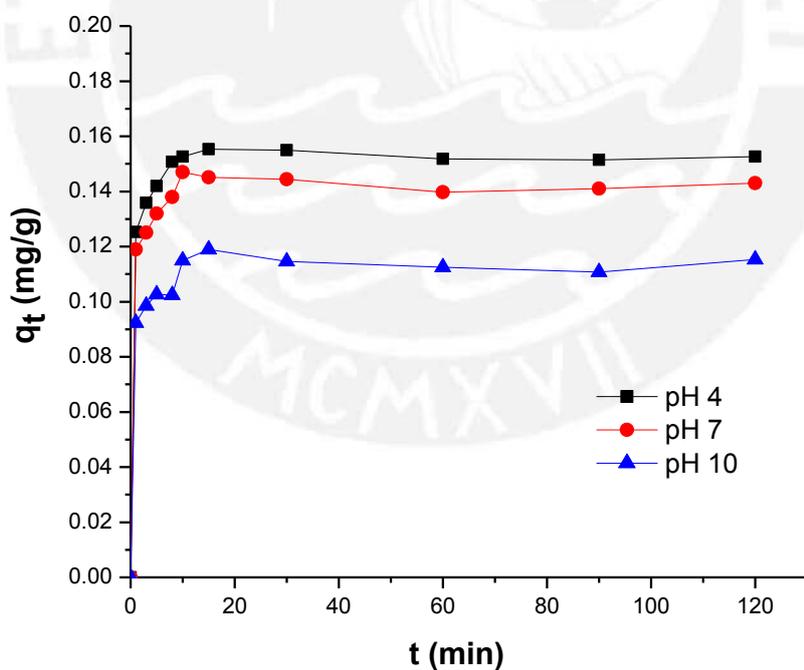


Figura 40. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-2.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

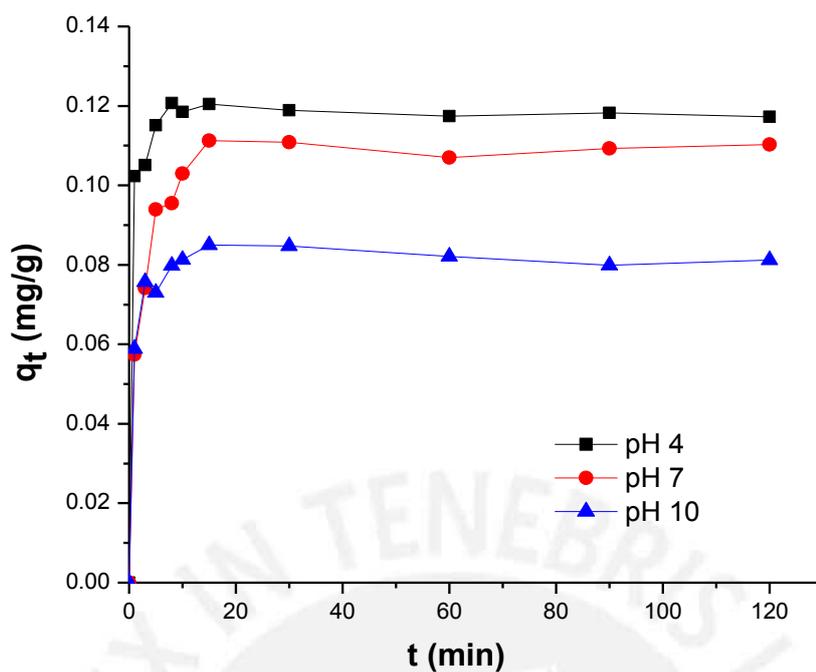


Figura 41. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-1.5 para nitrato a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

ANEXO 9.7. Curvas de cinética de adsorción de nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10) utilizando arcillas organofílicas como adsorbentes.

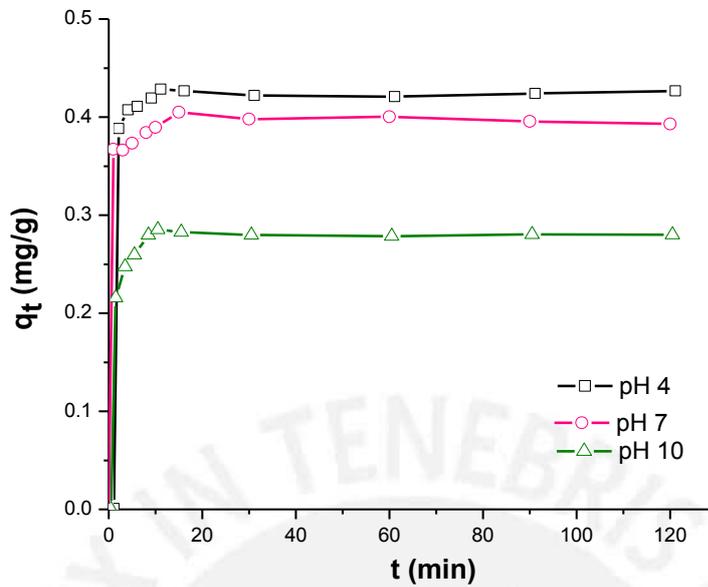


Figura 42. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-2.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

