

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE
ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE 2-ISOPROPIL-6-
METIL-4-PIRIMIDINOL (IMPH) Y 3,5,6-TRICLORO-
2-PIRIDINOL (TCP) EN MONTMORILLONITA
PILARIZADA MEDIANTE LA INCLUSIÓN DE
ESPECIES DE [Fe,Al], Zr Y Ti Y SU POTENCIAL USO
EN LA MITIGACIÓN DE LIXIVIACIÓN DESDE
SUELOS AGRICOLAS***

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Magíster en Química y Memoria para optar al Título de Químico por:

SEBASTIÁN MARCELO PEÑA SILVA

Directora de Tesis: Dra. María Estrella Báez Contreras

**Santiago, Chile.
Mayo - 2023.**

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por el candidato

SEBASTIÁN MARCELO PEÑA SILVA

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química y Título de Químico

Directora de Tesis:

Dra. María Estrella Báez Contreras

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Germán Günther Sapunar (Presidente)

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Dra. Mónica Antilén Lizana

Esta tesis fue financiada por el Proyecto Fondecyt Regular N°1181456 de ANID, Chile: “Critical analysis on the use of modified clays as effective barriers in soils to avoid the leaching of polar and persistent degradation products of pesticides intensively used in Chile and worldwide agriculture”

Parte de esta tesis fue presentada bajo el título “Pilarización de Montmorillonita con Fe/Al para la retención de 2-isopropil-6-metil-4-pirimidinol, principal producto de degradación de Diazinón en suelos”. ExTech - EQAA Chile/2022, XXIV International Symposium on Advances in Extraction Technologies y XV Encuentro de Química Analítica y Ambiental: Universidad Arturo Prat, Iquique, Chile, Octubre 18 - 21, 2022. S. Peña, K. Zuñiga, E. Fuentes, M. E. Báez C.

Dedico esta tesis en primer lugar a las dos mujeres más importantes de mi vida, Priscilla Silva y Karin Oetiker, las cuales con su amor incondicional me han forjado como un gran hombre. En segundo lugar, quiero dedicar esta investigación a la humanidad, que ésta sea un aporte para los actuales y futuros científicos, que juntos tengamos un mejor planeta.

Agradecimientos

Quiero utilizar estas páginas de mi tesis para agradecer a todas las personas que han sido parte de mi vida, tanto en la universidad como fuera de ella.

A mi familia materna, los cuales me criaron con amor y me entregaron valores y principios que me han acompañado en toda mi vida: Priscilla mi madre, que su amor y fuerza siempre me han guiado, protegido, amado y tantas otras cosas de las cuales no podría terminar de agradecerle, definitivamente sin ella no sería la persona en la cual me he convertido y no existen palabras para expresar lo agradecido que estoy de haber sido su hijo; Pilar mi abuela, la cual me crio junto a mis primos mientras nuestras madres trabajaban; Patricia y Pilar mis tías, las cuales con sus virtudes y defectos siempre velaron por mi beneficio; Edison, Emmanuel y Andrea mis primos, los cuales fueron los hermanos que nunca tuve, ya que su compañía en mi niñez, adolescencia y adultez ha sido una bendición. A las mujeres que se han incorporado a esta familia, Fernanda, Carol y la pequeña Aliwen. A mis mascotas Cuchita y Cleo, que me han entregado su amor y compañía sin pedir nada a cambio.

A mi familia paterna, que cumplieron el rol de figura paterna con amor, en especial a mi abuelo José “Ato” Peña el cual ya no me acompaña de manera física, pero si en valores. A mi abuela Uberlinda, que con su amor siempre me hizo sentir en casa; A Carlos, José “Pepe”, Aliro y Fernando mis tíos, que mediante su ejemplo he visto como es un buen padre. A Jeannette, Carol y María Eugenia mis tías, las cuales me recibieron siempre como un hijo más en sus casas. A todos mis primos y primas Iván, Francisca, Catalina, María José, Constanza, Maximiliano, Ignacio, Tomás, Nicolás, Javiera, Valentina, Diego y Vicente.

A la mujer de mi vida Karin Oetiker, a la que conocí al ingresar a la carrera y ha sido lo más lindo que me ha entregado la universidad, le agradezco por su tolerancia, dulzura, comprensión, amor indudable, por levantarme y apoyarme en todo momento, por su constante motivación para ser un mejor profesional y persona, por acompañarme durante todo mi proceso universitario y que sin lugar a duda me seguirá acompañando una vez éste haya terminado, son tantas cosas por las que le agradezco que tampoco podría terminar de indicarle. A su familia, que a su vez se ha vuelto mi segunda familia, su madre Karin, su hermano Ruddy y su esposa Nicole, los cuales se volvieron unos infaltables compañeros en las noches de diversión y relajó, siempre acompañados de un buen trago, una rica comida y muchos temas de conversación. A sus abuelos Luis Rodolfo y Margarita que me recibieron como un nieto más en su casa, a su hermana Katherine y su marido Pablo, a sus tíos y primos Verónica, Carol, Bastián y Rodolfo, a los nuevos miembros de la familia Joaquín, Santiago y Leonor.

A mis amigos del Liceo Nacional de Maipú, Felipe “Embudo”, Matías “Gato” y Ariel “Jimmy” que han sido parte fundamental de mi crecimiento desde el 2006.

A mis amigos de la universidad, Fabián, Eduardo, Juan Pablo, Cristóbal y Gustavo. Con los cuales sufrí cada fracaso y celebré cada triunfo que logramos en la universidad. Sin lugar a duda, sin ellos mi estancia en la universidad no hubiera sido la misma.

A mi directora de tesis María Estrella Báez Contreras o profe “Maru” como le digo con cariño, la cual con su guía y conocimiento me pulieron como investigador y científico, muchas gracias por sus palabras de aliento cuando eran necesarias y por todas sus enseñanzas.

Al Laboratorio de Contaminantes Orgánicos y Elementos Traza (L-202) de la Universidad de Chile. A los profesores Edward Fuentes y Jeannette Espinoza, los cuales estuvieron siempre disponibles para ayudarme cuando fue necesario. A Jorge, Iván y Ximena con los cuales compartí durante todo mi periodo como tesista.

A todos los miembros del “*TeamZote*”: Henoch, Eduardo, Sebastián, Camilo, Antonio, Carlos, Ricardo, Claudio y Mauricio. Que en conjunto con “*La Escuela de Comediantes*” han sido fundamentales para alegrar cada día con una broma o “arcos de humor” desde el comienzo de la pandemia.

A mi amigo Kurt Pizarro, que por una casualidad de la vida conocí y se ha vuelto uno de mis más fundamentales amigos.

A mis compañeros del Centro de Estudiantes de Química (CEQ), del cual fui parte el año 2014.

Y en último lugar, a todos los profesores de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, que sin los cuales no sería el profesional en el cual me he convertido.

Índice de contenidos

RESUMEN.....	x
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.- HIPÓTESIS.....	11
3.- OBJETIVOS	12
3.1.- Objetivo general.....	12
3.2.- Objetivos específicos.....	12
4.- MATERIALES Y MÉTODOS	13
4.1.- Equipos y Materiales	13
4.1.1.- Reactivos y Estándares	13
4.1.2.- Equipos e Instrumentos.....	13
4.1.3.- Materiales	14
4.2.- Metodología.....	15
4.2.1.- Síntesis de montmorillonitas pilarizadas	15
4.2.2.- Caracterización de montmorillonitas pilarizadas.....	18
4.2.3.- Estudios de adsorción/desorción y cinéticos en arcillas modificadas.....	19
4.2.4.- Efecto de la matriz del suelo en la capacidad de adsorción de las arcillas	22
4.2.5.- Movilidad en columna de suelos	22
4.3.- Metodología analítica	24
4.4.- Análisis de datos.....	24
4.4.1.- Análisis de Varianza (ANOVA).....	24
4.4.2.- Cinética de adsorción.....	24
4.4.3.- Isotermas de adsorción	25
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
5.1.- Caracterización de montmorillonitas pilarizadas.....	27
5.2.- Estudios de adsorción/desorción y cinéticos en arcillas modificadas.....	32
5.3.- Efecto de la matriz del suelo en la capacidad de adsorción de las arcillas	54
5.4.- Movilidad de IMPH y TCP en columna de suelos	57
5.4.1.- Movilidad de IMPH.....	58
5.4.2.- Movilidad de TCP.....	61
6.- CONCLUSIÓN	64
7.- BIBLIOGRAFÍA	67
8.- ANEXO.....	75

Índice de Tablas

Tabla 1. Principales propiedades de los suelos.	15
Tabla 2. Síntesis de Inórgano-Órgano Montmorillonitas.....	18
Tabla 3. Diseño Döehlert de 4 factores.....	20
Tabla 4. Resultados de la medición BET.....	30
Tabla 5. Adsorción de IMPH en inórgano e inórgano-órgano arcilla (25 µgmL , 10 mg de arcilla y 2 h de agitación). Estudios preliminares.	32
Tabla 6. Adsorción de TCP en inórgano e inórgano-órgano arcilla (25 µgmL , 10 mg de arcilla y 2 h de agitación). Estudios preliminares.	33
Tabla 7. Resultados diseño Döehlert para IMPH.....	35
Tabla 8. Resultados diseño Döehlert para TCP.....	39
Tabla 9. Cantidad promedio adsorbida de IMPH en función del tiempo.....	41
Tabla 10. Parámetros cinéticos (Q_{max} , K_1 , y K_2) predichos por los modelos cinéticos de PFO y PSO para IMPH.	43
Tabla 11. Parámetros cinéticos (C , $K_{int 1}$ y $K_{int 2}$) predichos por el modelo IDM para IMPH.	43
Tabla 12. Cantidad promedio adsorbida de TCP en función del tiempo.	44
Tabla 13. Parámetros cinéticos (Q_{max} , K_1 , y K_2) predichos por los modelos cinéticos de PFO y PSO para TCP.....	45
Tabla 14. Parámetros cinéticos (C , $K_{int 1}$ y $K_{int 2}$) predichos por el modelo IDM para TCP..	46
Tabla 15. Parámetros de adsorción de acuerdo con los modelos de Freundlich y Langmuir para IMPH.....	48
Tabla 16. Parámetros de adsorción de acuerdo con el modelo de Dubinin-Radushkevitch para IMPH.	49
Tabla 17. Resultados de los ajustes a los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir para TCP y sus parámetros de adsorción (K_F , $1/n$, Q_{max} , K_L).	51
Tabla 18. Resultados del ajuste al modelo de adsorción de Dubinin-Radushkevitch para TCP y sus parámetros de adsorción (Q_{max} , K_{DR} , E).....	51
Tabla 19. Efecto de la matriz en la capacidad de adsorción de IMPH en suelos modificados mediante el uso de 20 mg de [Fe,Al]-Mt.	54
Tabla 20. Efecto de la matriz en la capacidad de adsorción de TCP en suelos modificados mediante el uso de 20 mg de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt.	56
Tabla 21. Resultados de movilidad de IMPH en suelo Rinconada.	58
Tabla 22. Resultados movilidad de IMPH en suelo Metrenco.....	60
Tabla 23. Resultados movilidad TCP en suelo Graneros.....	62
Tabla 24. Resultados movilidad TCP en suelo Rinconada.	63

Índice de Figuras

Figura 1. Procesos implicados en el destino medioambiental de los pesticidas	2
Figura 2. Venta de pesticidas año 2019. (a) Clorpirifós. (b) Diazinón.	4
Figura 3. Producto de degradación de Diazinón.	5
Figura 4. Producto de degradación de Clorpirifós.	5
Figura 5. Estructura de la montmorillonita	7
Figura 6. Principio de la pilarización	8
Figura 7. Proceso de modificación de una arcilla pilarizada por medio de la incorporación de un QAC	9
Figura 8. Estructura de las columnas con suelo enmendado.....	23
Figura 9. Potencial zeta a los diferentes pH para las arcillas seleccionadas.	27
Figura 10. Variación del pH en solución para las arcillas seleccionadas.....	28
Figura 11. Espectros FTIR de las diferentes arcillas.	29
Figura 12. Imágenes SEM a 1 μm de Mt-Na (Superior Izq.), [Fe,Al]-Mt (Superior Der.) y 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt (Inferior).....	31
Figura 13. Diagrama de Pareto para IMPH.	36
Figura 14. Superficie de respuesta de IMPH para concentración y cantidad de arcilla.....	36
Figura 15. Superficie de respuesta de IMPH para tiempo y concentración.	36
Figura 16. Superficie de respuesta de IMPH para tiempo y cantidad de arcilla.	37
Figura 17. Diagrama de Pareto para TCP.	38
Figura 18. Superficie de respuesta de TCP para concentración y cantidad de arcilla.	40
Figura 19. Superficie de respuesta de TCP para pH y tiempo.	40
Figura 20. Modelos de PFO (Superior Izq.), PSO (Superior Der.) e IDM (Inferior) para IMPH	42
Figura 21. Modelos de PFO (Superior Izq.), PSO (Superior Der.) e IDM (Inferior) para TCP	45
Figura 22. Isotermas de adsorción a 10, 25 y 40°C para IMPH. La línea sólida muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich	47
Figura 23. Isotermas de adsorción a 10, 25 y 40°C para TCP. La línea sólida muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich.....	50
Figura 24. Cantidad desorbida de IMPH mediante 3 ciclos de desorción.	52
Figura 25. Cantidad desorbida de TCP mediante 3 ciclos de desorción.....	53
Figura 26. Movilidad de Tritio en los diferentes suelos.	57
Figura 27. Movilidad de IMPH en suelo Rinconada con suelo enmendado y sin enmendar.	58
Figura 28. Movilidad de IMPH en suelo Metrenco con suelo enmendado y sin enmendar.	60
Figura 29. Movilidad de TCP en suelo Graneros con suelo enmendado y sin enmendar.....	61
Figura 30. Movilidad de TCP en suelo Rinconada con suelo enmendado y sin enmendar. .	62

RESUMEN

Los pesticidas y sus productos de degradación son uno de los mayores problemas de contaminación en la actualidad, por lo cual, se han desarrollado diversas formas de combatir la contaminación de aguas y en menor medida de los suelos. Entre éstas se encuentra el uso de arcillas modificadas mediante la incorporación de compuestos inorgánicos y/u orgánicos que favorecen su interacción con estos contaminantes. Es por ello, que esta investigación tiene por objetivo general evaluar el uso de montmorillonitas pilarizadas como materiales de retención efectivos en suelos agrícolas para 2-isopropil-6-metil-4-pirimidinol (IMPH) y 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), principales productos de degradación de los insecticidas organofosforados Diazinón y Clorpirifós, mediante estudios de adsorción/desorción. Los objetivos específicos son en primer lugar evaluar la capacidad de adsorción de montmorillonitas pilarizadas a partir de montmorillonita y agentes pilarizantes de [Fe,Al], Zr y Ti. En segundo lugar, describir el comportamiento de adsorción/desorción y cinético de TCP e IMPH en montmorillonitas pilarizadas. Por último, caracterizar la movilidad de IMPH y TCP a través de experimentos en columna de desplazamiento miscible a escala de laboratorio, en suelos de origen volcánico y no volcánico modificados por la adición de adsorbentes seleccionados.

Se comenzó sintetizando y caracterizando montmorillonitas pilarizadas mediante la inclusión de especies de [Fe,Al], Zr y Ti y de inorgano-organo montmorillonitas mediante la incorporación de Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) a las arcillas pilarizadas. Los adsorbentes se caracterizaron mediante: 1) determinación del punto de carga cero (PZC), en donde se observó la acidificación del medio por acción de las arcillas. 2) determinación del punto isoeléctrico (IEP), observándose una disminución de la carga superficial negativa característica de la montmorillonita debido a la modificación con los agentes pilarizantes y HDTMA. 3) espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), la cual permitió comprobar la modificación de la arcilla por la aparición de bandas características. 4) área superficial específica (BET), en donde se observó el aumento del área y la disminución del tamaño de los poros posterior al proceso de pilarización. 5) microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante la cual se comprobó el cambio estructural de los adsorbentes.

Entre todos los adsorbentes sintetizados, los estudios preliminares de adsorción indicaron que la montmorillonita pilarizada con Fe y Al ([Fe,Al]-Mt) fue la más efectiva en la

adsorción de IMPH con un valor de $13,3 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg arcilla}}$, mientras que la inorgano-órgano arcilla obtenida por la intercalación de HDTMA en una cantidad equivalente a 0,75 veces la capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita original (0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt) fue la más efectiva para la adsorción de TCP con un valor de $21,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg arcilla}}$. Con dichos adsorbentes se determinaron las condiciones óptimas para la adsorción de IMPH y TCP utilizando una matriz de análisis multivariado definiendo además el efecto individual e interacciones que intervienen en su adsorción (pH, concentración de adsorbato, tiempo de contacto y cantidad de arcilla).

Se realizaron cinéticas de adsorción a dos concentraciones (15 y $25 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$) y se interpretaron mediante tres modelos (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula). El mejor ajuste ($R^2 > 0,99$) se obtuvo para el modelo de pseudo-segundo orden para ambos compuestos, sin embargo, el modelo de difusión intrapartícula fue influyente en el proceso de adsorción. Luego, se establecieron isothermas de adsorción a tres temperaturas (10 , 25 y 40°C) y sus resultados se interpretaron mediante tres modelos (Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevitch) los cuales presentaron ajustes superiores a $0,94$ siendo el más alto para ambos compuestos en el modelo de Dubinin-Radushkevitch ($R^2 > 0,99$). Los valores de energía obtenidos por el modelo de Dubinin-Radushkevitch tanto para IMPH como para TCP fueron $\approx 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, lo cual indica que el proceso de adsorción ocurriría mediante un intercambio iónico. Por otra parte, el modelo de Freundlich para IMPH indicó una pronta saturación a 10°C mientras que para TCP fue a 40°C . Finalmente, el modelo de Langmuir permitió obtener la capacidad máxima de adsorción con valores de $20,0$ y $41,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$ para IMPH y TCP, respectivamente. La desorción se estudió a 25°C y a tres concentraciones iniciales (15 , 25 y $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$). Los porcentajes promedio obtenidos fueron $23,59\%$ para IMPH y $23,13\%$ para TCP al utilizar tres sucesivos pasos de desorción.

Los experimentos en suelos agrícolas se realizaron en primera instancia estudiando el efecto de la matriz del suelo en la capacidad de adsorción de las arcillas. Para IMPH se utilizaron los suelos Rinconada (Inceptisol, Región Metropolitana) y Metrenco (Ultisol, IX Región), mientras que para TCP se utilizaron los suelos Graneros (Molisol, VI Región) y Rinconada. Los suelos Rinconada y Metrenco presentaron para IMPH valores de K_d de $0,38$ y $0,36 \frac{\text{mL}}{\text{g de suelo}}$ respectivamente. Por otra parte, los suelos Graneros y Rinconada para TCP fueron

1,5 y $0,8 \frac{\text{mL}}{\text{g de suelo}}$. Por consiguiente, en el proceso global de adsorción en los suelos modificados en el caso de IMPH dependerá en estos suelos del efecto propio de la arcilla mientras que para TCP dependerá del suelo y de la arcilla. Los resultados del efecto de la matriz del suelo en la capacidad de adsorción propia de las arcillas indicaron que en [Fe,Al]-Mt disminuye su capacidad de adsorber IMPH, probablemente debido a la ocupación de los sitios disponibles de adsorción por especies liberadas desde los suelos, fenómeno que se presentó en menor medida en el suelo Metrenco. Esto no ocurrió para 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt con los suelos Rinconada y Graneros, lo cual indicó que es más específica en la adsorción de TCP. Se realizaron estudios de movilidad en columna de suelo donde se observó una reducción en la movilidad de IMPH cuando se utilizó [Fe,Al]-Mt en ambos suelos agrícolas. Por otra parte, la movilidad de TCP disminuyó muy considerablemente con una tendencia a la completa adsorción al utilizar la arcilla 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt en ambos suelos. Se concluyó que tanto la arcilla pilarizada como la inorgano-organo arcilla son materiales adecuados en la mitigación de la lixiviación de IMPH y TCP en suelos agrícolas.

Finalmente, esta tesis plantea las bases en relación con el uso de montmorillonitas pilarizadas e inorgano-organo arcillas en la mitigación de la lixiviación de IMPH y TCP en suelos. No obstante, también plantea desafíos para investigaciones futuras como aquellas que permitan dilucidar de mejor manera el tipo de interacción que se genera entre los adsorbentes y los adsorbatos, además de comprobar su efectividad como materiales utilizables en la mitigación de la lixiviación de IMPH y TCP en otros tipos de suelos utilizados para la agricultura.

ABSTRACT

Pesticides and their degradation products are one of the biggest pollution problems today, which is why various ways have been developed to combat water pollution and to a lesser extent soil. Among these is the use of modified clays by incorporating inorganic and/or organic compounds that favor their interaction with these contaminants. That is why this research has the general objective of evaluating the use of pillared montmorillonites as effective retention materials in agricultural soils for 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol (IMPH) and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP), main degradation products of the organophosphorus insecticides diazinon and chlorpyrifos, by adsorption/desorption studies. The specific objectives are first of all to evaluate the adsorption capacity of pillared montmorillonite from montmorillonite and pillaring agents of [Fe,Al], Zr and Ti. Second, describe the adsorption/desorption and kinetic behavior of TCP and IMPH on pillared montmorillonites. Finally, to characterize the mobility of IMPH and TCP through miscible displacement column experiments at laboratory scale, in soils of volcanic and non-volcanic origin modified by the addition of selected adsorbents.