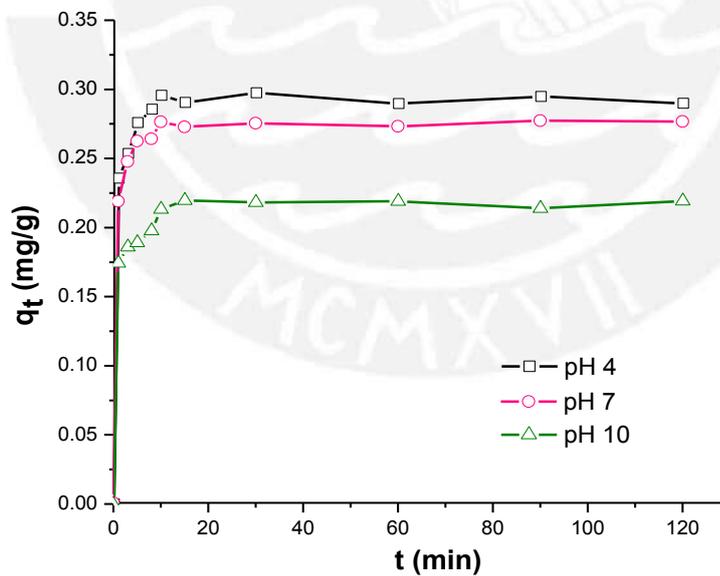


Figura 43. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-HDTMA-1.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

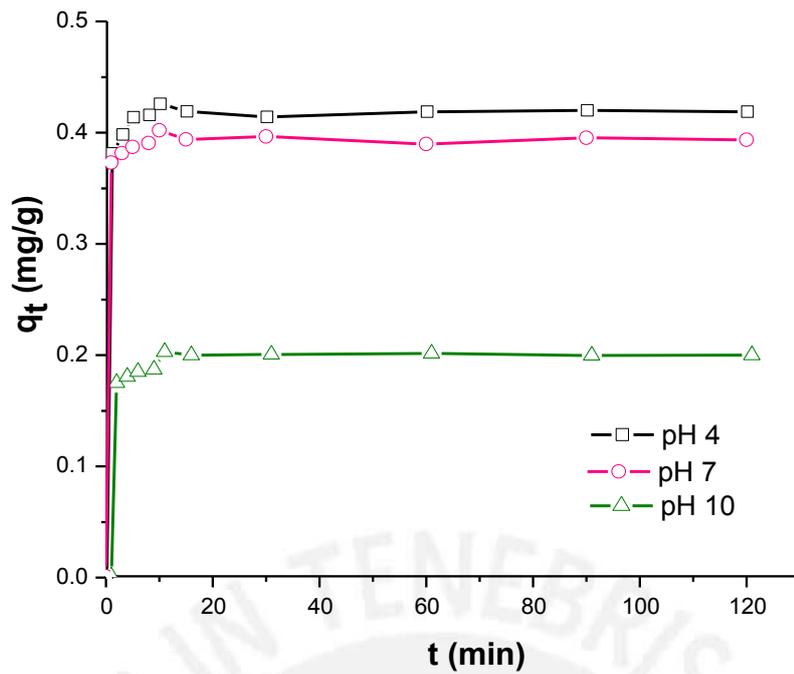


Figura 44. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-4.0 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