Firstly, pillared montmorillonites by including [Fe,Al], Zr and Ti species and inorgano-organo montmorillonites by incorporating Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) into the pillared clays were synthesized. Secondly, the adsorbents were characterized by: 1) determination of the point of zero charge (PZC), where the acidification of the medium by action of the clays was observed. 2) determination of the isoelectric point (IEP), observing a decrease in the negative surface charge characteristic of montmorillonite due to the modification with pillaring agents and HDTMA. 3) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which allowed verifying the modification of the clay by the appearance of characteristic bands. 5) specific surface area (BET), where the increase in the area and the decrease in the size of the pores after the pillaring process were observed. 6) scanning electron microscopy (SEM) through which the structural change of the adsorbents was verified.

Among all synthesized adsorbents, preliminary adsorption studies indicated that Fe and Al pillared montmorillonite ([Fe,Al]-Mt) was the most effective in IMPH adsorption with a value of $13.3 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg clay}}$, while the inorgano-organo clay obtained by intercalation of HDTMA in an amount equivalent to 0.75 times the cation exchange capacity of the original

montmorillonite (0.75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt) was the most effective for TCP adsorption with a value of $21.5 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg clay}}$. With these adsorbents, the optimal conditions for the adsorption of IMPH and TCP were determined using a multivariate analysis matrix, also defining the individual effect and interactions that intervene in their adsorption (pH, adsorbate concentration, contact time and amount of clay).

Adsorption kinetics were performed at two concentrations (15 and $25 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$) and interpreted using three models (pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion). The best fit ($R^2 > 0.99$) was obtained for the pseudo-second order model for both compounds, however, the intraparticle diffusion model was influential in the adsorption process. Then, adsorption isotherms were established at three temperatures (10 , 25 and 40°C) and their results were interpreted through three models (Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevitch) which presented adjustments higher than 0.94 , the highest being for both compounds in the Dubinin-Radushkevitch model ($R^2 > 0.99$). The energy values obtained by the Dubinin-Radushkevitch model for both IMPH and TCP were $\approx 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, which indicates that the adsorption process would occur through ionic exchange. On the other hand, the Freundlich model for IMPH indicated early saturation at 10°C while for TCP it was at 40°C . Finally, the Langmuir model allowed obtaining the maximum adsorption capacity with values of 20.0 and $41.5 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$ for IMPH and TCP, respectively. The desorption was studied at 25°C and at three initial concentrations (15 , 25 and $50 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$). The average percentages obtained were 23.59% for IMPH and 23.13% for TCP when using three successive desorption steps.

The experiments in agricultural soils were carried out in the first instance, studying the effect of the soil matrix on the adsorption capacity of clays. For IMPH, Rinconada (Inceptisol, Metropolitan Region) and Metrenco (Ultisol, IX Region) soils were used, while for TCP Graneros (Molisol, VI Region) and Rinconada soils were used. Rinconada and Metrenco soils presented for IMPH K_d values of 0.38 and $0.36 \frac{\text{mL}}{\text{g soil}}$, respectively. On the other hand, Graneros and Rinconada soils for TCP were 1.5 and $0.8 \frac{\text{mL}}{\text{g soil}}$. Consequently, in the global adsorption process in modified soils, in the case of IMPH, it will depend on the effect of the clay itself, while for TCP it will depend on the soil and the clay. The results of the effect of the soil matrix on the adsorption capacity of the clays indicated that in [Fe,Al]-Mt its capacity to adsorb IMPH decreases, probably due to the occupation of the available adsorption sites by

released species from the soils, a phenomenon that occurred to a lesser extent in Metrenco soil. This did not occur for 0.75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt with Rinconada and Graneros soils, which indicated that it is more specific in TCP adsorption. Mobility studies were carried out in soil columns where a reduction in IMPH mobility was observed when [Fe,Al]-Mt was used in both agricultural soils. On the other hand, the mobility of TCP decreased very considerably with a tendency to complete adsorption when using the 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt clay in both soils. It was concluded that both pillared clay and inorgano-organo clay are suitable materials in the mitigation of IMPH and TCP leaching in agricultural soils.

Finally, this thesis sets out the bases in relation to the use of pillared montmorillonites and inorgano-organo clays in the mitigation of IMPH and TCP leaching in soils. However, it also poses challenges for future research, such as those that allow a better elucidation of the type of interaction that is generated between adsorbents and adsorbates, in addition to verifying their effectiveness as usable materials in the mitigation of IMPH and TCP leaching in other types of soils used for agriculture.

1.- INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas debido a los avances tecnológicos y al rápido crecimiento demográfico la agricultura se ha convertido en una de las actividades más importantes para la población mundial, permitiendo abastecer de alimentos e influyendo en la economía de los diferentes países. La agricultura representa un tercio del producto interno bruto (PIB) mundial (Flore de Preneuf, 2022) y a su vez corresponde al 3,6 % del PIB nacional (The World Bank, 2018); además en Chile representa el 13,2% de los empleos (CIA, 2018).

La protección de los cultivos es de vital importancia para evitar crisis económicas y/o alimentarias especialmente originadas en la acción de plagas y de ello deriva el uso de un número importante de compuestos químicos naturales y de síntesis para su control, éstos reciben el nombre de pesticidas o plaguicidas.

Se ha encontrado que 8.300.000 km² de los suelos tratados presentan más de un pesticida detectable, con Pendimetalina, Glifosato, Paraquat, Clorpirifós y Clorotalonil como los cinco más frecuentemente detectados. Globalmente, la mezcla de pesticidas en el suelo superficial de aproximadamente 1.880.000 km² exceden $1 \frac{\text{mg}}{\text{kg de suelo}}$ por más de 180 d en 1 año (Tang y Maggi, 2021). Se estima de manera global que anualmente 200.000 ton de pesticidas lixivian debajo de la zona de la raíz. Los principales focos de contaminación de suelos por pesticidas se localizan en Sudamérica y Asia, principalmente en Brasil, Argentina, Chile, China, Malasia y Japón (Tang y Maggi, 2021).

Los pesticidas poseen propiedades físicas y químicas de las cuales depende su movilidad en el medio ambiente y su nivel de toxicidad (Sarkar y col., 2020), y por consiguiente el destino medioambiental de los pesticidas puede distar mucho de las zonas en las cuales fueron aplicados. Entre las principales propiedades se encuentran la volatilidad, solubilidad en agua, persistencia y posibilidades de ser adsorbidos en los suelos. La volatilidad corresponde a la capacidad para pasar desde una fase sólida o líquida a la fase gaseosa, lo que puede asociarse con su comportamiento en suelos y aguas y se describe a través del coeficiente de Henry. Por otra parte, aquellos pesticidas que son altamente solubles en agua pueden ser transportados desde el sitio de aplicación, por escorrentías hacia aguas superficiales o lixiviar

hacia aguas subterráneas por la acción de lluvias o riegos. Este último es el principal responsable de la contaminación de los recursos hídricos limpios imprescindibles para el consumo humano. La persistencia se define como la capacidad de mantener sus características físicas, químicas y funcionales en el medio en el cual es transportado o distribuido, durante un período limitado después de su emisión. Si la vida media y persistencia de un pesticida es mayor a la frecuencia con la que se aplica, tiende a acumularse tanto en los suelos como en la biota. La adsorción se puede definir como la acumulación de un compuesto en una interfase entre una superficie sólida y una solución (Sparks y col., 2003) y se considera como el factor más importante en la atenuación del movimiento de los pesticidas a través del suelo (Sarkar y col., 2020). Estos procesos se ilustran en la figura 1.

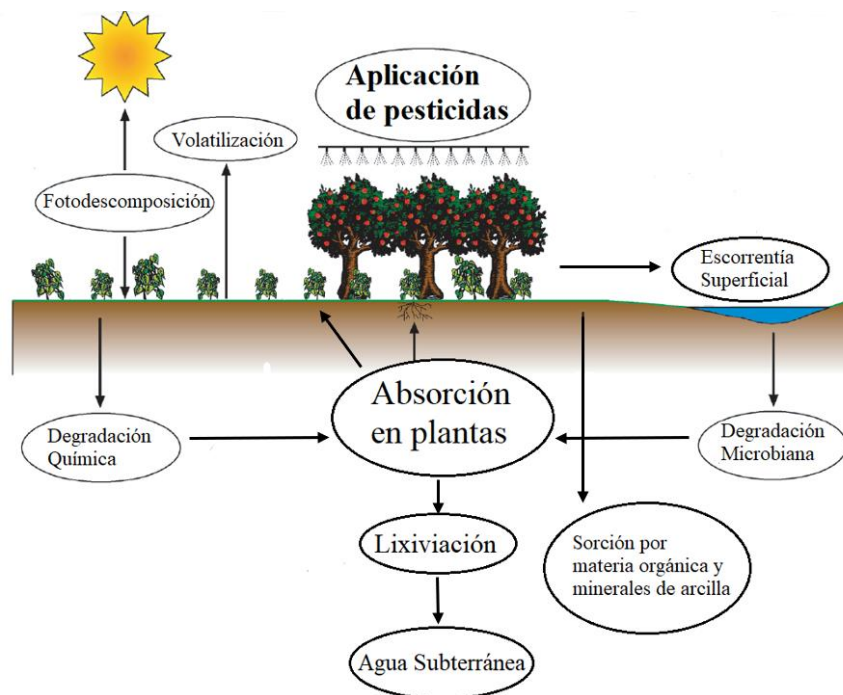


Figura 1. Procesos implicados en el destino medioambiental de los pesticidas (adaptado de Sarmah y col., 2004).

En el suelo, diversos factores como el contenido de materia orgánica, naturaleza y contenido de arcilla, minerales del suelo, pH y temperatura del suelo juegan un rol crítico en controlar el comportamiento de los pesticidas y de sus productos de degradación (Sarkar y col., 2020).

La mayoría de los pesticidas se degradan como resultado de reacciones químicas y microbiológicas en el suelo o agua (INECC, 2007). No obstante, factores como el uso intensivo, elevada vida media, y malas prácticas agrícolas han provocado que los suelos

agrícolas se encuentren contaminados con residuos de pesticidas. Estos residuos incluyen el propio principio activo y sus productos de degradación, los que además de contaminar el suelo tienen mayores posibilidades por sus propiedades físicas y químicas de percolar por efecto de las lluvias y alcanzar las napas subterráneas (Mahler y col., 2021). Este fenómeno es dependiente fundamentalmente, de la capacidad de adsorción de cada suelo. Una significativa parte de los pesticidas aplicados o de sus productos de degradación puede permanecer en el suelo como un residuo persistente.

La degradación bajo condiciones ambientales de los insecticidas organofosforados Diazinón y Clorpirifós en sus principales productos de degradación 2-isopropil-6-metil-4-pirimidinol y 3,5,6-tricloro-2-piridinol, puede ocurrir por mecanismos bióticos o abióticos. La degradación biótica ocurre mediante una hidrólisis enzimática llevada a cabo por la enzima fosfatasa; por otra parte, la degradación abiótica puede ocurrir tanto por hidrólisis como por oxidación seguida de una posterior hidrólisis. En la hidrólisis los estudios han determinado que ésta es dependiente tanto del pH como de la temperatura, ocurriendo bajo condiciones ácidas para Diazinón y en condiciones básicas para Clorpirifós (Roberts y Huston; 2007). La oxidación ocurre mediante el reemplazo del azufre del grupo tiofosforilo presente en el compuesto organofosforado por un átomo de oxígeno, generando como producto Diazinón Oxon y Clorpirifós Oxon; los oxones son las formas biológicamente activas de estos insecticidas y los encargados de inhibir la acetilcolinesterasa (acción tóxica). A su vez son fácilmente hidrolizables por lo que posterior a la oxidación ocurre la hidrólisis generando los respectivos productos de degradación para ambos compuestos (Roberts y Huston; 2007).

Tanto Clorpirifós como Diazinón son insecticidas ampliamente usados a nivel mundial provocando una acumulación de sus principales productos de degradación. Clorpirifós presenta dosis de aplicación que varían entre $0,048 - 2,4 \frac{\text{kg}}{\text{ha}}$ y cuya frecuencia de aplicación varía entre 7 y 45 d (SAG, 2022), mientras que para Diazinón las dosis de aplicación se encuentran entre $1,0 - 1,2 \frac{\text{kg}}{\text{ha}}$ y su frecuencia de aplicación varía entre 15 y 60 d (Anasac, 2022). El Proyecto Nacional de Evaluación de la Calidad del Agua del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS-NWQA) estimó un uso nacional en el año 2019 de aproximadamente 180 y 45 ton para Clorpirifós y Diazinón, respectivamente. Sin embargo, con un muy sostenido descenso a lo largo de los últimos años, debido a las restricciones y normativas gubernamentales. En Chile según la última estadística oficial del Servicio Agrícola Ganadero (SAG) ocuparon el segundo y séptimo lugar de ventas de insecticidas al año 2019. Clorpirifós

en dicho año alcanzó una cifra de aproximadamente 600 ton mientras que Diazinón alcanzó una cifra de más de 230 ton. El mayor uso de Clorpirifós se concentró en las regiones de O'Higgins, Metropolitana y Maule con un 66% del total (figura 2-a), mientras que para Diazinón fueron las regiones del Maule, O'Higgins y Valparaíso con un 75% (figura 2-b) (SAG, 2019).

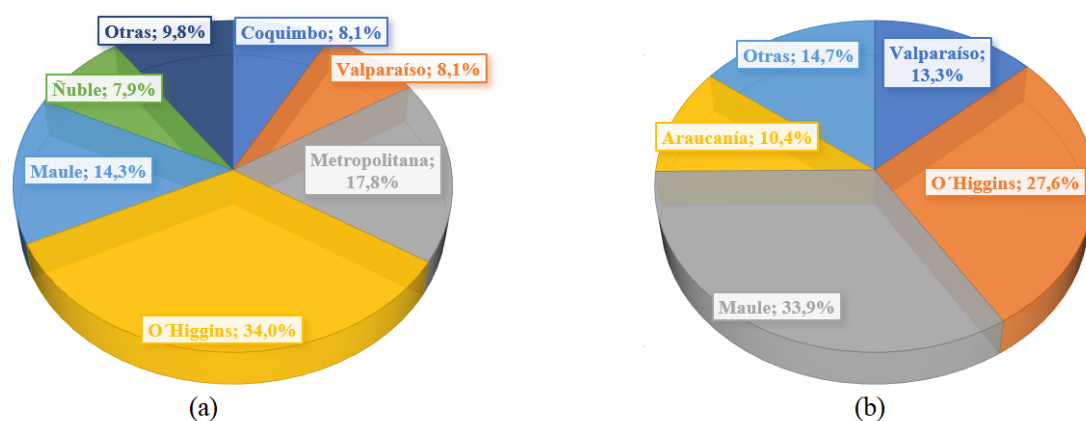


Figura 2. Venta de pesticidas año 2019. (a) Clorpirifós. (b) Diazinón.

Los principales productos de degradación de Diazinón (figura 3) y Clorpirifós (figura 4) son 2-isopropil-6-metil-4-pirimidinol (IMPH) y 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), respectivamente. IMPH es un compuesto orgánico heterocíclico perteneciente a la familia de las pirimidinas y existe escasa o nula información respecto de sus valores de K_{ow} , pK_a , solubilidad, y vida media. TCP en cambio es un heterociclo de la familia de las piridinas, es un ácido débil, con un valor de $pK_a = 4,55$, $\text{Log } K_{ow} = 3,10$, su solubilidad en agua es $49,1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ y su vida media varía entre 65-360 d (Baskaran y col., 2003; Shemer y col., 2005). La adsorción de ambos compuestos y sus moléculas parentales han sido estudiadas en suelos volcánicos (orden Andisol y Ultisol) y no volcánicos (orden Molisol) de Chile, abundantes en el centro y sur del país. Como resultado de estas investigaciones se obtuvo que IMPH es un compuesto que fácilmente puede lixiviar en los suelos debido a su baja o nula adsorción; por otra parte, la adsorción de TCP fue dependiente del pH. En suelos con pH 7,5 no se adsorbió debido a que se presenta en la forma aniónica y la especie interactúa con la carga neta negativa permanente del suelo, produciéndose la repulsión. Este comportamiento se revierte siendo adsorbido en suelos de pH ácido, con un alto contenido de materia orgánica y óxidos de Al y Fe amorfos (Báez y col., 2015).

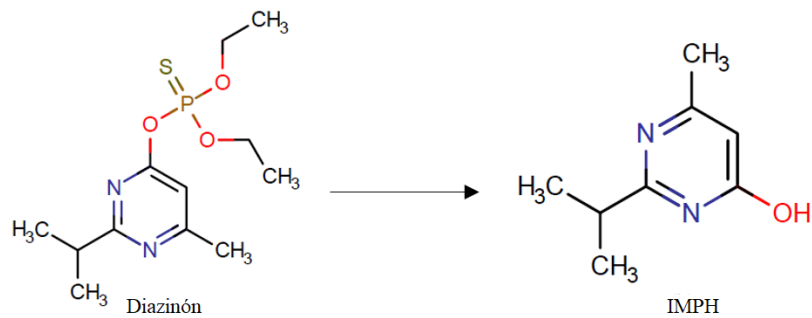


Figura 3. Producto de degradación de Diazinón.

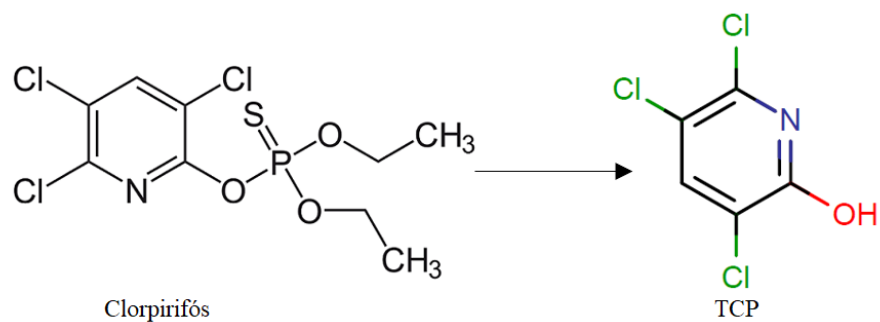


Figura 4. Producto de degradación de Clorpirifós.

Los recursos hídricos contaminados deben ser purificados antes de que generen un problema en los ecosistemas o sean consumidos por la población, ya que los residuos de cada principio activo y sus productos de transformación a través de la exposición crónica de los organismos pueden tener efectos neurotóxicos, genotóxicos, cancerígenos o disruptores endocrinos (NIPC, 2012). La regulación europea establece que las aguas para consumo humano no pueden presentar más de $0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ para un pesticida individual y no más de $0,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$ en la suma de diferentes pesticidas (EC, 1998). En base a lo anterior, se han realizado investigaciones con el fin de clasificar a los pesticidas en base a su toxicidad, para ello se estudiaron 146 pesticidas y se logró establecer que Clorpirifós se encuentra en la posición 5 de lo más tóxicos, mientras que Diazinón se encuentra en la posición 28 (Melin y col., 2020).

Los métodos de remediación de suelos y aguas contaminadas con pesticidas son diversos y entre los más utilizados se encuentran: inmovilización, fitorremediación, volatilización, lavado, tratamiento térmico, entre otros. En las últimas décadas se han desarrollado diferentes técnicas para eliminar los residuos de pesticidas desde aguas y entre

éstas se encuentran aquellas basadas en la utilización de arcillas modificadas que permitan la adsorción de estos contaminantes.

Una de las arcillas más utilizadas es la montmorillonita; ésta es miembro del grupo de las esmectitas y su estructura cristalina corresponde a la de una arcilla 2:1. Esto significa que tiene dos láminas tetraédricas de sílica y una capa octaédrica intercalada de alúmina (figura 5). Este mineral presenta una carga negativa permanente debido a la sustitución isomórfica en la que los centros de Si^{+4} son intercambiados por Al^{+3} en las capas tetraédricas, y el centro de Al^{+3} es intercambiado por Fe^{+2} , Mg^{+2} o Mn^{+2} en la capa octaédrica. En el espacio interlaminar o intercapa estas cargas negativas se neutralizan por cationes tales como Na^+ , H^+ , K^+ o Ca^{+2} presentando de esta manera un fuerte carácter hidrofílico. Además, la montmorillonita tiene una carga superficial negativa presente en los grupos hidroxilos expuestos lo que permite atraer cationes. Por otra parte, también se genera la posibilidad de retener éstos en el espacio interlaminar por intercambio iónico. Así, es posible modificarla con cationes orgánicos como es el caso de los derivados de amonio cuaternario (QAC) mediante una reacción de intercambio catiónico entre el catión mayoritario; comúnmente se trabaja con montmorillonita sódica (Mt-Na) y dichos cationes. Como resultado se genera una arcilla con un carácter lipofílico dependiente del largo de la cadena hidrocarbonada del catión orgánico. Lo anterior permite la adsorción de diferentes moléculas orgánicas a través de interacciones con la cadena hidrocarbonada del QAC. Esta arcilla modificada con un QAC se conoce como órgano-montmorillonita (Flores y col., 2017; Awad y col., 2019). La interacción que se da entre las diferentes arcillas modificadas y los diferentes contaminantes orgánicos pueden ser de tipo físico o químico. Dentro de estos diferentes tipos de interacciones se encuentran los puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, fuerzas de Van der Waals y/o interacciones del tipo electrostática (Sarkar y col., 2020). Este tipo de arcillas han sido estudiadas previamente para la retención de TCP e IMPH (trabajo no publicado, Báez y col.) encontrándose para el primero condiciones óptimas en cuanto a pH, cantidad de adsorbente, temperatura, tiempo de equilibrio entre otras, con una capacidad adsorbente $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg arcilla}}$. Respecto a IMPH, éste no fue retenido, independientemente de las condiciones utilizadas. Este último caso indica la necesidad de encontrar materiales adsorbentes que permitan la interacción de este compuesto para su efectiva retención. Por otra parte, superar las capacidades de adsorción en el caso de TCP permitiría la aplicación de una reducida cantidad de compuesto al suelo para mejorar su capacidad de retención.

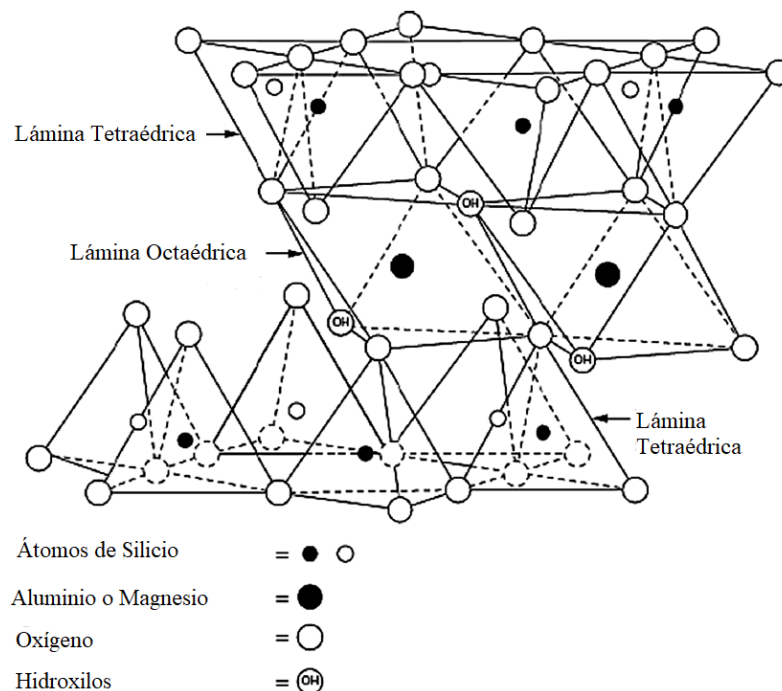


Figura 5. Estructura de la montmorillonita (adaptado de [Awad y col., 2019](#)).

La búsqueda de nuevos materiales con mejores capacidades de adsorción ha llevado a desarrollar otros tipos de arcillas conocidas como arcillas pilarizadas. Éstas se basan en el uso de un catión voluminoso (catión de Keggin) como agente pilarizante para lograr la formación de pilares estables en la intercapa de una arcilla anfitrión mediante un proceso conocido como pilarización. Este es el proceso usado comúnmente para transformar un compuesto inorgánico cristalino en capas, en un material micro y mesoporoso. Las arcillas pilarizadas resultantes tienen un incremento en la distancia interlaminar, un incremento en el volumen total de los poros, especialmente en el rango de los microporos, y son accesibles para un determinado intervalo de tamaño de partícula, es decir, tienen propiedades de tamiz molecular ([Barakan y Aghazadeh, 2021](#)).

Para sintetizar este tipo de arcillas se deben realizar dos procesos independientemente del agente pilarizante que se utilice ya que son transversales para todas las arcillas pilarizadas. En el primer paso conocido como proceso de intercalación se realiza una reacción de intercambio catiónico entre el catión ubicado en la intercapa de la arcilla y un compuesto catiónico voluminoso, el que actúa como un soporte para mantener abierto el espacio interlaminar ([figura 6](#)). Para llevar a cabo la pilarización el material se calcina para que la interacción entre los cationes del espacio interlaminar y las láminas de la arcilla cambie de

iónico a covalente lo cual lleva a la estabilización de la red porosa, convirtiendo los pilares de hidróxidos en óxidos estables (Bouras y col., 2007; Baloyi y col., 2018; Vicente y col., 2013).

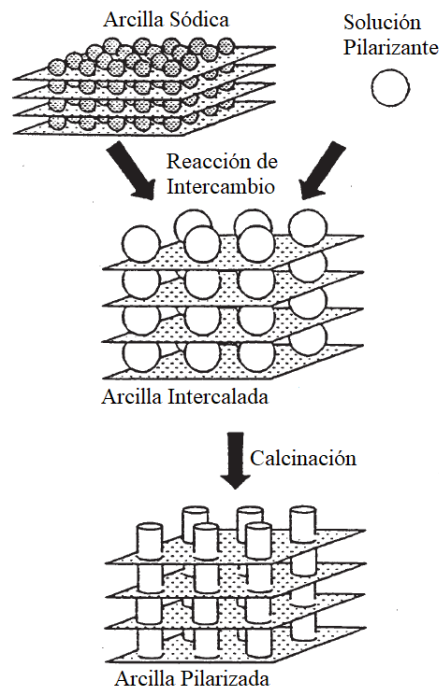


Figura 6. Principio de la pilarización (adaptado de Cool y col., 1998).

En los últimos años se han desarrollado nuevos tipos de adsorbentes, los que poseen los beneficios tanto de las arcillas pilarizadas como de las órgano-arcillas. Estos se conocen como inórgano-órgano arcillas y se basan en la incorporación de un QAC en una arcilla pilarizada (figura 7). Este tipo de adsorbente presenta características tanto hidrofóbicas como hidrofílicas, lo cual permite generar interacciones con contaminantes polares y apolares y ha sido utilizado para la retención de diversos contaminantes de origen orgánico como inorgánico en aguas contaminadas (Najafi y col., 2021; Zhu y col., 2016; Bouras y col., 2007; Li y Wu, 2010; Zaghouane-Boudiaf y Boutahala, 2011; Lee y Tiwari, 2012).

Como se mencionó anteriormente, TCP e IMPH son compuestos heterocíclicos nitrogenados ambos con una relativa baja solubilidad en agua, sin embargo, tienen un menor carácter lipofílico comparado con los compuestos parentales. El valor de pKa es de 4,55 para TCP y de 9,64 para IMPH (modelado). El pH de los suelos (volcánicos y aluviales) varía normalmente entre 5-7 por lo que en este intervalo TCP se encontrará en mayor proporción en su forma aniónica e IMPH en forma neutra. El modelamiento de las propiedades estructurales de ambos productos de degradación indica que TCP presenta 2 grupos aceptores de enlaces de

hidrógeno (nitrógeno heterocíclico e hidroxilo) e IMPH presenta 3 grupos aceptores de enlaces de hidrógeno (2 nitrógenos heterocíclicos e hidroxilo).

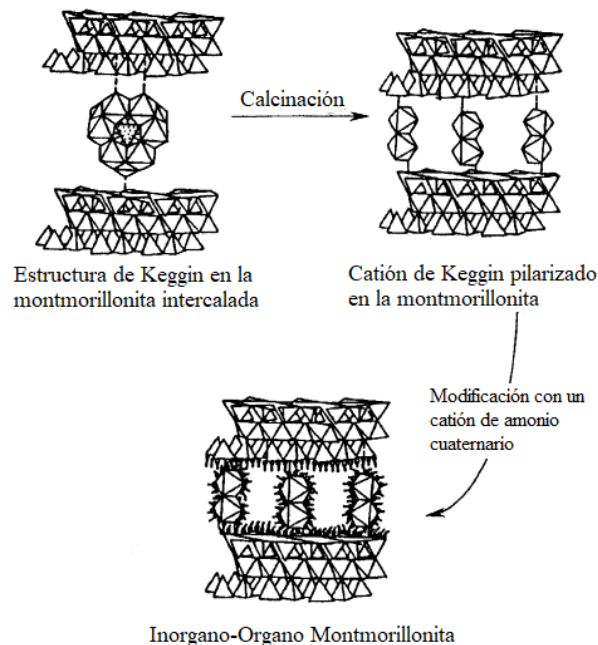


Figura 7. Proceso de modificación de una arcilla pilarizada por medio de la incorporación de un QAC (adaptado de Wu y col., 2001).

Las características de las arcillas pilarizadas dependen de la arcilla anfitriona, del agente pilarizante y de las condiciones de la pilarización (Harsha y col., 2019).

Estas presentan propiedades estructurales que favorecen su capacidad para adsorber contaminantes en comparación con una arcilla sin modificar, entre las principales se encuentran su gran área superficial, gran cantidad de poros (micro- y mesoporos), sitios ácidos (Lewis y Brønsted), estabilidad térmica, entre otras.

Entre las técnicas de caracterización más utilizadas se encuentra la determinación del punto de carga cero (PZC), determinación del punto isoeléctrico (IEP), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), medición del área superficial específica (BET) y microscopía electrónica de barrido (SEM) (He y col., 2014; Awad y col., 2019; Flores y col., 2020).

El objetivo principal de esta tesis fue evaluar diferentes arcillas pilarizadas, basadas en el uso de diferentes cationes, como materiales de retención efectivos en suelos agrícolas para IMPH y TCP. Para ello se realizaron estudios preliminares sobre la capacidad de adsorción en cuatro arcillas pilarizadas y tres inorgano-órgano arcillas. A partir de los resultados se seleccionaron las dos más adecuadas para conocer el efecto de diferentes variables en la capacidad de adsorción. Posteriormente, se hicieron los estudios de cinética y equilibrios de adsorción/desorción. Finalmente, previo establecimiento del efecto de la matriz en la capacidad de adsorción de las arcillas en diferentes tipos de suelos, se realizaron estudios de movilidad de los compuestos con el fin de establecer la viabilidad del uso de las arcillas en la mitigación de la lixiviación de dichos productos de degradación,

2.- HIPÓTESIS

1. Los materiales adsorbentes con mayor capacidad de adsorción permitirán mitigar o evitar la contaminación de aguas subterráneas debida al transporte vertical de IMPH y TCP en suelos agrícolas. Su uso como enmendantes producirán una disminución de los máximos de concentración de ambos productos de degradación y un aumento del factor de retardo en la elución desde columnas de suelo.

2. La adsorción de IMPH y TCP se deberá a la generación de interacciones entre los pilares de la arcilla y los grupos aceptores/dadores de enlaces de hidrógeno de los nitrógenos heterocíclicos y los grupos hidroxilos presentes en ambos compuestos.

3.- OBJETIVOS

3.1.- Objetivo general

Evaluar el uso de montmorillonita pilarizada como materiales de retención efectivos, en suelos agrícolas para los productos de degradación IMPH y TCP de los insecticidas organofosforados Diazinón y Clorpirifós, mediante estudios de adsorción/desorción.

3.2.- Objetivos específicos

1. Evaluar la capacidad de adsorción de montmorillonita pilarizada a partir de los agentes pilarizantes de [Fe,Al], Zr y Ti.

2. Describir el comportamiento de adsorción/desorción y cinético de TCP e IMPH, en los materiales seleccionados de acuerdo con las propiedades determinadas en el objetivo específico anterior.

3. Caracterizar la movilidad de IMPH y TCP a través de experimentos en columna de desplazamiento miscible a escala de laboratorio, en suelos de origen volcánico y no volcánico modificados por la adición de adsorbentes seleccionados en función de los resultados obtenidos a través de los objetivos específicos anteriores.

4.- MATERIALES Y MÉTODOS

4.1.- Equipos y Materiales

4.1.1.- Reactivos y Estándares

- Cloruro de sodio: NaCl, calidad p.a, Merck.
- Cloruro de aluminio (III) hexahidratado: $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, pureza 99%, Sigma-Aldrich.
- Nitrate de hierro (III): $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, calidad p.a, Merck.
- Cloruro de zirconio: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, calidad p.a, Merck.
- Cloruro de titanio: TiCl_4 , Sigma-Aldrich.
- Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), pureza 99%, Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de sodio: NaOH, pellets calidad p.a, Merck.
- Ácido clorhídrico fumante 37%: HCl, Merck.
- Glicerol 99,5%, Merck.
- Etanol absoluto 99%, Merck.
- Nitrate de plata AgNO_3 , calidad p.a, Merck.
- Acetonitrilo grado HPLC, Merck.
- Nitrógeno Extra puro 99,995%, Linde.
- Helio Extra puro 99,995%, Linde.
- Agua ultrapura (Milli-Q), 18,2 M Ω cm.
- 2-Isopropil-6-metil-4-pirimidinol (IMPH) 99%, Sigma-Aldrich.
- 3,5,6-Tricloro-2-piridinol (TCP), Sigma-Aldrich.
- Coctel de centelleo (Ecoscint), Fermelo.
- Agua, [^3H], 1 mCi (37 MBq) Radiochemicals, Perkin Elmer.

4.1.2.- Equipos e Instrumentos

- Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC), equipado con una bomba cuaternaria (modelo 600), un muestreador automático (modelo 717) y un detector de arreglo de diodos (modelo 996), todos de marca Waters.

- Columna C₁₈ (tamaño de partícula de 5 µm, 150 mm x 4,6 mm de diámetro interno), Ascentis® Express, Sigma-Aldrich.
- Pre-columna C₁₈ 90 Å (tamaño de partícula de 5 µm, 5 mm x 4,6 mm de diámetro interno), Ascentis® Express, Merck.
- Medidor de Potencial Zeta Zetasizer Nano ZS, equipado con MPT-2 Multi Purpose Titrator para medición de pH, Malvern Panalytical.
- Medidor de pH, serie 1100 Oaklon.
- Balanza analítica semi-micro modelo 40 SM-200 A, Precisa.
- Balanza de precisión modelo 4000c, Precisa.
- Centrifuga Digicen 21 R, Orto Alresa.
- Centrifuga z216MK, Hermle.
- Agitador magnético MR 3000, Heidolph.
- Agitador orbital SK-O180-Pro, Scilogex.
- Agitador rotatorio REAX 2, Heidolph.
- Incubadora LBI-250 M, Lab tech.
- Estufa WTB Binder, serie ED/FED 400.
- Colector de fracciones equipado con bomba peristáltica, Lambda Omnicoll.
- Contador de centelleo líquido, Tri-Carb 1600 TR Liquid Scintillation Analyzer, Packard.
- Equipo purificador de agua ultrapura Sinergy®, Merck.

4.1.3.- Materiales

Arcilla

La arcilla utilizada corresponde a una montmorillonita de Wyoming, Society's Source Clays Repository, Clays Mineral Society. University of Missouri-Columbia, USA.

Suelos

Para los estudios de movilidad se utilizaron tres suelos de uso agrícola, uno de origen volcánico del orden Ultisol (Metrenco) y dos no volcánicos de los órdenes Molisol (Graneros) e Inceptisol (Rinconada) (tabla 1).

Tabla 1. Principales propiedades de los suelos.

Suelo	Orden	CO (%)	CIC	pH	Textura
Metrenco	Ultisol	1,5	35,5	5,6	Franco Limoso
Graneros	Molisol	1,2	23,2	6,8	Franco Grueso
Rinconada	Inceptisol	1,7	14,4	5,6	Franco Arenosa

4.2.- Metodología

4.2.1.- Síntesis de montmorillonitas pilarizadas

Homoionización de Mt

Se trataron 100 g de montmorillonita con 500 mL de solución de NaCl 1 M y se dejó agitando durante 15 h. Una vez terminado el tiempo de agitación se centrifugó por 15 min a 2000 rpm y se separó el sobrenadante del sólido. Sobre la montmorillonita separada se agregó nuevamente 500 mL de NaCl 1 M, se resuspendió el sólido y se dejó agitando por 2 h. Luego, se centrifugó por 20 min a 2000 rpm con el fin de separar el sobrenadante del sólido. Este proceso se repitió dos veces. Una vez terminada la saturación, se separó el sobrenadante de la arcilla observándose 2 fracciones, la superior correspondiente al menor tamaño de partículas y de color claro, principalmente montmorillonita, y la inferior de color negro formada por montmorillonita e impurezas; esta última se descartó. La fracción superior se suspendió con agua Milli-Q y se centrifugó a 3000 rpm por 30 min. Este proceso se repitió una vez. Finalmente, se realizaron 9 lavados del material con agua Milli-Q hasta eliminar el exceso de Cl⁻ verificando con gotas de AgNO₃ 0,5 M en cada sobrenadante y centrifugando en cada ocasión a 9000 rpm por 1 h. La ausencia de Cl⁻ en el resto de las síntesis fue siempre comprobada de igual forma. La arcilla obtenida se dejó secando en una estufa a 50°C por 3 d, se molió en un mortero y se tamizó a un tamaño de 45 µm.

[Fe,Al]-Mt

Se prepararon soluciones 1 M de Fe(NO₃)₃*9 H₂O y AlCl₃*6 H₂O (250 mL de agua Milli-Q) y ambas soluciones se juntaron en un vaso precipitado. Por otra parte, se preparó una solución de NaOH (0,4 M, 500 mL) y se adicionó mediante goteo a la mezcla de Fe-Al con el fin de obtener una relación $\frac{Al}{OH}=2$, bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo una solución pilarizante de color café oscuro y se dejó envejeciendo durante 6 d. Transcurrido el periodo de

envejecimiento, se preparó una suspensión de montmorillonita sódica al 4% m/m (12,5 g de arcilla en 312,5 mL), y sobre ésta se agregaron 938 mL de la solución pilarizante, bajo atmósfera de nitrógeno, obteniendo una suspensión al 1% m/m . La suspensión final presentó un color café-anaranjado y se agitó durante 24 h. Posteriormente, se procedió a lavar la arcilla con el fin de eliminar cloruros, suspendiéndola con 45 mL de agua Milli-Q. En cada ciclo de lavado se centrifugó a 9000 rpm durante 50 min a 15°C, para separar la arcilla del sobrenadante repitiendo los lavados (40 en total) hasta su completa remoción. Una vez lavada la arcilla, se secó en estufa por 3 d a 50°C. Finalmente, la arcilla se calcinó en una mufla a 300°C durante 3 h obteniendo 15 g de [Fe,Al]-Mt (Marco-Brown y col., 2017).

Zr-Mt

Se preparó una suspensión de arcilla en agua destilada al 1% m/v (2 g de arcilla en 200 mL). Mediante el uso de una bomba peristáltica se agregó una solución de $ZrOCl_2$ (0,1 M, 50 mL) a la suspensión, bajo agitación continua durante 2 h a 40°C. Posteriormente, se procedió a lavar la arcilla con el fin de eliminar los iones cloruros, para ello ésta se resuspendió con 40 mL de agua Milli-Q y se centrifugó a 9000 rpm durante 1 h a 15°C. Se realizaron 4 ciclos de lavado hasta la total remoción. A continuación, la arcilla se secó durante 18 h a 100°C. La calcinación se realizó a 350°C durante 2 h obteniéndose 1,68 g de Zr-Mt (Manisha y col., 2020).

Ti-Mt

Se preparó una solución de $TiCl_4$ (10 mL) con Etanol absoluto (20 mL) bajo campana. De esta solución se tomaron 18 mL los que se agregaron mediante goteo a una solución de Glicerol (30 mL) y agua destilada (30 mL) con agitación constante. Una vez terminada la adición se mantuvo la agitación durante 1 h. Pasado este tiempo esta solución pilarizante se agregó mediante goteo a una suspensión de arcilla (3 g en 300 mL) y se agitó durante 3 h. Terminado el tiempo de agitación se dejó envejeciendo la suspensión durante 1 noche protegida de la luz. Finalmente, se lavó la arcilla (7 ciclos) hasta eliminar los iones Cl^- . Para ello cada vez se resuspendió con 30 mL de agua Milli-Q y se centrifugó a 9000 rpm durante 45 min a 15°C. Posterior a ello la arcilla se dejó secando a 35°C durante 1 d. La calcinación se realizó a 500°C durante 3 h obteniéndose 2,46 g de Ti-Mt (Chauhan y col., 2020).

[Ti,Zr]-Mt

Se mezclaron 9 mL de TiCl_4 (0,082 mol) con 2,5 mL de HCl 6 M. Se agregó agua destilada de manera lenta y bajo agitación hasta alcanzar un volumen de 100 mL (0,8 M). Se obtuvo una solución clara de Ti la cual fue envejecida por 3 h a temperatura ambiente, esta corresponde a la solución pilarizante de Ti. Por otra parte, se prepararon 100 mL de una solución acuosa 0,2 M de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ la que se dejó envejeciendo durante 1 h a temperatura ambiente y se utilizó como el agente pilarizante de Zr. Se mezclaron ambas soluciones mediante la adición por goteo de la solución de Ti sobre la de Zr, hasta obtener una relación 1:1 M de Ti y Zr (24 mL de la solución de Ti sobre los 100 mL de la solución de Zr). Se dejó envejeciendo la solución mixta durante 1 h. Dicha solución se agregó mediante goteo y a 40°C sobre una suspensión de arcilla $1\% \text{ m/v}$ (2 g en 200 mL) a la misma temperatura, la cantidad agregada corresponde a 5 mmol de Ti^{+4} y 5 mmol de Zr^{+4} por gramo de Mt-Na (64 mL de la solución pilarizante mixta). La mezcla fue envejecida por 1 h a 40°C . El precipitado resultante fue lavado con agua Milli-Q hasta que quedó libre de Cl^- . Finalmente, se calcinó a 400°C por 3 h obteniéndose 2,03 g de [Ti,Zr]-Mt (Bahranowski y col., 2015).

Síntesis de Inorgano-Órgano Montmorillonitas

El procedimiento de síntesis fue común para tres de las arcillas pilarizadas (seleccionadas según su capacidad de adsorción de los compuestos de interés), modificándose éstas mediante la reacción con Bromuro de Hexadeciltrimetil Amonio (HDTMA) en solución en cantidad equivalente a 0,75 veces la capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita. Para ello se pesaron 0,20883 g de HDTMA por cada gramo de montmorillonita pilarizada, se solubilizó y se llevó a un matraz de aforo de 50 mL. Luego, se agitó la arcilla con la solución de HDTMA por 24 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se centrifugó por 1 h a 9000 rpm. Se lavó con agua Milli-Q con el fin de eliminar el HDTMA que quedó en la superficie y se dejó secando por 48 h a 60°C . Finalmente, se molió con ayuda de un mortero. En la [tabla 2](#) se encuentran las cantidades de arcilla y HDTMA utilizadas, como también el rendimiento obtenido en cada síntesis.