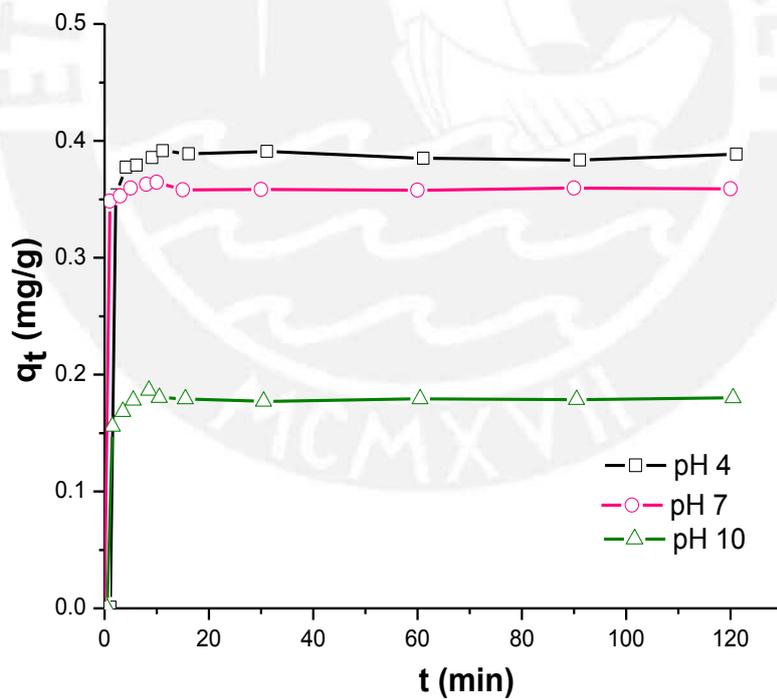


Figura 45. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-2.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

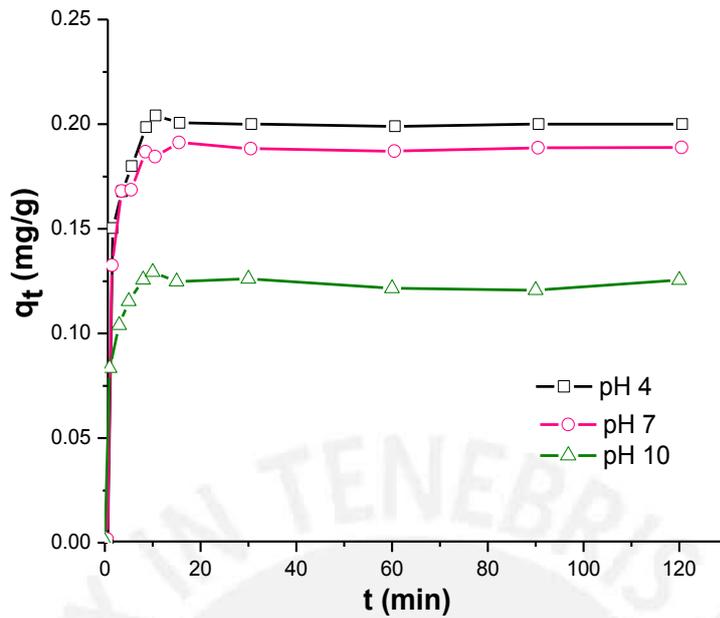


Figura 46. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-HDTMA-1.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

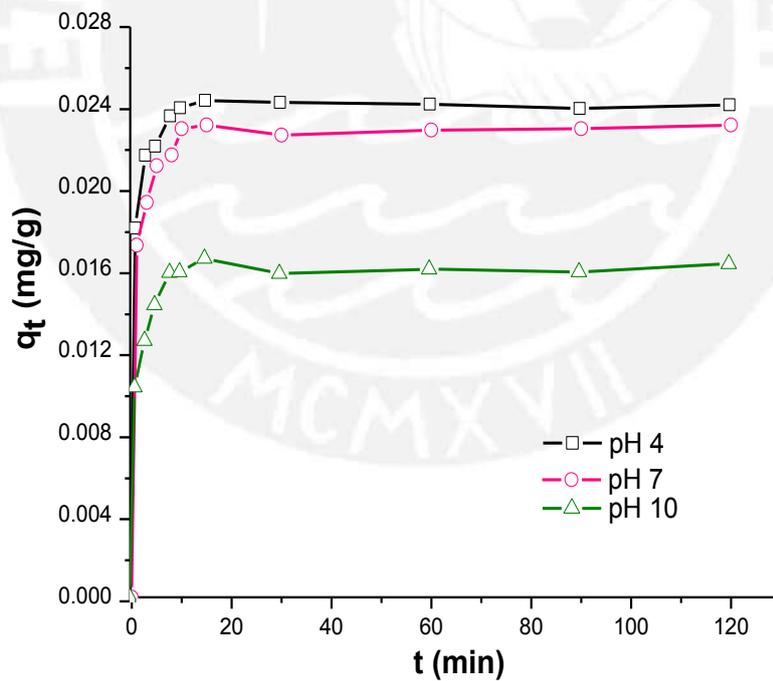


Figura 47. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-4.0 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

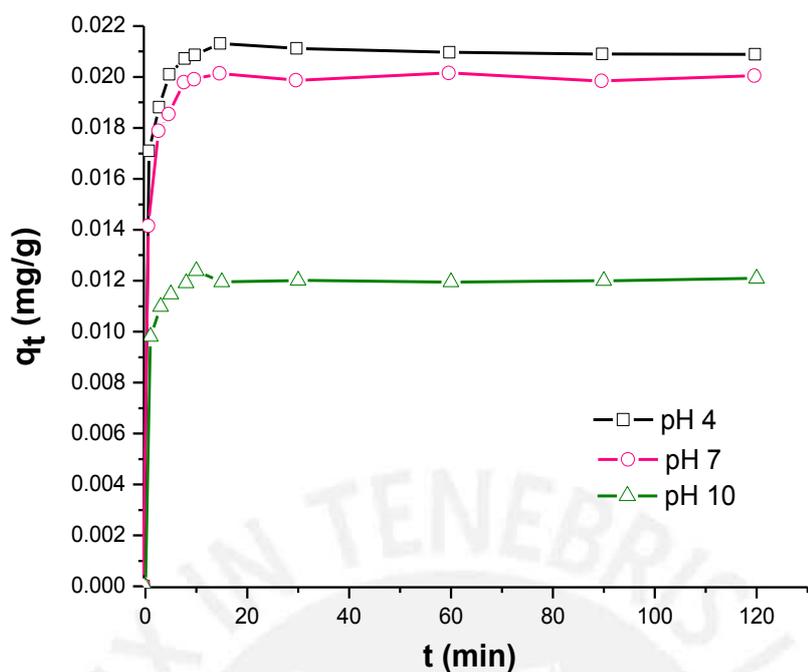


Figura 48. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-2.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

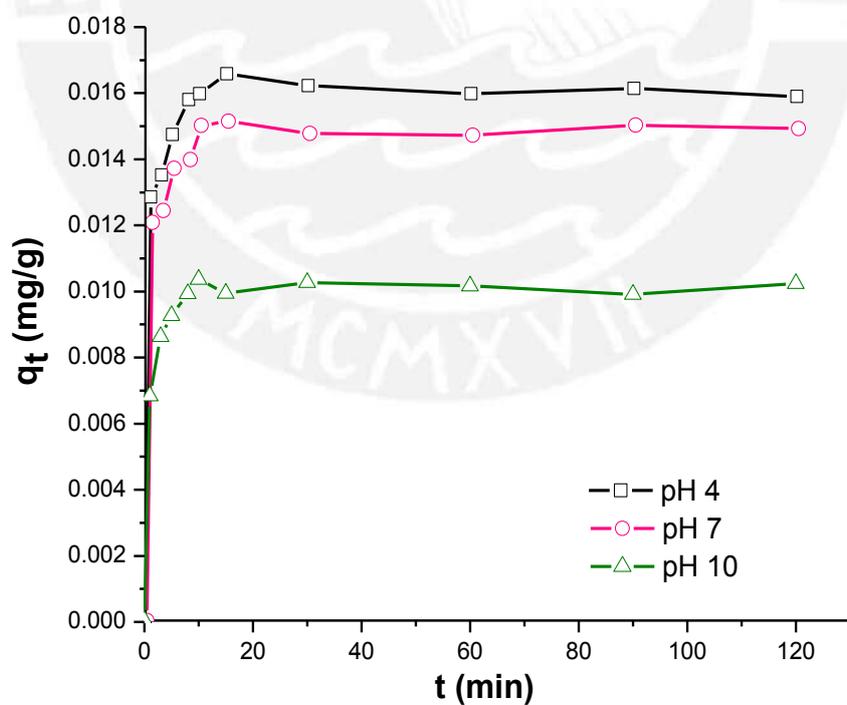


Figura 49. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica CP-BTEA-1.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