Tabla 2. Síntesis de Inorgano-Órgano Montmorillonitas.

Adsorbente	Arcilla [g]	HDTMA [g]	Arcilla Obtenida [g]
0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt	2	0,41766	0,96
0,75-HDTMA-Zr-Mt	0,95	0,1984	0,81
0,75-HDTMA-Ti-Mt	1	0,20883	1,01

4.2.2.- Caracterización de montmorillonitas pilarizadas

Determinación del Punto Isoeléctrico (IEP)

Se calibró el medidor de pH del equipo y se añadieron 10 mg de arcilla y 40 mL de agua en un vaso precipitado de 50 mL. El potencial zeta se midió en un rango de pH 2-10. Se estableció cada pH mediante la adición de alícuotas de HCl y NaOH (0,1; 0,01 y 0,001 M). Una vez establecido el pH deseado se midió el potencial zeta, para ello se agitó con el fin de que la arcilla quedara en suspensión y, mediante una jeringa de 10 mL se tomó 1 mL el que se agregó a la cápsula del equipo Zetasizer y se midió. Terminada la medición se recuperó el mL agregado utilizando la misma jeringa y se volvió a depositar en el vaso precipitado para establecer un nuevo pH, este procedimiento se repitió hasta abarcar todos los pH deseados.

Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)

La determinación del punto de carga cero se realizó mediante la medición de la variación del pH de la solución antes y después de la adición de éstas. Para ello se agregó en tubos esmerilados de vidrio 10 mg de arcilla y 10 mL de agua a un pH establecido (pH 2 a 9). Luego se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Finalmente, se sacaron los tubos y se midió el pH final en solución.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un equipo con Transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet IS5, con el accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR) i5 integrado, en el rango de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} . Los espectros fueron recolectados usando el software OMNIC. El análisis fue llevado a cabo por el Departamento de Química Inorgánica y Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Medición del área superficial específica (BET)

Se utilizó un equipo 3Flex de Micrometrics. El gas adsorbido fue N₂ y la temperatura de trabajo fue 77,039 K. El análisis fue llevado a cabo por el Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La medición se realizó en un equipo INSPECT-F50 con un detector Ultradry Pathfinder Alpine 129 eV, ambos marca Thermo Fisher Scientific (FEI, Holanda). Las muestras no conductoras se recubrieron con una película de oro de 10 nm mediante un equipo Sputter Coater modelo 108 acoplado a un Thickness Controller modelo MTM-20, ambos marca Cressington TED PELLA. El análisis se llevó a cabo por la Unidad de Investigación y Caracterización de Materiales Avanzados (UICMA) de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile.

4.2.3.- Estudios de adsorción/desorción y cinéticos en arcillas modificadas

Estudios preliminares de adsorción

Se estableció en cada una de las arcillas sintetizadas su capacidad de adsorción de IMPH y TCP.

Para ello se prepararon patrones de $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ de IMPH y TCP, pesando 10 mg de cada compuesto y solubilizando con metanol y acetonitrilo, respectivamente. Se aforó a un volumen de 10 mL.

Estos estudios preliminares como también aquellos que siguieron a estos se realizaron mediante sistema “batch” y en duplicado. Por lo cual, se agregaron 10 mg de arcilla, 10 mL de agua Milli-Q a pH 3, 6 o 8 (se utilizó HCl y NaOH para ajustar) y una alícuota de 250 μL de IMPH o TCP en un tubo de vidrio esmerilado. Se tapó el tubo y se agitó durante 2 h. Se tomó una alícuota del sobrenadante la que se centrifugó durante 30 min a 15000 rpm y 5°C para medir la concentración de los analitos mediante HPLC. Por otra parte, se midió el pH final en la suspensión con el fin de obtener la variación del pH debida a la acción del adsorbato y adsorbente durante el tiempo de agitación.

Análisis multivariado

El análisis multivariado se realizó en las arcillas seleccionadas de acuerdo con los resultados de los estudios anteriores. Para ello se utilizó un Diseño Döehlert de 4 factores cuyos niveles variaron de 3 a 7 (Ferreira y col., 2004). Los factores individuales que se estudiaron fueron: pH (A), cantidad de adsorbente (B), concentración del analito (C) y tiempo de agitación (D). Los valores codificados para cada factor con sus respectivos niveles se observan en la [tabla 3](#).

Tabla 3. Diseño Döehlert de 4 factores.

Experimento	Factores Experimentales			
	A	B	C	D
1	0	0	0	0
2	1	0	0	0
3	0,5	0,866	0	0
4	0,5	0,289	0,817	0
5	0,5	0,289	0,204	0,791
6	-1	0	0	0
7	-0,5	-0,866	0	0
8	-0,5	-0,289	-0,817	0
9	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791
10	0,5	-0,866	0	0
11	0,5	-0,289	-0,817	0
12	0,5	-0,289	-0,204	-0,791
13	-0,5	0,866	0	0
14	0	0,577	-0,817	0
15	0	0,577	-0,204	-0,791
16	-0,5	0,289	0,817	0
17	0	-0,577	0,817	0
18	0	0	0,613	-0,791
19	-0,5	0,289	0,204	0,791
20	0	-0,577	0,204	0,791
21	0	0	-0,613	0,791

El diseño Döehlert para 4 factores consiste en 21 experimentos. Se replicó el centro 3 veces y se duplicaron 7 experimentos con el fin de evaluar el error experimental.

El procedimiento para cada diseño fue realizado en 3 etapas agrupando los experimentos en base a los distintos tiempos de agitación (10, 60 y 110 min). Se añadió 9 mL

de agua Milli-Q ajustada al respectivo pH y la alícuota de IMPH o TCP (los patrones usados fueron de $250 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$) en un tubo de vidrio esmerilado. Debido a las distintas alícuotas de solución utilizadas se igualó la cantidad de agua y solvente (metanol para IMPH y acetonitrilo para TCP) en cada uno de los tubos con el fin de tener las mismas condiciones (tabla A.1). Con la adición de las respectivas alícuotas el volumen final de los tubos fue 10 mL. Luego, se añadió la arcilla respectiva en cada uno de los tubos y se llevaron a una incubadora a 25°C para agitar durante el tiempo correspondiente. Pasado el tiempo de agitación se procedió de la misma forma descrita anteriormente en los estudios preliminares de adsorción.

Cinética de adsorción

Se realizaron 2 cinéticas de adsorción para IMPH y TCP a 2 concentraciones (15 y 25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$), 12,5 mg y 10 mg de arcilla para IMPH y TCP, respectivamente, pH 6, 25°C y 10 tiempos de agitación (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 360 min). Estos experimentos se realizaron de la misma forma descrita anteriormente para los estudios de adsorción.

Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción para IMPH y TCP a 3 diferentes temperaturas (10, 25 y 40°C) y 6 concentraciones (5, 10, 15, 20, 25 y 50 $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$). Para ello, se trabajó a pH 6, se utilizaron 12,5 mg de [Fe,Al]-Mt y 10 mg de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt para IMPH y TCP, respectivamente, y se agitó durante 6 h. El procedimiento para igualar las condiciones de los solventes fue el mismo presentado en el análisis multivariado (tabla A.2).

Experimentos de desorción

Para este estudio se adsorbieron IMPH y TCP en 12,5 mg y 10 mg de arcilla, respectivamente. Se utilizaron 3 concentraciones (15, 25 y 50 $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$), pH 6 y 25°C. Posteriormente, se realizaron 3 ciclos de desorción. Para ello, luego de la adsorción se centrifugó a 9000 RPM durante 30 min a 15°C. A continuación, se extrajeron 9 mL del sobrenadante para reemplazarlos por 9 mL de agua y se comenzó con el primer ciclo de desorción mediante agitación por 2 h. Este procedimiento se repitió 2 veces. Luego de cada centrifugación se conservaron 2 mL de los sobrenadantes para su posterior medición en HPLC.

4.2.4.- Efecto de la matriz del suelo en la capacidad de adsorción de las arcillas

Los estudios del efecto de la matriz del suelo en el proceso de adsorción en suelos modificados por la adición de arcilla se llevaron a cabo mediante un sistema “batch”. Para IMPH se utilizaron los suelos Rinconada y Metrenco mientras que para TCP se utilizaron los suelos Graneros y Rinconada. La cantidad de arcilla fue la misma para cada uno de los experimentos, 20 mg de [Fe,Al]-Mt para IMPH y 20 mg de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt para TCP. Mientras que se utilizaron tres cantidades de suelo (0,5, 1 y 2 g).

Estos estudios se realizaron utilizando 9 mL de CaCl₂ (0,01 M), 1 mL de IMPH o TCP ($100 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$) preparados en CaCl₂ 0,01 M, la cantidad de suelo y arcilla respectiva. Se agitó durante 6 h a 25°C. En los sobrenadantes de la respectiva centrifugación se determinó cada compuesto por HPLC.

4.2.5.- Movilidad en columna de suelos

Los estudios de movilidad se realizaron siguiendo como base lo publicado por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD, 2004). Las columnas utilizadas tenían un largo de 22 cm y un diámetro interno de 2,5 cm.

Las columnas se prepararon previamente colocando una cantidad de lana de vidrio y cuarzo en el extremo inferior para evitar la movilidad de las partículas de suelo. Se adicionaron 120 g de suelo y se empacó uniformemente. Se pesó el conjunto y se equilibró en una probeta de 250 mL con CaCl₂ (0,01 M) por 24 h. Luego, se dejó escurrir el exceso de CaCl₂, para finalmente pesar la columna con el agua retenida para establecer el volumen de poro de la columna.

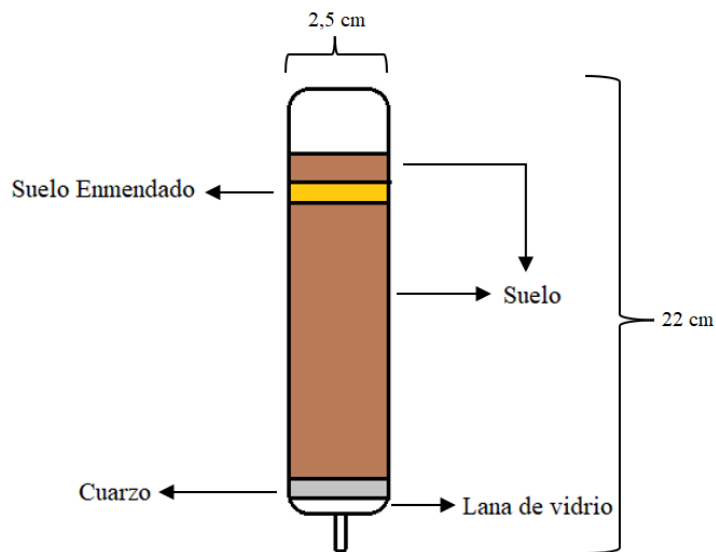


Figura 8. Estructura de las columnas con suelo enmendado.

Los estudios de movilidad se realizaron con suelo sin enmendar y suelo enmendado. En el suelo enmendado se utilizaron 2 cantidades de arcilla (100 y 200 mg), la cual se añadió mediante una mezcla con 1 g de suelo, ésta se ubicó en la zona superior de la columna posterior a la adición de 115 g de suelo y sobre ella se agregaron 4 g de suelo (figura 8). Se agregaron 100 μg de IMPH o TCP (5 mL de $20 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$) mediante un pulso de 0,195; 0,25 y 0,078 $\frac{\text{mL}}{\text{min}}$ para los suelos Rinconada, Metrenco y Graneros, respectivamente. En el mismo pulso se agregó 1 μCi de Tritio como trazador (5 mL de $0,2 \frac{\mu\text{Ci}}{\text{mL}}$) con el fin de evaluar el comportamiento hidrodinámico de la columna. Se establecieron estos flujos como condición para evitar el colapso de la columna en función de las propiedades hidráulicas del suelo. Para la elución se utilizó CaCl_2 0,01 M. Para cada columna se recolectaron 120 fracciones con un volumen de 3 mL por fracción.

Finalizada la movilidad se tomó 1 mL de cada fracción para realizar la medición de Tritio, mientras que los otros 2 mL siguieron el procedimiento descrito anteriormente para medir los compuestos en HPLC.

4.3.- Metodología analítica

Medición de IMPH y TCP

La longitud de onda utilizada para la determinación tanto de IMPH como de TCP fue de 231,1 nm. La fase móvil utilizada fue una mezcla de 10% AcN y 90% H₂O pH 2,5 para IMPH y una mezcla de 60% AcN y 40% H₂O pH 2,5 para TCP. El flujo de la fase móvil fue $1,3 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$. Bajo estas condiciones cromatográficas los tiempos de retención para IMPH y TCP fueron de 2,88 y 2,00 min, respectivamente. Los límites de detección y cuantificación para IMPH fueron 0,0026 y $0,008 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ y para TCP fueron $0,0095 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ $0,029 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$, respectivamente.

Medición de Tritio

El Tritio utilizado en los experimentos de movilidad en columna de suelos fue medido mediante un Contador de Centelleo Tri-Carb 1600 TR Liquid Scintillation Analyzer de Packard. Para la medición se realizaron curvas de calibrado en duplicado cuyos puntos fueron 0,01; 0,02; 0,04; 0,06 y $0,08 \frac{\mu\text{Ci}}{\text{mL}}$.

4.4.- Análisis de datos

4.4.1.- Análisis de Varianza (ANOVA)

La significancia de los efectos de cada factor individual y sus interacciones en la capacidad de cada adsorbente fue determinada por análisis de varianza (ANOVA). El nivel de significancia fue establecido en $p < 0,05$ y la respuesta utilizada fue μg adsorbido por mg de adsorbente. Estos análisis se realizaron utilizando el software Statgraphics Centurion XV.

4.4.2.- Cinética de adsorción

Los datos obtenidos de las cinéticas de adsorción se ajustaron a los modelos de Pseudo-Primer Orden (PFO, ecuación 1), Pseudo-Segundo Orden (PSO, ecuación 2) y Difusión Intrapartícula (IDM, ecuación 3).

Modelo PFO

$$q_t = q_{\max}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Donde q_{\max} representa la concentración máxima adsorbida, t es el tiempo, q_t representa la concentración adsorbida al tiempo t y k_1 es la constante de PFO.

Modelo PSO

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

Donde k_2 es la constante de PSO.

Modelo IDM

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Donde k_{int} es la constante de IDM y C es una constante.

4.4.3.- Isotermas de adsorción

Los datos obtenidos de las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de adsorción de Langmuir (ecuación 4), Freundlich (ecuación 5) y Dubinin-Radushkevitch (D-R, ecuación 6).

Modelo Langmuir

$$q_e = Q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Donde q_e representa la concentración adsorbida [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$], Q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción, C_e es la concentración en equilibrio [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$] y K_L es la constante de Langmuir [$\frac{\text{mL}}{\text{mg}}$].

Modelo Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$] y $1/n$ es un número adimensional.

Modelo Dubinin-Radushkevitch

$$q_e = Q_{\max} e^{-K_{DR}\varepsilon^2} \quad (6)$$

Donde K_{DR} representa la constante de D-R y está relacionada con la energía libre promedio de adsorción por mol de adsorbato; ε es el potencial de Polanyi el cual se obtiene de C_e mediante la ecuación 7.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

Donde R es la constante de los gases ideales $\left[\frac{J}{\text{mol K}}\right]$ y T es la temperatura [K]. Utilizando K_{DR} es posible calcular la energía libre promedio de adsorción (E) por molécula de adsorbato cuando está es transferida a la superficie del adsorbente desde el infinito en solución mediante la ecuación 8.

$$E = (2K_{DR})^{-1/2} \quad (8)$$

Los parámetros de adsorción y la calidad del ajuste de los datos a los diferentes modelos fueron establecidos utilizando el programa OriginPro 9.0.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- Caracterización de montmorillonitas pilarizadas

Punto Isoeléctrico (IEP)

La variación de potencial zeta de las arcillas seleccionadas se observa en la [figura 9](#) mientras que los datos correspondientes a todas las arcillas sintetizadas se encuentran en anexos ([figura A.1](#) y [tabla A.3](#)) Los resultados permiten señalar que la carga superficial de la Mt-Na permanece en valores negativos en todo el rango de pH, mientras que para las arcillas pilarizadas la carga negativa disminuye a medida que el pH se vuelve más ácido, invirtiéndose a valores positivos en el rango de pH 2-3.

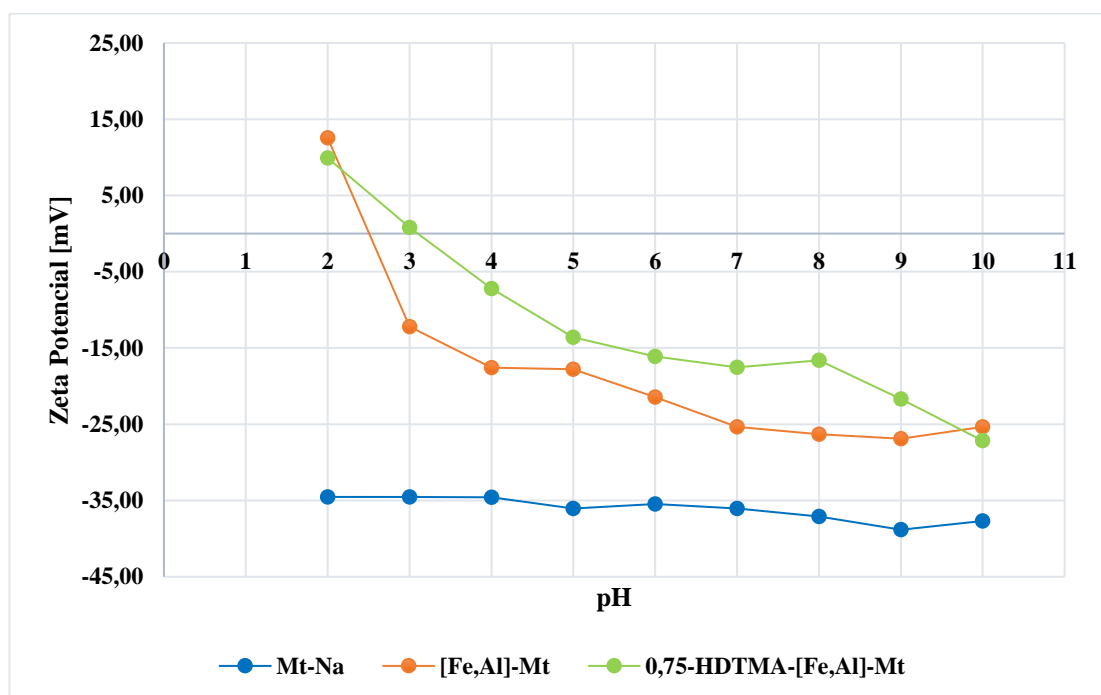


Figura 9. Potencial zeta a los diferentes pH para las arcillas seleccionadas.

La diferencia entre los adsorbentes indica que el proceso de pilarización ocurrió con éxito y mediante éste se generaron moléculas con carga positiva que disminuyen la carga negativa inherente en la montmorillonita sódica (Marco-Brown y col., 2012; Flores y col., 2017; 2020). Por otra parte, la modificación de la arcilla pilarizada con HDTMA produjo la

disminución de la carga superficial negativa en un promedio de 5,68 mV. El IEP es el pH al cual la carga neta superficial de un adsorbente es cero (Sposito, 1998), para [Fe,Al]-Mt el IEP fue 2,5, mientras que para 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt fue 3,1. En base a lo anterior, si se trabaja a un pH sobre el IEP los adsorbentes presentaran una carga superficial negativa lo cual favorecerá la interacción con cationes.

Punto de Carga Cero (PZC)

Los resultados de la determinación del PZC de los adsorbentes seleccionados mediante la variación del pH en solución se observan en la **figura 10** mientras que los resultados de todas las arcillas se encuentran en anexo (**figura A.2**).

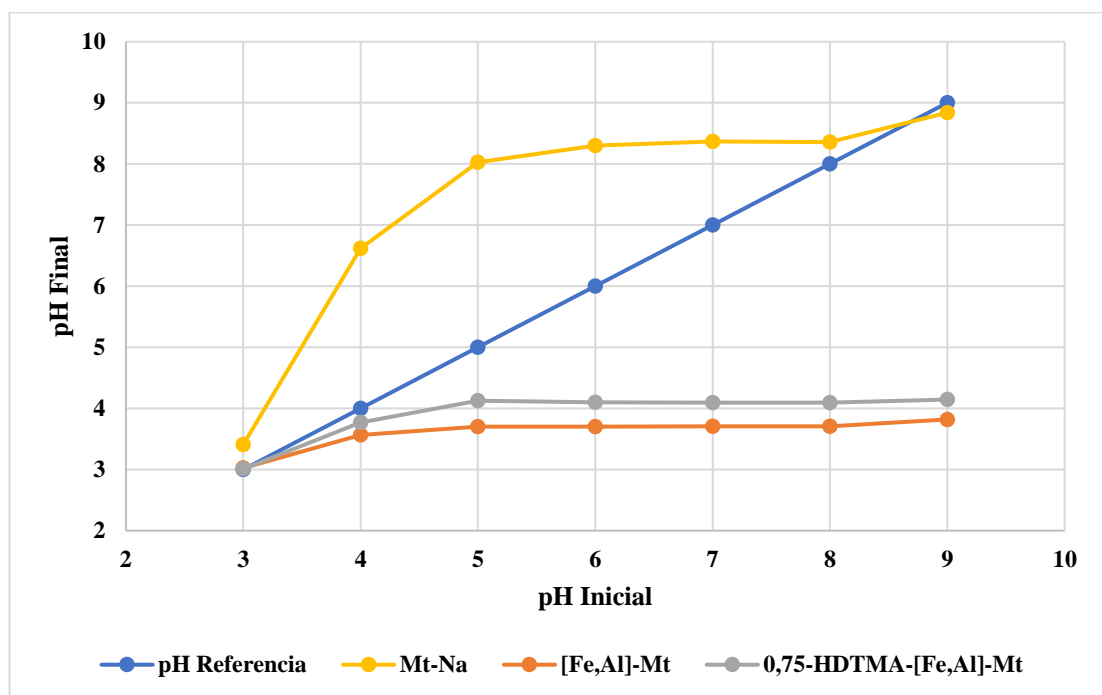


Figura 10. Variación del pH en solución para las arcillas seleccionadas.