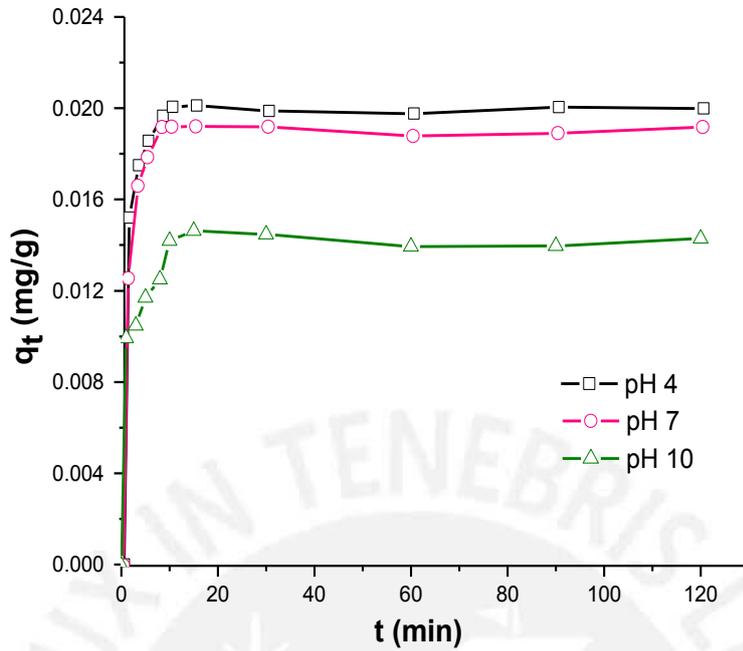


Figura 50. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-4.0 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

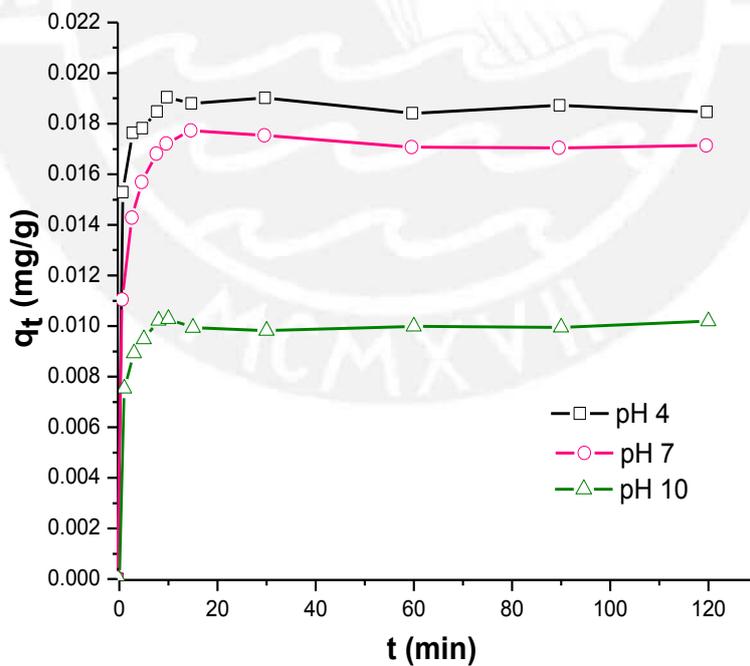


Figura 51. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-2.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).

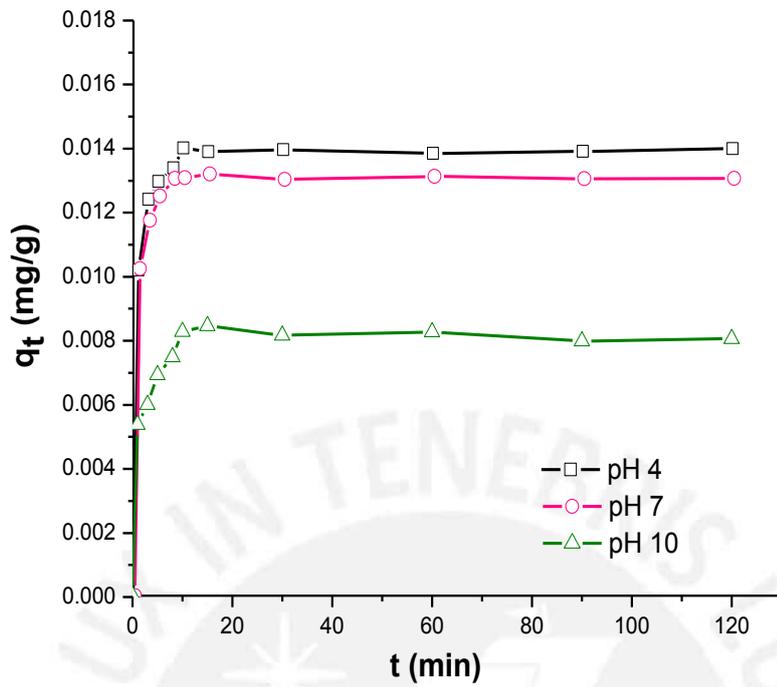


Figura 52. Curvas de cinética experimental de la arcilla organofílica FS-BTEA-1.5 para nitrito a diferentes valores de pH (4, 7 y 10).