Se observa que la Mt-Na produce una basificación en casi todo el rango de pH, esto se debería a reacciones de intercambio catiónico entre los iones Na^+ de la arcilla y los H^+ en solución. Por otra parte, tanto [Fe,Al]-Mt como 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt presentan una acidificación en todo el rango de pH, esto podría deberse a reacciones ácido/base entre los sitios ácidos presentes en los pilares de las arcillas y las moléculas de agua las cuales mediante su propiedad anfótera se comportan como bases de Lewis, lo anterior conllevaría a una liberación de H^+ al medio. El PZC es el pH al cual una molécula tiene carga eléctrica neta cero,

normalmente su valor no es igual al del IEP, pero éstos se consideran análogos siempre y cuando en el proceso de adsorción para la determinación del potencial no se encuentren involucrados otros iones diferentes a H^+/OH^- (Sposito, 1998). El PZC para la Mt-Na fue 8,7 mientras que para la [Fe,Al]-Mt y 0,75-[Fe,Al]-Mt fue $\approx 3,0$.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados de los espectros FTIR para las arcillas seleccionadas se observan en la **figura 11**.

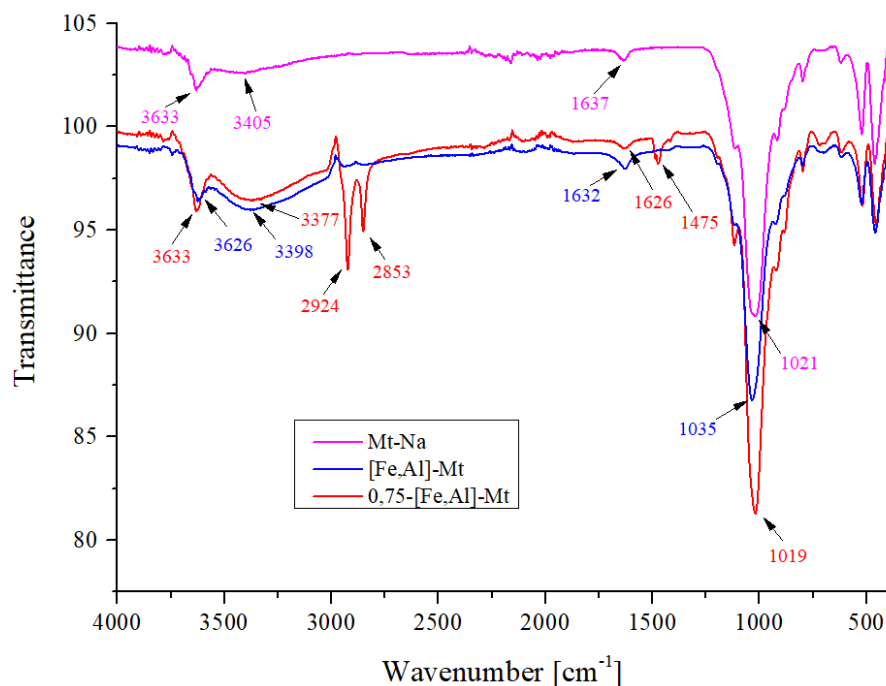


Figura 11. Espectros FTIR de las diferentes arcillas.

Los espectros FTIR muestran bandas semejantes a longitudes de onda aproximadas de 1026, 1632 y 3630 cm^{-1} . La primera corresponde a una señal de estiramiento Si-O-Si mientras que la segunda corresponde a una señal de torsión del OH del agua, por último, la tercera es asignable a una señal de estiramiento del OH coordinado con diferentes cationes octaédricos, principalmente Al_2OH , $AlMgOH$ y $AlFe^{+3}OH$ (Majedová y col., 2017), estos resultados son concordantes con los obtenidos por otros investigadores (Chauhan y col., 2022; Marco-Brown y col., 2012; Ouellet-Plamondon y col., 2012; Chauhan y col., 2020). Por otra parte, la 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt presenta 3 bandas adicionales a 1475, 2853 y 2924 cm^{-1} los cuales corresponden a señales de torsión, estiramiento simétrico y antisimétrico del CH_2 ,

respectivamente. Estas bandas son características del HDTMA confirmando de esta manera la incorporación del QAC en la arcilla pilarizada (Bouras y col., 2007; Li y Wu, 2010; Zaghouane-Boudiaf y Boutahala, 2011). Finalmente, se observa una banda ancha entre los 3300-3500 cm^{-1} que corresponde a una señal de estiramiento del OH estructural de la intercapa/intracapa, ésta disminuye su intensidad y aumenta su ancho tanto en la arcilla pilarizada como en la inorgano-órgano arcilla. La disminución de la intensidad se debe a la deshidratación de la intercapa por la pilarización, mientras que el aumento en el ancho se podría atribuir a la existencia de estiramientos Keggin-OH y Keggin- H_2O , lo cual confirmaría la presencia de los cationes de Keggin en la arcilla pilarizada y con esto el éxito en el proceso de pilarización (Kumararaja y col., 2017; Marco-Brown y col., 2012).

Área superficial específica (BET)

Los resultados de superficie específica (S_{BET}), volumen de poro (V_{Poros}) y diámetro de poro (D_{Poros}) para las arcillas seleccionadas se muestran en la **tabla 4**.

Tabla 4. Resultados de la medición BET.

Adsorbente	$S_{\text{BET}} [\frac{\text{m}^2}{\text{g}}]$	$V_{\text{Poros}} [\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}]$	$D_{\text{Poros}} [\text{nm}]$
Mt-Na	40,48	0,16	15,39
[Fe,Al]-Mt	247,04	0,27	4,36
0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt	60,41	0,10	6,93

Se observa que el proceso de pilarización aumentó tanto la S_{BET} como el V_{Poros} de la Mt-Na, mientras que el D_{Poros} disminuyó hasta valores muy cercanos a los microporos ($< 2 \text{ nm}$), este valor corresponde a un promedio de los diferentes tamaños de los poros del material, por lo cual, se concluye que la presencia de microporos es mayor que la de mesoporos, indicando también la ocurrencia de la pilarización. Por consiguiente, se espera que la arcilla pilarizada en comparación con la Mt-Na presente una mayor capacidad de adsorción. Los resultados de la Mt-Na son concordantes con los descritos en la literatura (Chauhan y col., 2020; González-Rodríguez y col., 2015; Bahranowski y col., 2015). Por otra parte, la incorporación del QAC en la arcilla pilarizada disminuyó tanto la S_{BET} como el V_{Poros} , la primera disminuyó debido a la ocupación de los poros por las moléculas de HDTMA, las que posteriormente formaron aglomerados disminuyendo así el V_{Poros} (Bouras y col., 2007; Zaghouane-Boudiaf y Boutahala, 2011).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de las superficies resultantes de la microscopía electrónica de barrido se observan en la **figura 12**.

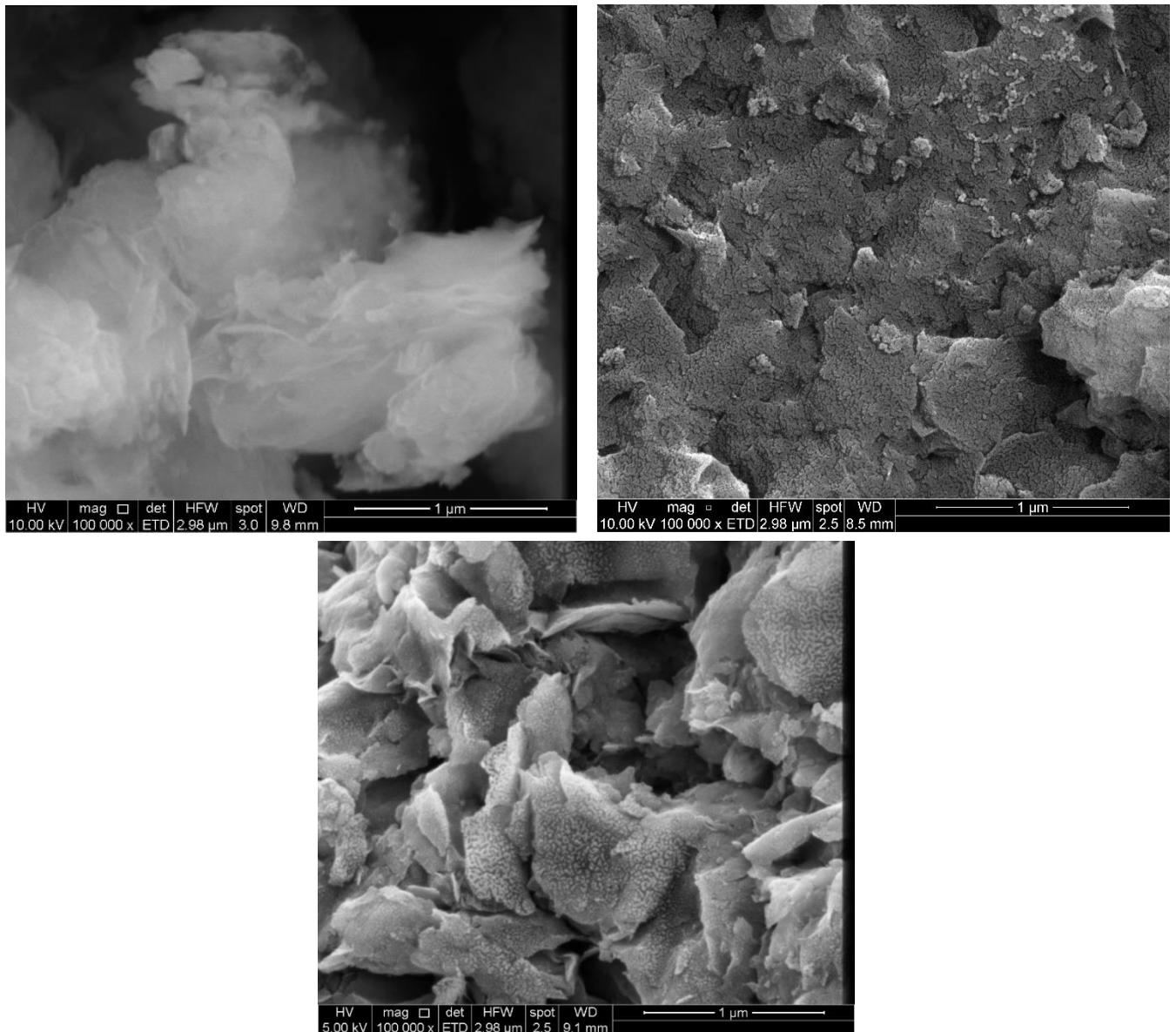


Figura 12. Imágenes SEM a 1 μm de Mt-Na (Superior Izq.), [Fe,Al]-Mt (Superior Der.) y 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt (Inferior).

En las imágenes se observa que la Mt-Na muestra su clásica estructura de láminas también conocida como “hojuelas o copos de maíz” (Chang y col., 2021; Chauhan y col., 2020; Marco-Brown y col., 2012). Por otro lado, cuando la arcilla es pilarizada se obtiene un material

con diferentes elevaciones las cuales terminan mediante la presencia de vértices que sugieren una forma laminar. Además, se observa un aumento en la cantidad de poros, lo cual concuerda con los resultados de la medición del área superficial específica. Por otra parte, la inórgano-órgano arcilla presenta una superficie con terminaciones curvadas y se observa la presencia de aglomerados de HDTMA, también concordando con los resultados de la medición del área superficial específica.

5.2.- Estudios de adsorción/desorción y cinéticos en arcillas modificadas

Estudios preliminares de adsorción

Los resultados obtenidos para los 7 adsorbentes previamente sintetizados se observan en la [tabla 5](#) para IMPH y [tabla 6](#) para TCP.

Tabla 5. Adsorción de IMPH en inórgano e inórgano-órgano arcilla ($25 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$, 10 mg de arcilla y 2 h de agitación). Estudios preliminares.

Arcilla	pH	$C_{ad} [\frac{\mu\text{g}}{\text{mg arcilla}}]$	% Adsorbido
[Fe,Al]-Mt	3	15,5	61,9
	6	13,3	53,0
	8	12,5	50,0
Zr-Mt	3	9,5	37,8
	6	9,0	36,1
	8	9,4	37,7
Ti-Mt	3	4,6	18,5
	6	3,6	14,5
	8	3,8	15,4
[Ti,Zr]-Mt	3	5,8	23,2
	6	4,2	16,8
	8	3,1	12,3
0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt	6	2,5	10,1
0,75-HDTMA-Zr-Mt	6	2,5	10,2
0,75-HDTMA-Ti-Mt	6	2,2	8,9

Las mayores adsorciones para IMPH se obtuvieron para las arcillas pilarizadas siendo [Fe,Al]-Mt la mejor. Esto se debería a la presencia de sitios ácidos de Lewis en los pilares de la arcilla que favorecen la interacción con bases de Lewis como IMPH. Por otra parte, las otras arcillas pilarizadas presentaron una baja capacidad de adsorción, esto se debería a que existiría

una menor cantidad de sitios ácidos que pudieran interactuar con IMPH debido a que éstas están modificadas por solo un agente pilarizante. La capacidad de adsorción de las arcillas en general presentó una escasa dependencia del pH. La modificación con el QAC indujo una menor capacidad de adsorción de las arcillas pilarizadas, esto se atribuyó a la ocupación de los sitios ácidos de adsorción por las moléculas de HDTMA (base de Lewis), lo cual disminuyó el número de espacios vacantes en los pilares de la arcilla.

Tabla 6. Adsorción de TCP en inórgano e inórgano-órgano arcilla ($25 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$, 10 mg de arcilla y 2 h de agitación). Estudios preliminares.

Arcilla	pH	$C_{\text{ad}} [\frac{\mu\text{g}}{\text{mg arcilla}}]$	% Adsorbido
[Fe,Al]-Mt	3	3,9	15,5
	6	5,4	21,6
	8	5,4	21,5
Zr-Mt	3	6,3	25,3
	6	4,5	18,2
	8	4,6	18,4
Ti-Mt	3	0,9	3,7
	6	3,6	14,4
	8	0,9	3,7
[Ti,Zr]-Mt	3	1,7	7,0
	6	1,6	6,5
	8	1,1	4,4
0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt	6	21,5	86,1
0,75-HDTMA-Zr-Mt	6	17,6	70,3
0,75-HDTMA-Ti-Mt	6	10,8	43,1

En la [tabla 6](#) se observa que para TCP a diferencia de IMPH las mayores adsorciones se lograron con las inórgano-órgano arcillas siendo 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt la mejor. TCP es un compuesto ionizable ($pK_a = 4,55$), por lo que sobre este pH se encontrará preferentemente como especie aniónica generándose repulsión con las cargas negativas superficiales de las arcillas pilarizadas. Sin embargo, dentro de éstas la arcilla [Fe,Al]-Mt presentó un grado de adsorción. La baja adsorción de las arcillas pilarizadas se debería a que presentan una carga superficial muy negativa, como se vio en la determinación del IEP, entre éstas la que presentó la menor carga superficial negativa fue la [Fe,Al]-Mt y es la que presenta la mayor capacidad de adsorción entre las arcillas pilarizadas. Por otra parte, las inórgano-órgano arcillas modifican tanto el IEP como el PZC generando un ambiente más apropiado para la adsorción de TCP. En primer lugar, como se observó en la determinación del PZC ([figura 10](#)) la arcilla 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt acidifica la solución hasta un pH 4,1, por lo

cual, en estas condiciones la molécula de TCP se encontrará preferentemente en forma neutra y en menor medida en forma aniónica. En segundo lugar, la modificación mediante la incorporación del QAC aumentó considerablemente la capacidad de adsorción de las arcillas pilarizadas, esto se debe a la disminución de la carga superficial negativa por acción de las moléculas de HDTMA como se observó en la determinación del IEP. Lo anterior permitiría una mejor interacción entre los pilares de la arcilla y las moléculas de TCP. Además, el uso de QAC habilitaría interacciones adicionales de carácter apolar entre las moléculas de HDTMA y TCP, por consiguiente, aumenta el número de interacciones favorables que en conjunto mejoran la capacidad de adsorción de las arcillas.

Análisis multivariado en la capacidad de adsorción de IMPH

Los resultados de los experimentos y sus respectivos valores naturales se observan en la **tabla 7**. La mayor y menor capacidad de adsorción se logró en los experimentos 17 y 14, respectivamente, obteniéndose una diferencia de 4,8 veces la capacidad de adsorción de la [Fe,Al]-Mt, demostrando la gran influencia de los factores y niveles seleccionados en la respuesta.

Mediante la utilización del diseño experimental se pueden determinar los factores que influyen de manera positiva o negativa en el proceso de adsorción. De acuerdo con el análisis de varianza (ANOVA) el valor de R_{adj}^2 para IMPH fue 93,81, lo cual indica un buen ajuste del modelo, mientras que el error medio absoluto (MAE) fue 0,3280. La influencia de los factores individuales y sus interacciones se muestran en el diagrama de Pareto (**figura 13**). Se observa que la concentración y el tiempo influyeron positivamente en la adsorción, mientras que la cantidad de arcilla y los términos cuadráticos (tiempo y concentración) influyeron negativamente. Por otra parte, el pH no fue un factor influyente en la capacidad de adsorción, esto se debe a que IMPH es una molécula neutra en el rango de pH estudiado (posee un pK_a calculado de 9,64), por lo cual, no se verá afectada por el IEP y el PZC de la arcilla.

Tabla 7. Resultados diseño Döehlert para IMPH.

Experimento	Variables Experimentales			C _{ad} [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	
	pH	Cantidad de Adsorbente [mg]	Concentración [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$]		Tiempo [min]
1.A	6	12,5	15	60	6,9
1.B	6	12,5	15	60	7,2
1.C	6	12,5	15	60	7,1
1.D	6	12,5	15	60	6,8
2.A	9	12,5	15	60	6,9
2.B	9	12,5	15	60	7,0
3	7,5	20	15	60	6,0
4.A	7,5	15,0	25	60	7,0
4.B	7,5	15,0	25	60	8,3
5	7,5	15,0	17,5	110	8,0
6.A	3	12,5	15	60	6,7
6.B	3	12,5	15	60	7,5
7	4,5	5	15	60	8,8
8.A	4,5	10,0	5	60	3,5
8.B	4,5	10,0	5	60	3,6
9	4,5	10,0	12,5	10	3,2
10.A	7,5	5	15	60	7,5
10.B	7,5	5	15	60	8,2
11	7,5	10,0	5	60	3,0
12	7,5	10,0	12,5	10	4,2
13	4,5	20	15	60	6,0
14	6	17,5	5	60	2,4
15	6	17,5	12,5	10	3,0
16	4,5	15,0	25	60	9,7
17	6	7,5	25	60	11,5
18.A	6	12,5	22,5	10	5,2
18.B	6	12,5	22,5	10	5,7
19	4,5	15,0	17,5	110	8,3
20	6	7,5	17,5	110	9,3
21.A	6	12,5	7,5	110	4,8
21.B	6	12,5	7,5	110	4,8

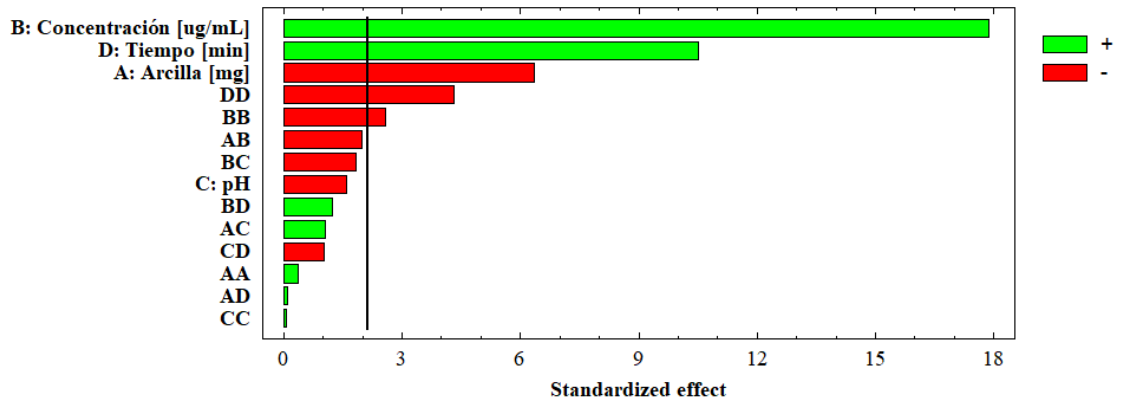


Figura 13. Diagrama de Pareto para IMPH.

A continuación, se presentan 3 gráficos de superficie de respuesta que consideran los factores influyentes en el aumento de la capacidad de adsorción (figuras 14, 15 y 16).

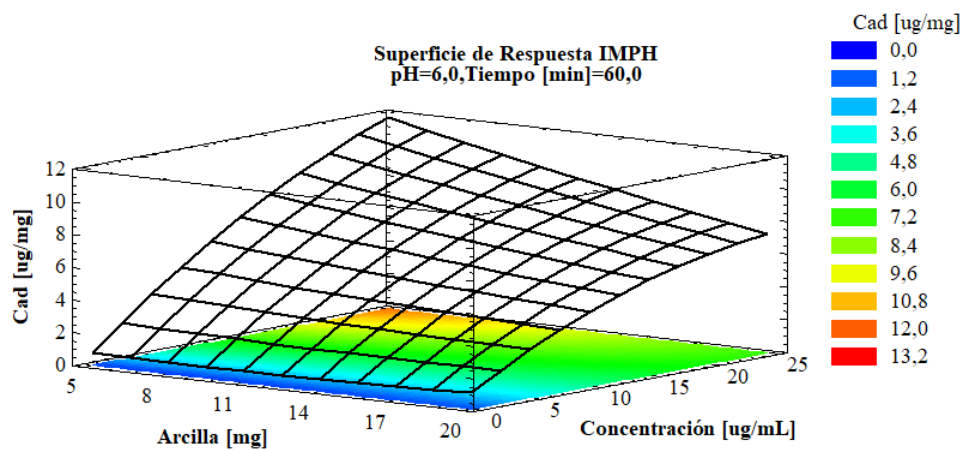


Figura 14. Superficie de respuesta de IMPH para concentración y cantidad de arcilla.

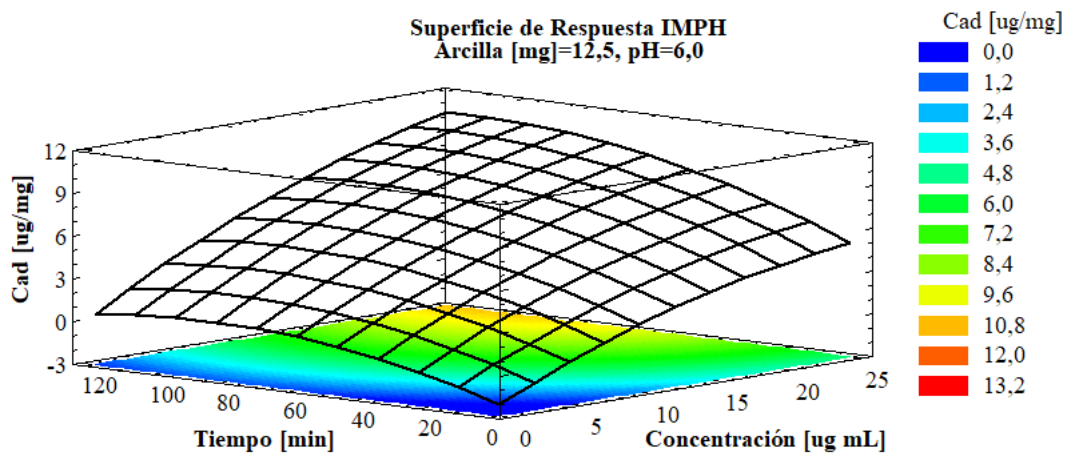


Figura 15. Superficie de respuesta de IMPH para tiempo y concentración.

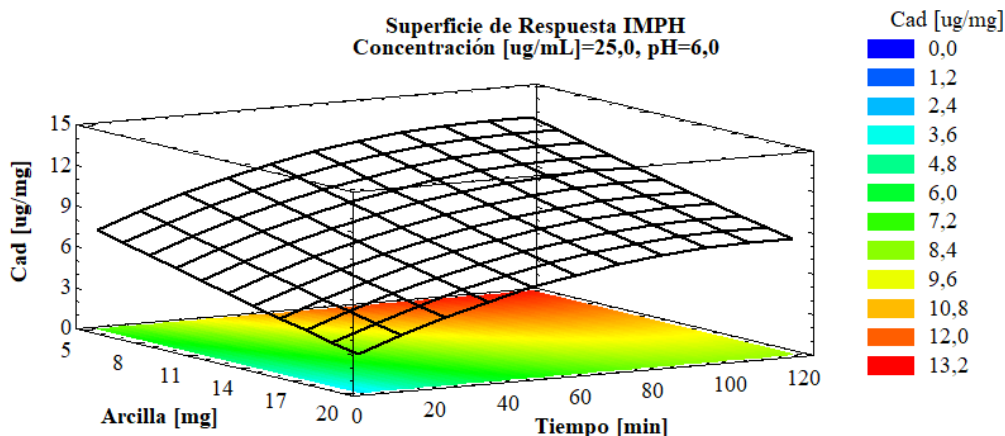


Figura 16. Superficie de respuesta de IMPH para tiempo y cantidad de arcilla.

El diseño de Döehlert permite obtener las condiciones óptimas para lograr la mayor capacidad de adsorción, éste indicó que los valores óptimos para cada factor analizado fueron 5 mg de arcilla, $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ de concentración, pH 3 y 110 min de agitación. En los experimentos posteriores se trabajó a pH 6 ya que es un pH más cercano a los encontrados en los medios naturales. Si bien la capacidad de adsorción fue el factor de respuesta utilizado, éste es dependiente de la cantidad de arcilla, tal como se observa en el gráfico de superficie de respuesta (figura 14). Cuando se analizan los resultados en base al porcentaje de adsorción, al utilizar 5 mg de arcilla y $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ de concentración se obtiene un 20%, si se aumenta la cantidad de arcilla a 20 mg y se mantiene constante la concentración el porcentaje de adsorción obtenido no es 80% sino 60%. Esto se debe al aumento de los sitios activos de adsorción (mayor cantidad de arcilla) y a la disminución del gradiente de concentración. Considerando lo anterior y lo observado en los gráficos de superficie de respuesta se trabajó con una cantidad de arcilla que permitiera generar una capacidad de adsorción adecuada así, el valor seleccionado fue 12,5 mg de [Fe,Al]-Mt. En las figuras 15 y 16 también se observa la influencia del tiempo en la adsorción, lo que permite señalar la necesidad de estudiar la cinética de la adsorción.

Análisis multivariado en la capacidad de adsorción de TCP

Los resultados de los experimentos y sus respectivos valores naturales se observan en la **tabla 8**. La mayor y menor capacidad de adsorción se logró en los experimentos 17 y 14, respectivamente, obteniéndose una diferencia de 7,3 veces la capacidad de adsorción de la 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt, demostrando aún más la gran influencia de los factores y niveles seleccionados en la respuesta.

El valor de R_{adj}^2 fue 98,72, lo cual indica un buen ajuste del modelo, mientras que el MAE fue 0,3558. La influencia de los factores individuales y sus interacciones se pueden observar en el diagrama de Pareto (**figura 17**). Se observa que la concentración, tiempo, pH y el término cuadrático de la cantidad de arcilla influyeron positivamente en la adsorción, mientras que la cantidad de arcilla, los términos cuadráticos para concentración y pH, y la interacción entre la cantidad de arcilla y la concentración influyeron negativamente.

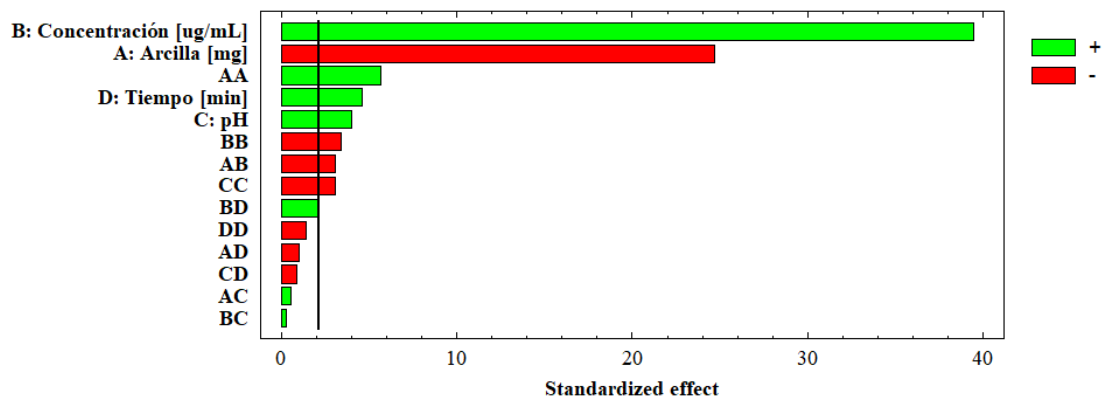


Figura 17. Diagrama de Pareto para TCP.

Tabla 8. Resultados diseño Döehlert para TCP.

Experimento	Variables Experimentales				C _{ad} [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]
	pH	Cantidad de Adsorbente [mg]	Concentración [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$]	Tiempo [min]	
1.A	6	10	15	60	13,7
1.B	6	10	15	60	13,7
1.C	6	10	15	60	13,5
1.D	6	10	15	60	13,6
2.A	9	10	15	60	13,7
2.B	9	10	15	60	13,7
3	7,5	15	15	60	9,4
4.A	7,5	11,7	25	60	18,6
4.B	7,5	11,7	25	60	18,4
5	7,5	11,7	17,5	110	13,8
6.A	3	10	15	60	10,7
6.B	3	10	15	60	10,8
7	4,5	5	15	60	21,9
8.A	4,5	8,3	5	60	5,5
8.B	4,5	8,3	5	60	5,4
9	4,5	8,3	12,5	10	11,6
10.A	7,5	5	15	60	20,6
10.B	7,5	5	15	60	22,3
11	7,5	8,3	5	60	5,6
12	7,5	8,3	12,5	10	12,4
13	4,5	15	15	60	9,3
14	6	13,3	5	60	3,5
15	6	13,3	12,5	10	8,4
16	4,5	11,7	25	60	17,8
17	6	6,7	25	60	25,7
18.A	6	10	22,5	10	16,7
18.B	6	10	22,5	10	16,8
19	4,5	11,7	17,5	110	15,9
20	6	6,7	17,5	110	21,6
21.A	6	10	7,5	110	7,0
21.B	6	10	7,5	110	7,0

Los gráficos de superficie de respuesta de los principales factores influyentes en el aumento de la capacidad de adsorción se observan en las [figuras 18 y 19](#).

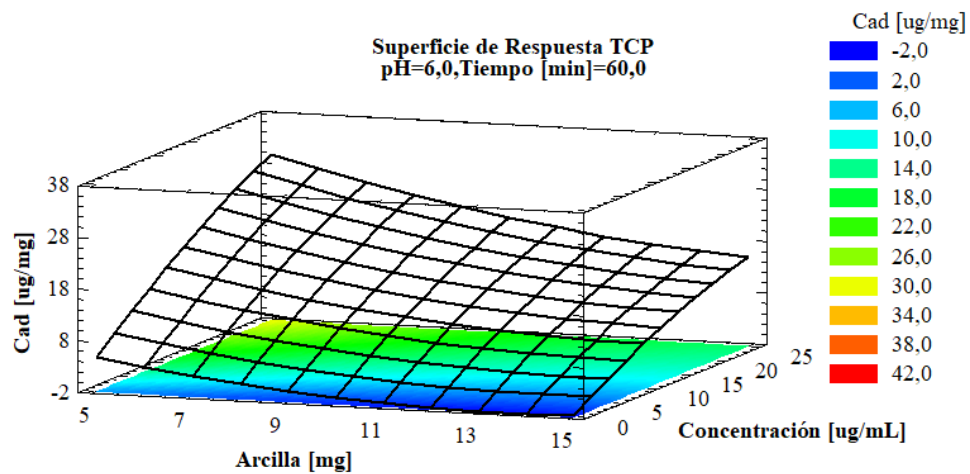


Figura 18. Superficie de respuesta de TCP para concentración y cantidad de arcilla.

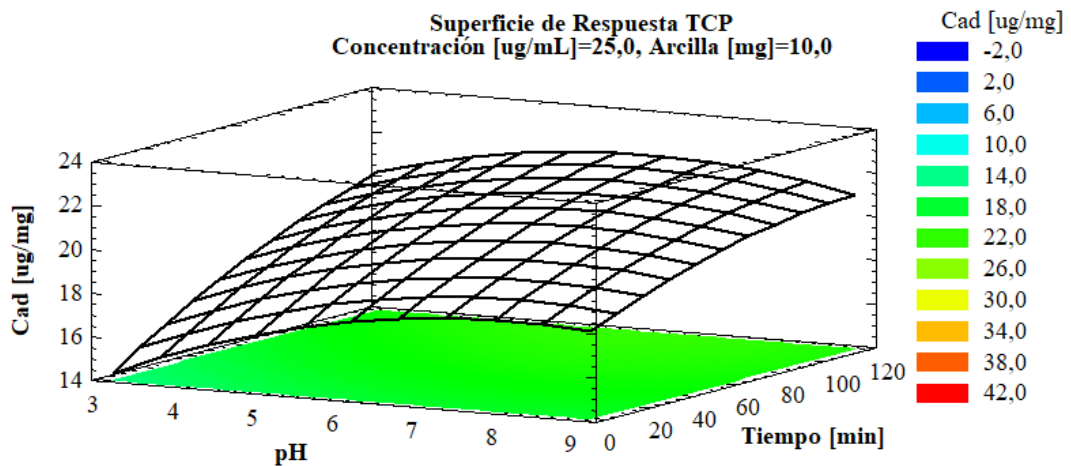


Figura 19. Superficie de respuesta de TCP para pH y tiempo.

Los valores óptimos para cada factor analizado fueron 5 mg de arcilla, 25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ de concentración, pH 6 y 110 min de agitación. Al igual que lo mencionado con IMPH, la capacidad de adsorción es dependiente de la cantidad de arcilla, el porcentaje de adsorción que se obtiene cuando se utiliza 5 mg de arcilla y 25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ de concentración es de un 60%, si se duplica la cantidad de arcilla y se mantiene constante la concentración el porcentaje no se duplica, sino que alcanza un valor de 80%. Por consiguiente y en base a lo observado en los gráficos de superficie de respuesta, se decidió trabajar con 10 mg de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]. El pH fue un factor influyente en la adsorción como era esperable de acuerdo con lo discutido en los estudios preliminares. Concordante con lo anterior, se seleccionó el valor óptimo de pH entregado por el diseño (pH 6) para los estudios posteriores. Finalmente, para la concentración y tiempo de contacto los valores óptimos del diseño (25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ y 110 min) permitieron seleccionar los intervalos a utilizar en las experiencias posteriores.

Cinética de adsorción IMPH

Los resultados de la cinética de adsorción de IMPH se muestran en la **tabla 9**. En ésta y también en la **figura 20** se desprende que a la concentración de $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ la tendencia para alcanzar el equilibrio es posterior a los 360 min, sin embargo, para la concentración de $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ se observa que el equilibrio se alcanzó a los 360 min, indicando que se logra la saturación de los sitios de adsorción presentes en la [Fe,Al]-Mt.

Tabla 9. Cantidad promedio adsorbida de IMPH en función del tiempo.

Tiempo [min]	$C_{ad} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}} \right]$	
	$15 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right]$	$25 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right]$
10	4,9	6,4
20	6,4	7,8
30	6,3	8,7
45	6,9	8,8
60	7,4	9,8
90	8,4	10,7
120	8,3	10,7
180	8,4	11,5
240	9,2	11,9
360	9,5	12,0

Se aplicaron los modelos cinéticos de adsorción de Pseudo-Primer Orden (PFO), Pseudo-Segundo Orden (PSO) y Difusión Intrapartícula (IDM). Los datos ajustados para los modelos se observan en la **figura 20**, las líneas sólidas representan el ajuste de los datos a los modelos lineales, excepto para el PFO cuyo ajuste es no lineal. Además, en la **tabla 10** se presentan los parámetros obtenidos para los modelos PFO y PSO y en la **tabla 11** para los correspondientes al modelo de IDM.

El modelo de PFO asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del adsorbato desde el seno de la solución hacia la superficie del adsorbente (Simonin, 2016; Figueroa y col., 2014; Castro y col., 2013; Ho y McKay, 1998). Como se observa en la **figura 20** y en la **tabla 10** el modelo de PFO presentó un Q_{\max} menor al

Q_{exp} y un bajo ajuste en ambas concentraciones. Esto indicó que el proceso controlado por la transferencia de masa no es la etapa limitante de la velocidad.

El modelo de PSO indica que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la adsorción en sí misma y no la transferencia de masa (Castro y col., 2013). Éste presentó un Q_{max} muy cercano al Q_{exp} y un buen ajuste para ambas concentraciones. Los resultados son concordantes con lo obtenidos por otros autores en procesos de adsorción de contaminantes mediante la utilización de arcillas pilarizadas (Chen y col., 2022; Emole y col., 2022; Chauhan y col., 2020; Mahadevan y col., 2020; Gil y col., 2011; Mnasri-Ghnimi y Frini-Srasra, 2019).

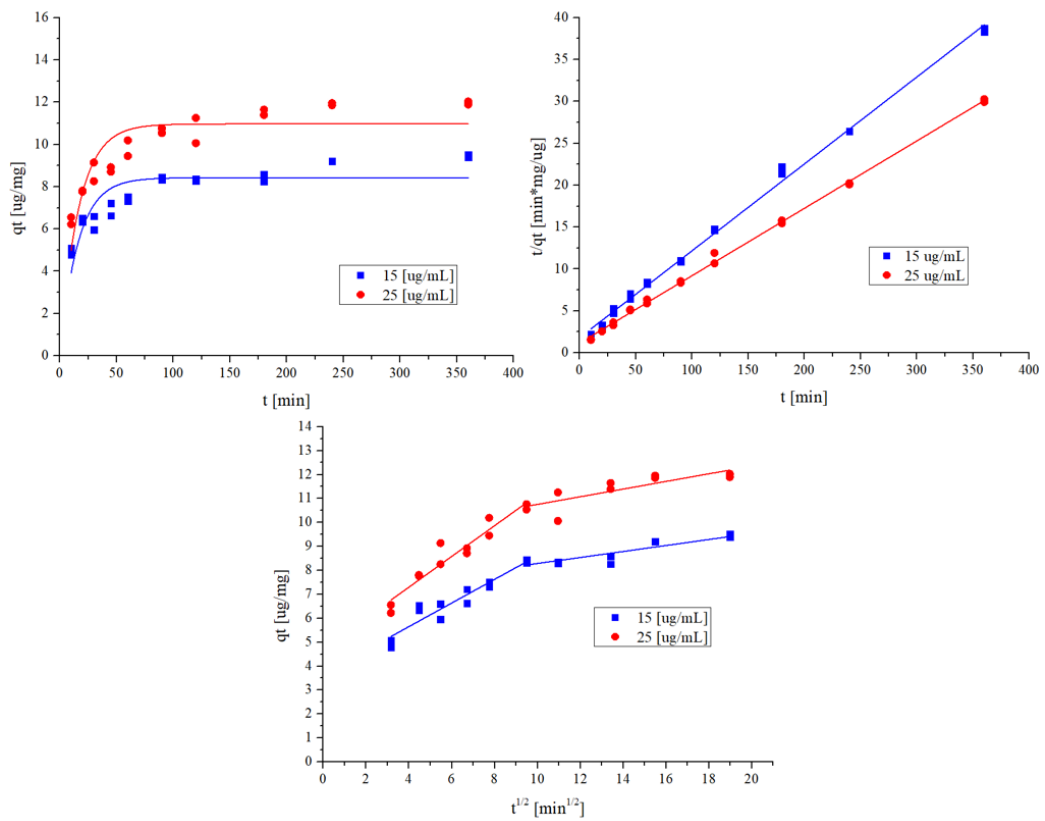


Figura 20. Modelos de PFO (Superior Izq.), PSO (Superior Der.) e IDM (Inferior) para IMPH.

Tabla 10. Parámetros cinéticos (Q_{\max} , K_1 , y K_2) predichos por los modelos cinéticos de PFO y PSO para IMPH.

IMPH [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$]	Q_{exp}^a	PFO			PSO		
		Q_{\max}^b	K_1 [min^{-1}]	R^2	Q_{\max}^b	K_2 [$\frac{\text{mg}}{\mu\text{g}^2 \cdot \text{min}}$]	R^2
15	9,5	$8,4 \pm 0,2^c$	$0,062 \pm 0,008^c$	0,69	$9,6 \pm 0,1^c$	$0,0060 \pm 0,0006^c$	0,99
25	12,0	$11,0 \pm 0,3$	$0,061 \pm 0,007$	0,73	$12,4 \pm 0,1$	$0,0056 \pm 0,0005$	0,99

^a Capacidad máxima de adsorción experimental en [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$].

^b Capacidad máxima de adsorción modelada en [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$].

^c Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

El modelo de difusión intrapartícula señala que la etapa limitante en el proceso de adsorción es el transporte y difusión del adsorbato en el interior de los poros del adsorbente (Pinzón-Bedoya y Villamizar, 2009; Haerifar y Azizian, 2013; Kushwaha y col., 2010). El parámetro C refleja el efecto y el grosor de la capa límite, la cual está relacionada con el proceso de adsorción instantánea del adsorbato en el adsorbente (Wu y col., 2009). Se observa que al comienzo del proceso de difusión (primera parte del modelo) el valor de C es pequeño, lo cual indicaría que la cantidad de moléculas que presentan adsorción instantánea es baja, esto permite que el resto de las moléculas puedan difundir libremente a través de los poros. Luego, en la segunda parte del modelo las partículas estarían migrando desde los mesoporos a los microporos, el mayor grosor de la capa límite comenzaría a generar un estancamiento de las partículas de IMPH, provocando así que un menor número de moléculas difundan libremente. Por otra parte, las constantes cinéticas son mayores en la primera parte del modelo ($K_{\text{int } 1}$). Esto se debería a que en un comienzo existe un mayor gradiente de concentración lo que en adición al bajo valor de C permitirían una mayor difusión de las partículas a través de los poros, una vez estos alcanzan la zona de los microporos verían disminuida su velocidad de migración, debido principalmente a la disminución de la concentración en equilibrio y a un aumento del efecto de la capa límite. Es por esto por lo que la difusión intrapartícula es un fenómeno dominante en el proceso de adsorción de IMPH en la arcilla pilarizada.

Tabla 11. Parámetros cinéticos (C, $K_{\text{int } 1}$ y $K_{\text{int } 2}$) predichos por el modelo IDM para IMPH.

IMPH [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$]	IDM					
	$K_{\text{int } 1}$ [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2}}$]	C [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	R^2	$K_{\text{int } 2}$ [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2}}$]	C [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	R^2
15	$0,514 \pm 0,05^a$	$3,3 \pm 0,3^a$	0,90	$0,14 \pm 0,02^a$	$6,8 \pm 0,3^a$	0,80
25	$0,642 \pm 0,06$	$4,7 \pm 0,4$	0,92	$0,16 \pm 0,04$	$9,2 \pm 0,5$	0,66

^a Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

Cinética de adsorción TCP

Los resultados de la cinética de adsorción de TCP se muestran en la **tabla 12**. Se observa para ambas concentraciones una rápida adsorción con una tendencia a alcanzar el equilibrio con un leve ascenso a partir de los 120 min.

Tabla 12. Cantidad promedio adsorbida de TCP en función del tiempo.

Tiempo [min]	$C_{ad} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}} \right]$	
	15 $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right]$	25 $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \right]$
10	12,0	18,4
20	13,0	19,1
30	13,2	20,2
45	13,4	20,9
60	13,5	21,2
90	13,8	21,5
120	13,9	21,9
180	14,1	21,8
240	14,2	22,1
360	14,2	22,3

Los datos ajustados a los modelos se observan en la **figura 21**, las líneas sólidas representan el ajuste de los datos a los modelos lineales, excepto para el PFO cuyo ajuste es no lineal. Además, en la **tabla 13** se observan los parámetros correspondientes a los modelos de PFO y PSO mientras que los resultados predichos por el modelo de IDM se encuentran en la **tabla 14**.

A partir de los gráficos y de sus respectivos ajustes se observa en primera instancia que las constantes cinéticas de los modelos son mayores que las obtenidas para IMPH (exceptuando las de IDM), esto indicó que el proceso de adsorción de TCP ocurre con mayor rapidez y permite alcanzar el equilibrio con mayor facilidad. Esto concuerda con los resultados obtenidos ya que para TCP a diferencia de IMPH el equilibrio se alcanzó previo a los 360 min (**tabla 12**). El modelo de PFO presentó un Q_{max} muy cercano al Q_{exp} . Sin embargo, el ajuste obtenido no fue el mejor en ninguna de las concentraciones. Esto indicó que el proceso controlado por la transferencia de masa no es la etapa limitante de la velocidad.

El modelo de PSO presentó un Q_{\max} muy cercano al Q_{exp} y un ajuste para ambas concentraciones con valores de $R^2 > 0,99$. Lo anterior indicaría que la etapa limitante de la velocidad es el proceso de adsorción en sí mismo, esto es concordante con lo obtenido por otros autores en procesos de adsorción de contaminantes mediante la utilización de inorgano-organo arcillas (Linh y col., 2020; Thanhmingliana y col., 2014; 2015; 2015; Lee y col., 2015).

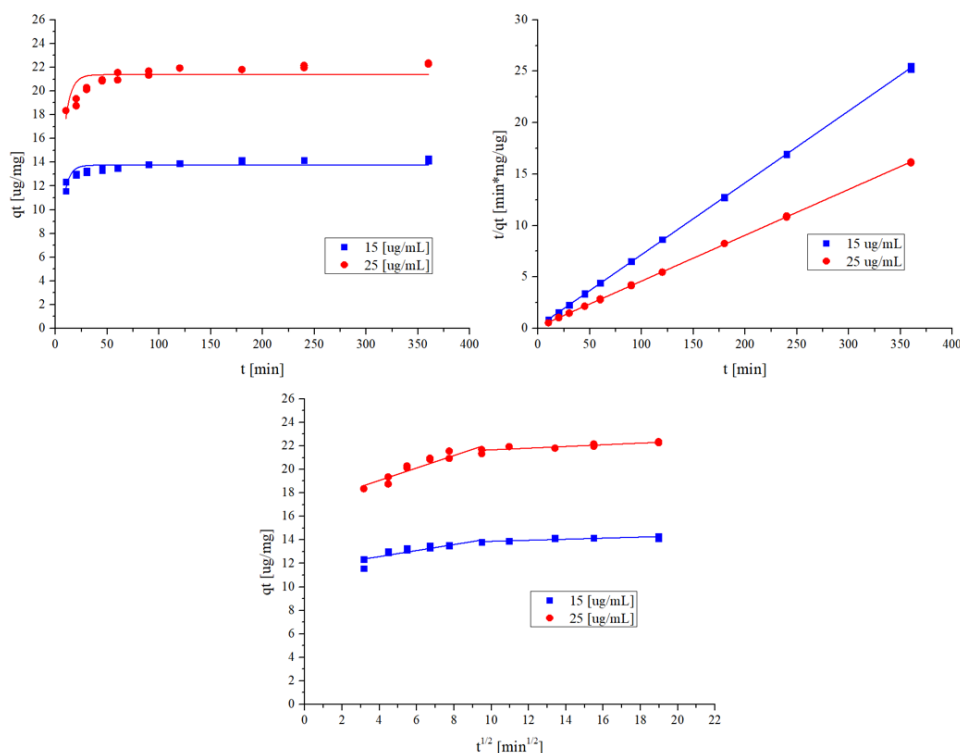


Figura 21. Modelos de PFO (Superior Izq.), PSO (Superior Der.) e IDM (Inferior) para TCP.

Tabla 13. Parámetros cinéticos (Q_{\max} , K_1 , y K_2) predichos por los modelos cinéticos de PFO y PSO para TCP.

TCP [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$]	Q_{exp}^a	PFO			PSO		
		Q_{\max}^b	K_1 [min^{-1}]	R^2	Q_{\max}^b	K_2 [$\frac{\text{mg}}{\mu\text{g}^2 \cdot \text{min}}$]	R^2
15	14,2	$13,8 \pm 0,1^c$	$0,19 \pm 0,01^c$	0,66	$14,31 \pm 0,03^c$	$0,025 \pm 0,003^c$	0,99
25	22,3	$21,4 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,02$	0,56	$22,44 \pm 0,05$	$0,013 \pm 0,001$	0,99

^a Capacidad máxima de adsorción experimental en [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$].

^b Capacidad máxima de adsorción modelada en [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$].

^c Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

El modelo de IDM presentó valores de C en ambas concentraciones y en ambas zonas del modelo mayores que para IMPH, lo cual indicaría que el grosor de la capa límite es un factor limitante en el proceso de difusión de las moléculas de TCP. Esto se debería a la presencia de las moléculas de HDTMA en los poros de la arcilla, las cuales adsorben a las moléculas de TCP a medida que estas fluyen a través de los poros y aumenta la cantidad de moléculas inmóviles, siendo aún más influyente cuando se alcanzan los microporos. Al igual que con IMPH, las constantes cinéticas disminuyen entre ambas partes del modelo por efecto del aumento de la capa límite y la disminución del gradiente de concentración. Por otra parte, los resultados de la medición del área superficial específica (tabla 4) indicaron que para la inorgano-organo arcilla existe una disminución en el volumen de los poros de casi dos tercios respecto al de la arcilla pilarizada, por lo cual, la capa límite es aún más relevante. Es por esto por lo que la difusión intrapartícula es un fenómeno dominante en el proceso de adsorción de TCP en la inorgano-organo arcilla.

Tabla 14. Parámetros cinéticos (C , $K_{int 1}$ y $K_{int 2}$) predichos por el modelo IDM para TCP.

TCP [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$]	IDM					
	$K_{int 1}$ [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2}}$]	C [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	R^2	$K_{int 2}$ [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}\cdot\text{min}^{1/2}}$]	C [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	R^2
15	$0,26 \pm 0,04^a$	$11,6 \pm 0,3^a$	0,75	$0,045 \pm 0,008^a$	$13,4 \pm 0,1^a$	0,74
25	$0,53 \pm 0,06$	$16,9 \pm 0,4$	0,88	$0,07 \pm 0,02$	$20,9 \pm 0,2$	0,69

^a Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

Isotermas de adsorción de IMPH

Los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción de IMPH a las tres temperaturas se observan en la [figura 22](#). Los parámetros de adsorción de acuerdo con los modelos de isotermas Freundlich y Langmuir se encuentran en la [tabla 15](#) mientras que los correspondientes al modelo de Dubinin-Radushkevitch se encuentra en la [tabla 16](#).

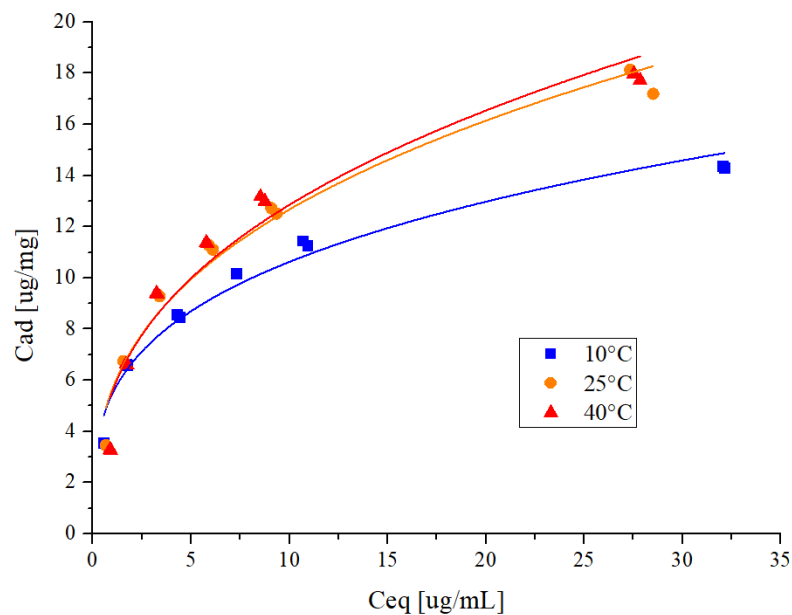


Figura 22. Isotermas de adsorción a 10, 25 y 40°C para IMPH. La línea sólida muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich.

Del ajuste de los datos a los diferentes modelos de adsorción se obtuvieron valores de R^2 iguales o superiores a 0,94.

El modelo de Freundlich corresponde a un modelo de adsorción empírico en el cual los sitios de adsorción no son homogéneos y a su vez no tienen un límite en la carga máxima de adsorción, esto permite generar multicapas sobre la superficie del adsorbente (Brazesh y col., 2021; De Oliveira y col., 2016). El parámetro K_F representa tanto la capacidad de adsorción como la afinidad, usualmente a valores más grandes de K_F existirá una mayor adsorción, mientras que $1/n$ representa la intensidad de la adsorción y el grado de no linealidad entre la concentración en solución y la concentración adsorbida (Sarkar y col., 2012). El parámetro K_F obtenido del ajuste de los datos al modelo de Freundlich ([tabla 15](#)) muestra que la temperatura no influiría significativamente en la capacidad de adsorción. A pesar de lo anterior existe una significativa diferencia cuando se comparan los valores de $1/n$

si se tiene en cuenta la temperatura de 10°C lo que puede indicar que en términos globales el proceso sería de naturaleza endotérmica. Además, el parámetro $1/n$ indicó que a 10°C existe una pronta saturación del adsorbente [Fe,Al]-Mt (figura 22).

El modelo de Langmuir corresponde a un modelo de adsorción teórico, en el cual la adsorción ocurre en una monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción, además, asume que la interacción entre las moléculas adsorbidas es despreciable (Brazesh y col., 2021). El parámetro K_L está relacionado con la energía libre de reacción y es una medida de la afinidad del adsorbente por el adsorbato, en general para buenos adsorbentes Q_{max} y K_L son grandes (Marco-Brown y col., 2014; Flores y col., 2017). En base a los resultados se observa que el valor de Q_{max} aumentó a medida que la temperatura fue mayor, mientras que lo contrario ocurrió para K_L .

Tabla 15. Parámetros de adsorción de acuerdo con los modelos de Freundlich y Langmuir para IMPH.

T°	Freundlich			Langmuir		
	K_F [$\frac{\mu g}{mg}$]	$1/n$	R^2	Q_{max} [$\frac{\mu g}{mg}$]	K_L [$\frac{mL}{mg}$]	R^2
10°C	$5,5 \pm 0,3^a$	$0,29 \pm 0,02^a$	0,97	$14,4 \pm 0,6^a$	$0,41 \pm 0,06^a$	0,95
25°C	$5,7 \pm 0,3$	$0,35 \pm 0,02$	0,96	$18,9 \pm 0,8$	$0,28 \pm 0,04$	0,97
40°C	$5,6 \pm 0,4$	$0,36 \pm 0,03$	0,94	$20,0 \pm 0,5$	$0,25 \pm 0,02$	0,99

^a Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

El modelo de Dubinin-Radushkevitch asume que la adsorción ocurre en un adsorbente con una superficie heterogénea, la cual contiene potenciales de adsorción disímiles. Además, permite distinguir entre una adsorción a través de intercambio iónico o una simple adsorción física (Sarkar y col., 2012; Özcan y col., 2005; Foo y Hameed, 2010; Kuo y col., 2008). Se observa que las Q_{max} predichas por el modelo son superiores a las predichas por Langmuir y aumentan a medida que la temperatura es mayor (tabla 16), no obstante, estos valores se obtuvieron en un intervalo muy acotado de concentraciones y una adecuada proyección del Q_{max} se debería realizar en un intervalo mayor. El parámetro E permite diferenciar si el tipo de interacción que se da entre las moléculas de IMPH y [Fe,Al]-Mt, ocurre mediante un intercambio iónico o una simple adsorción física. Si la magnitud de E se encuentra entre 8 y $16 \frac{kJ}{mol}$, el proceso de adsorción ocurre mediante intercambio iónico,

mientras que para valores de $E < 8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, el proceso de adsorción es de naturaleza física (Sarkar y col., 2012; Özcan y col., 2005). Para cada temperatura el valor de E obtenido fue de $\approx 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, por lo cual, la interacción entre IMPH y [Fe,Al]-Mt ocurre mediante intercambio iónico. Sin embargo, lo anterior no es posible ya que IMPH es una molécula no ionizable. Esto se debe a que el modelo de Dubinin-Radushkevitch presenta sus propias limitantes, se ajusta bien cuando se trabaja a elevadas actividades del soluto y para intervalos de concentración intermedios, pero presenta propiedades insatisfactorias cuando se trabaja con bajas presiones de vapor (Foo y Hammed, 2010).

Tabla 16. Parámetros de adsorción de acuerdo con el modelo de Dubinin-Radushkevitch para IMPH.

T°	Dubinin-Radushkevitch			
	Q _{max} [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	K _{DR} [$\frac{\text{mol}^2}{\text{J}^2}$]	E [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	R ²
10°C	42 ± 2 ^a	(2,6 ± 0,1 ^a) x10 ⁻⁹	13,81	0,99
25°C	66 ± 6	(2,9 ± 0,1) x10 ⁻⁹	13,22	0,98
40°C	73 ± 9	(2,7 ± 0,2) x10 ⁻⁹	13,55	0,96

^a Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

Finalmente, si bien todos los modelos presentaron buenos ajustes sus parámetros no fueron concordantes, lo cual no permitió discernir con la suficiente evidencia el proceso por el cual ocurre la adsorción entre IMPH y [Fe,Al]-Mt, ésta última podría presentar sitios de adsorción disímiles dadas las características de su síntesis, pero esto no puede ser confirmado con los datos obtenidos. Por otra parte, se realizó un estudio de degradación de IMPH por efecto de la temperatura, donde se concluyó que éste no se degrada a las temperaturas de trabajo utilizadas.

Isotermas de adsorción de TCP

Los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción de TCP a las tres temperaturas se observan en la [figura 23](#). Los datos ajustados a los modelos de Freundlich y Langmuir se encuentran en la [tabla 17](#) mientras que el ajuste al modelo de Dubinin-Radushkevitch se encuentra en la [tabla 18](#).

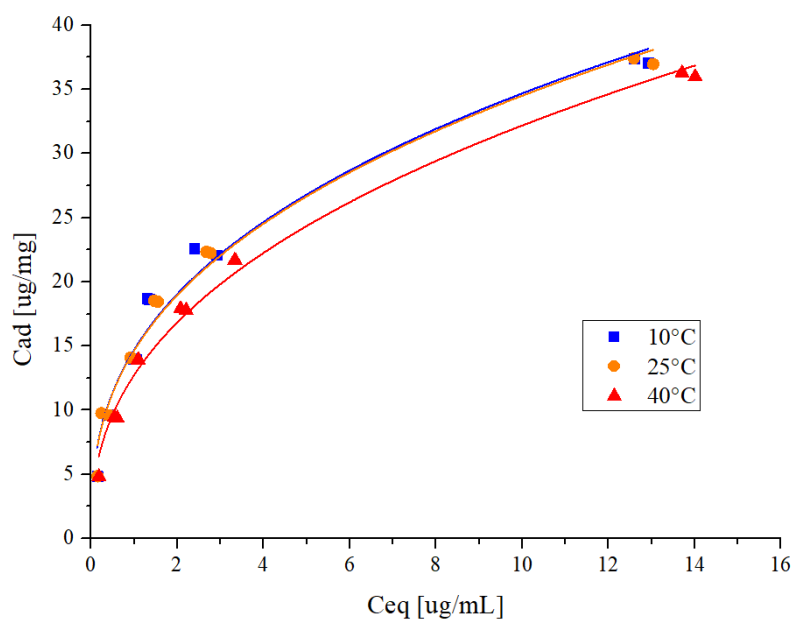


Figura 23. Isotermas de adsorción a 10, 25 y 40°C para TCP. La línea sólida muestra el ajuste de los datos al modelo de Freundlich.

Del ajuste de los datos a los diferentes modelos de adsorción se observa que presentaron valores de R^2 iguales o superiores a 0,96.

Los resultados del modelo de Freundlich muestran que los valores de K_F y $1/n$ son muy cercanos entre 10 y 25°C, por lo cual, entre estas temperaturas no existe diferencia en la capacidad y afinidad del adsorbente. Por otra parte, a 40°C se observa un menor valor de K_F lo que indica una menor capacidad de adsorción de la arcilla, si bien el parámetro $1/n$ es mayor, su error estándar está dentro del rango de las otras temperaturas, por lo cual, puede ser considerado idéntico. El modelo presenta un buen ajuste por lo cual 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt se comportaría como un adsorbente con sitios de adsorción heterogéneos, esto es concordante con la síntesis del adsorbente ya que corresponde a una arcilla pilarizada híbrida la cual fue modificada posteriormente con un QAC, lo cual conlleva a la obtención de un material con sitios de adsorción disímiles.

El modelo de Langmuir presentó valores de Q_{\max} prácticamente idénticos entre las temperaturas, mientras que la K_L fue menor a medida que la temperatura fue mayor. Además, presentó el ajuste más bajo entre los modelos, esto se debería a que 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt como se discutió anteriormente presentaría sitios de adsorción no homogéneos.

Tabla 17. Resultados de los ajustes a los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir para TCP y sus parámetros de adsorción (K_F , $1/n$, Q_{\max} , K_L).

T°	Freundlich			Langmuir		
	K_F [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	$1/n$	R^2	Q_{\max} [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	K_L [$\frac{\text{mL}}{\text{mg}}$]	R^2
10°C	14,7 ± 0,6 ^a	0,37 ± 0,02 ^a	0,97	41,3 ± 1,9 ^a	0,57 ± 0,07 ^a	0,97
25°C	14,6 ± 0,5	0,37 ± 0,02	0,98	41,2 ± 2,2	0,55 ± 0,08	0,96
40°C	12,7 ± 0,4	0,40 ± 0,01	0,99	41,5 ± 2,0	0,40 ± 0,05	0,97

^a Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

En el modelo de Dubinin-Radushkevitch se observa que las Q_{\max} predichas son superiores a las predichas por Langmuir y aumentan con el aumento de la temperatura, no obstante, al igual que con IMPH estos valores se obtuvieron con un bajo intervalo de concentraciones y una adecuada proyección del Q_{\max} se debería realizar también con un intervalo mayor. La energía libre obtenida fue de $\approx 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, por lo cual, la interacción entre TCP y 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt ocurre mediante intercambio iónico. Esto es posible ya que TCP es una molécula ionizable ($\text{pK}_a = 4,55$).

Tabla 18. Resultados del ajuste al modelo de adsorción de Dubinin-Radushkevitch para TCP y sus parámetros de adsorción (Q_{\max} , K_{DR} , E).

T°	Dubinin-Radushkevitch			
	Q_{\max} [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}$]	K_{DR} [$\frac{\text{mol}^2}{\text{J}^2}$]	E [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	R^2
10°C	162 ± 18 ^a	(2,90 ± 0,20 ^a) x 10 ⁻⁹	13,08	0,97
25°C	177 ± 12	(2,70 ± 0,10) x 10 ⁻⁹	13,56	0,99
40°C	195 ± 8	(2,71 ± 0,06) x 10 ⁻⁹	13,58	0,99

^a Las desviaciones estándar corresponden al error del modelo.

Experimentos de desorción de IMPH

Los resultados de desorción de IMPH a las 3 concentraciones utilizadas se observan en la **figura 24**.

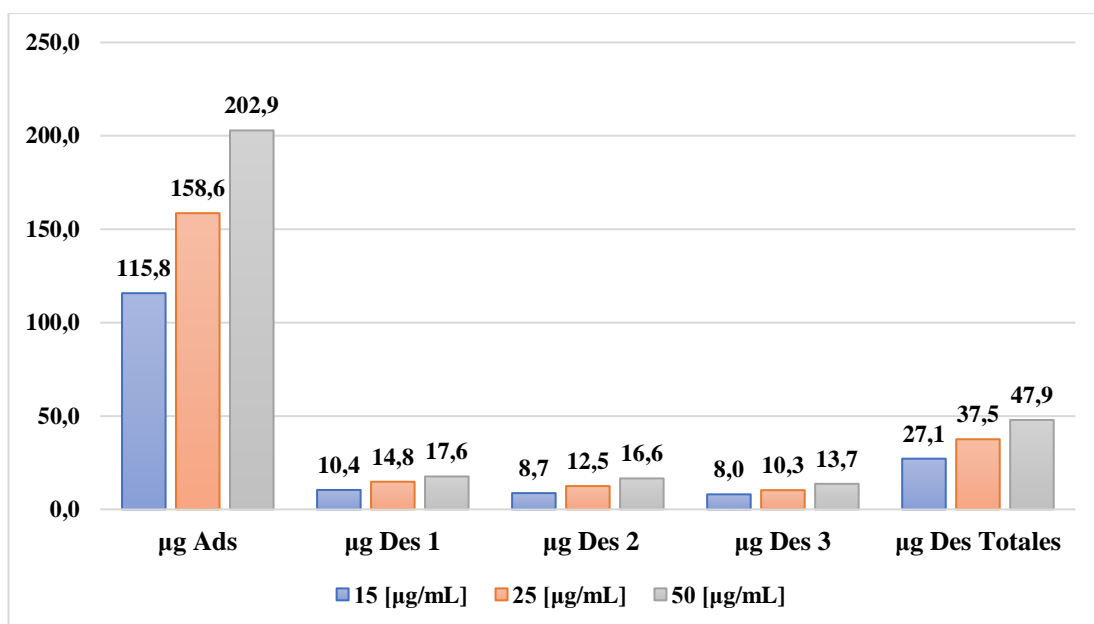


Figura 24. Cantidad desorbida de IMPH mediante 3 ciclos de desorción.

Se observa que para una concentración inicial de $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ (150 µg de IMPH) se adsorbieron 115,8 µg (77,2%), luego de realizar 3 ciclos de desorción se desorbieron 27,1 µg lo que equivale a una pérdida del 23,4% de la cantidad inicial adsorbida. Para una concentración inicial de $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ (250 µg) se adsorbieron 158,6 µg (63,44%), luego de los 3 ciclos se desorbieron 37,5 µg (23,64%). Finalmente, para una concentración inicial de $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ (500 µg) se adsorbieron 202,9 µg (40,58%) y luego de realizar los 3 ciclos se desorbieron 47,9 µg (23,6%). Los resultados en base a los porcentajes de desorción indicaron que la concentración inicial utilizada no afectó en gran medida, quedando retenido en promedio 76,4% del IMPH adsorbido. Por otra parte, se observa que la cantidad desorbida a medida que se aumentan los ciclos de desorción disminuye levemente, siendo el mayor valor para el primer ciclo y el más bajo para el tercer ciclo, esto es esperable considerando que en el primer ciclo se eliminan todas aquellas moléculas que no lograron alcanzar un adecuado equilibrio de adsorción con los pilares de la arcilla. En adición a lo anterior, las condiciones de desorción utilizadas son

muy intensas (más similares a un proceso de extracción), por lo cual, en condiciones normales de equilibrio en el suelo la cantidad de IMPH desorbida sería aún menor.

Experimentos de desorción de TCP

Los resultados de desorción de TCP a las 3 concentraciones utilizadas se observan en la **figura 25**.

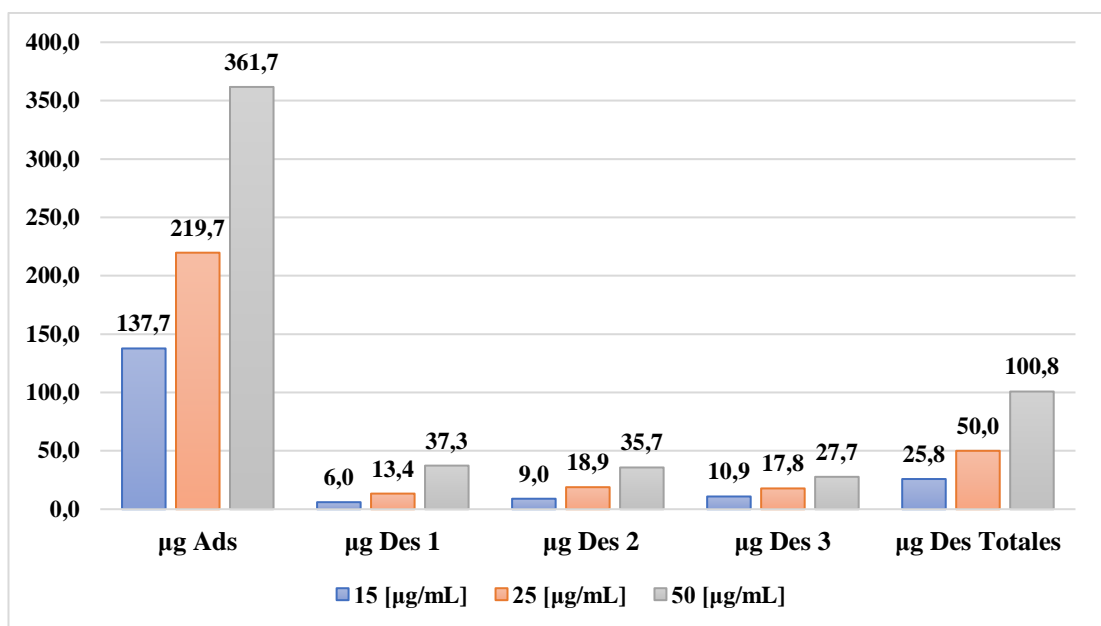


Figura 25. Cantidad desorbida de TCP mediante 3 ciclos de desorción.

Se observa que a una concentración inicial de $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ (150 µg de TCP) se adsorbieron 137,7 µg (91,8%), luego de realizar 3 ciclos de desorción se desorbieron 25,8 µg (18,74%). Para una concentración inicial de $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ (250 µg) se adsorbieron 219,7 µg (87,88%), luego de los 3 ciclos se desorbieron 50,0 µg (22,76%). Finalmente, para una concentración inicial de $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$ (500 µg) se adsorbieron 361,7 µg (72,34%) y luego de los 3 ciclos se desorbieron 100,8 µg (27,87%). Los resultados en base a los porcentajes de desorción muestran una dependencia de la concentración inicial utilizada, ya que aumentaron a mayores concentraciones. Los porcentajes de desorción de TCP fueron mayores a los obtenidos con IMPH, esto se debe a que en el caso de TCP existe una interacción desfavorable con la inórgano-órgano arcilla por efecto de las cargas negativas, lo cual si bien disminuye por la incorporación del QAC favorece la desorción.

5.3.- Efecto de la matriz del suelo en la capacidad de adsorción de las arcillas

Efecto de la matriz del suelo en el proceso de adsorción de IMPH

Los resultados del efecto de la matriz en la adsorción de IMPH en los suelos Rinconada y Metrenco sin enmendar y enmendados mediante la adición de [Fe,Al]-Mt se observan en la [tabla 19](#).

Tabla 19. Efecto de la matriz en la capacidad de adsorción de IMPH en suelos modificados mediante el uso de 20 mg de [Fe,Al]-Mt.

Suelo	Suelo [g]	Cantidad adsorbida total [µg]	Cantidad adsorbida en la arcilla [µg]	$C_{ad} \left[\frac{\mu g}{mg \text{ arcilla}} \right]$	$K_d \left[\frac{mL}{g \text{ suelo}} \right]$
Rinconada	0	61,90	-	3,10	-
	2 ^a	7,07	-	-	0,38
	0,5	16,25	14,49	0,72	3,88
	1	14,07	10,54	0,53	1,64
	2	13,06	5,99	0,30	0,75
Metrenco	0	61,1	-	3,06	-
	2 ^a	6,71	-	-	0,36
	0,5	43,02	41,34	2,07	15,10
	1	38,48	35,12	1,76	6,25
	2	36,88	30,17	1,51	2,39

^a Sin arcilla.

En primer lugar, el suelo Rinconada sin enmendar presentó una baja capacidad de adsorción de IMPH (7,07 µg), por consiguiente, en los estudios de movilidad la adsorción dependerá principalmente del efecto de la [Fe,Al]-Mt. En segundo lugar, el uso de suelo enmendado no aumentó en gran medida la adsorción de IMPH (14,49 µg), muy por el contrario, disminuyó hasta 10 veces cuando se utilizaron 2 g de suelo (5,99 µg). Esto se evidenció posteriormente en los resultados de movilidad con el suelo Rinconada ([ver sección 5.4.1](#)). Por lo cual, se infiere que el suelo Rinconada libera compuestos que son adsorbidos por [Fe,Al]-Mt disminuyendo de esta manera el número de sitios vacantes para la posterior

adsorción de IMPH. Por otra parte, para el suelo Metrenco se observa una adsorción similar a la obtenida por el suelo Rinconada sin enmendar (6,71 μg), por lo que al igual que con el suelo Rinconada la adsorción obtenida en los estudios de movilidad dependerá principalmente del efecto de la arcilla. Por el contrario, el suelo Metrenco enmendado presentó una buena capacidad de adsorción (41,34 μg), esto indicó que a diferencia del suelo Rinconada el suelo Metrenco libera en menor medida compuestos afines a la arcilla permitiendo de esta manera la adecuada adsorción de IMPH. En relación con las constantes de distribución (K_d) se observa que para el suelo Rinconada ($K_d = 0,38$) y Metrenco ($K_d = 0,36$) ambos sin enmendar se obtuvieron valores muy similares, lo cual concuerda con las bajas o nulas adsorciones de IMPH evidenciadas por otros investigadores en suelos de origen agrícola (Báez y col., 2015). Por el contrario, los suelos enmendados presentaron una gran diferencia entre sus K_d , siendo hasta más de 3 veces mayor en el suelo Metrenco ($K_d = 15,10$) que en el suelo Rinconada ($K_d = 3,88$). Como se mencionó con anterioridad esto se debería a la interferencia provocada por los compuestos propios del suelo Rinconada en la capacidad de adsorción de [Fe,Al]-Mt. Finalmente, el aumento de la cantidad de suelo provocó una disminución en las K_d tanto para el suelo Rinconada como para el suelo Metrenco, esto indicaría que si bien en el suelo Metrenco la disminución de la capacidad de adsorción de [Fe,Al]-Mt es menor, se vuelve relevante al aumentar la cantidad de suelo utilizado. Por consiguiente, se infiere que el proceso de adsorción de IMPH es de carácter no específico para la arcilla [Fe,Al]-Mt.

Efecto de la matriz del suelo en el proceso de adsorción de TCP

Los resultados del efecto de la matriz en la adsorción de TCP en los suelos Graneros y Rinconada sin enmendar y enmendados mediante la adición de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt se observan en la [tabla 20](#).

Tabla 20. Efecto de la matriz en la capacidad de adsorción de TCP en suelos modificados mediante el uso de 20 mg de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt.

Suelo	Suelo [g]	Cantidad adsorbida total [μg]	Cantidad adsorbida en la arcilla [μg]	C_{ad} [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mg arcilla}}$]	K_d [$\frac{\text{mL}}{\text{g suelo}}$]
Graneros	0	86,1	-	4,31	-
	2 ^a	13,65	-	-	0,8
	0,5	82,59	79,18	3,96	94,9
	1	78,68	71,85	3,59	36,9
	2	74,88	61,23	3,06	14,9
Rinconada	0	85,8	-	4,29	-
	2 ^a	22,70	-	-	1,5
	0,5	77,72	72,04	3,6	69,8
	1	74,26	52,90	3,15	28,8
	2	70,75	48,05	2,40	12,1

^a Sin arcilla.

En primer lugar, se observa que el suelo Graneros sin enmendar presentó adsorción de TCP (13,65 μg), por lo cual, en los estudios de movilidad la capacidad de adsorción de TCP no dependerá solo de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt, sino que también a la capacidad inherente del suelo. En segundo lugar, se observa que en el suelo Graneros enmendado la capacidad de adsorción aumentó considerablemente (82,59 μg) y a diferencia de [Fe,Al]-Mt esta capacidad no disminuyó en gran medida con el aumento de la cantidad de suelo. Por otra parte, en el suelo Rinconada sin enmendar se observa una gran capacidad del suelo en la adsorción de TCP (22,70 μg), por lo que al igual que lo discutido con el suelo Graneros la capacidad de adsorción en los estudios de movilidad no dependerá solo de la arcilla. En el suelo Rinconada enmendado se observa un aumento considerable en la capacidad de adsorción (77,72 μg), la cual no se vio perjudicada por el aumento de la cantidad de suelo. Finalmente, las K_d para los suelos Graneros

($K_d = 0,8$) y Rinconada ($K_d = 1,5$) ambos sin enmendar son concordantes con las capacidades de adsorción inherente a ellos. En los suelos enmendados se observa un aumento considerable de la K_d , lo cual concuerda con las capacidades de adsorción obtenidas. Por consiguiente, se infiere que a diferencia de [Fe,Al]-Mt la inórgano-órgano arcilla no se ve afectada por la presencia de compuestos que puedan ser liberados por los suelos, lo cual indica que es más específica en la adsorción que la arcilla pilarizada.

5.4.- Movilidad de IMPH y TCP en columna de suelos

Movilidad Tritio

Los resultados de movilidad del Tritio en los diferentes suelos se muestran en la [figura 26](#).

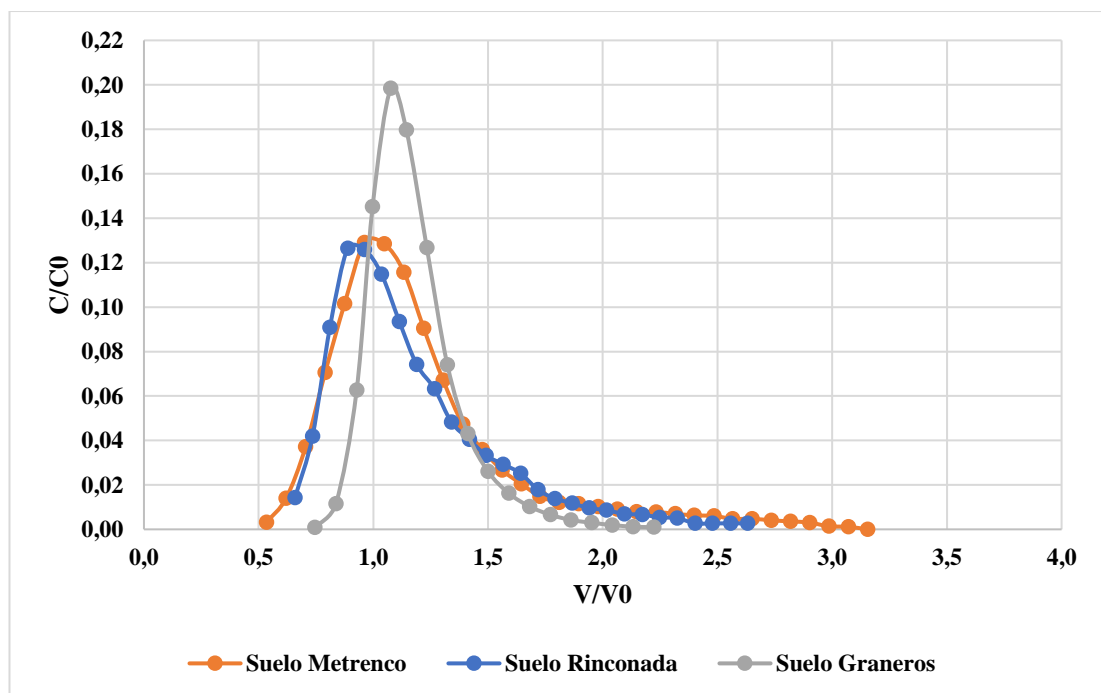


Figura 26. Movilidad de Tritio en los diferentes suelos.

La totalidad del Tritio agregado ($1 \mu\text{Ci}$) fue eluido en 2,22, 2,63 y 3,15 volúmenes de poro para los suelos Graneros, Rinconada y Metrenco, respectivamente, siendo el máximo en cada suelo muy cercano a 1 volumen de poro. Las curvas de ruptura son aproximadamente simétricas, indicando en ambos casos equilibrio físico, sin que el trazador siga caminos preferenciales o sea retenido en la fase líquida estancada retardando su elución.

5.4.1.- Movilidad de IMPH

Suelo Rinconada

Los resultados de movilidad para IMPH en el suelo Rinconada se observan en la [figura 27](#) y en la [tabla 21](#).

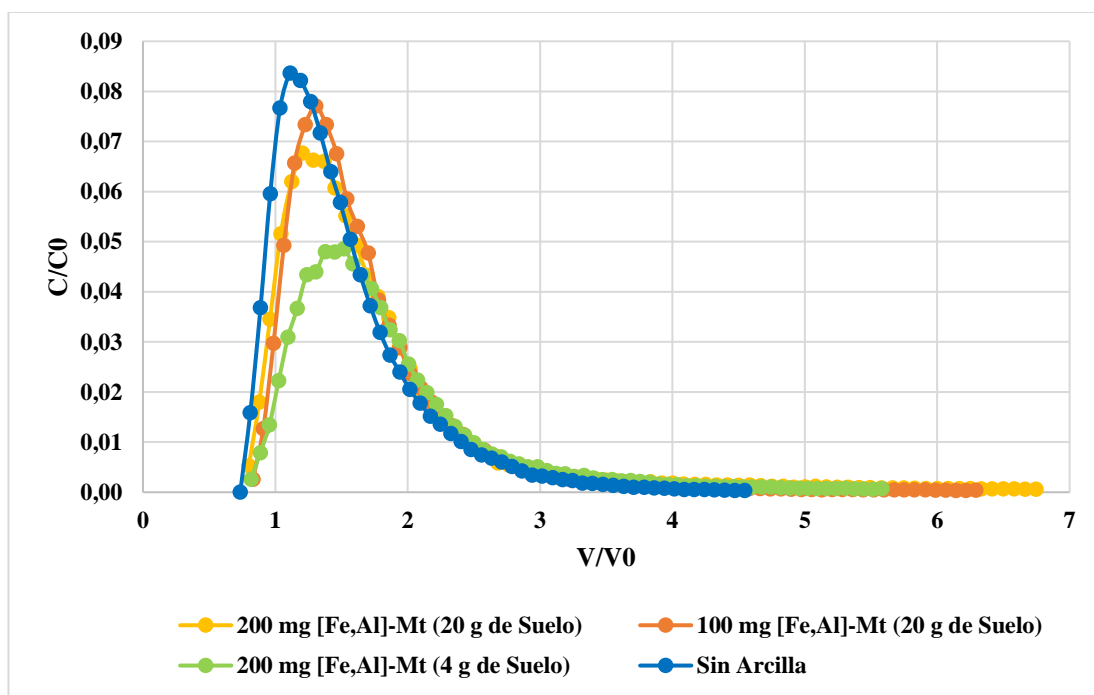


Figura 27. Movilidad de IMPH en suelo Rinconada con suelo enmendado y sin enmendar.

Tabla 21. Resultados de movilidad de IMPH en suelo Rinconada.

Cantidad de arcilla [mg]	Cantidad de suelo sobre la arcilla [g]	IMPH eluido en 3 volúmenes de poro [μg]	IMPH total eluido [μg]	Volúmenes de poro totales
0	-	97,4	99,6	4,5
100	20	85,8	89,8	6,3
200	20	82,1	88,3	6,8
200	4	75,4	81,3	5,6

En la movilidad en el suelo Rinconada sin enmendar se eluyeron 99,6 μg de los 100 μg agregados en 4,5 volúmenes de poro, esto permitió confirmar que IMPH es un compuesto

no retenido en este suelo lo que concuerda con un valor de $K_d = 0,38$ (obtenido en los estudios del efecto de la matriz). De acuerdo con lo anterior éste representa un tipo de suelo útil para observar el efecto en la disminución de la movilidad mediante el uso de la arcilla pilarizada. La primera y segunda enmienda se realizaron utilizando 100 y 200 mg de [Fe,Al]-Mt y una columna de 20 g de suelo sobre ellas. Los resultados para ambas movilidades indicaron una elución de 89,8 μg en 6,3 volúmenes de poro y 88,3 μg en 6,8 volúmenes de poro para 100 y 200 mg, respectivamente. En la [figura 27](#) se observa una clara disminución en los máximos de la curva de ruptura y, conjuntamente, un aumento en el factor de retardación lo cual evidencia el efecto de retención de la arcilla pilarizada con una adsorción de 10,2 μg y 11,7 μg , respectivamente, aun cuando se haya utilizado un gran volumen de eluyente. La baja adsorción concuerda con los resultados obtenidos en los estudios de la matriz del suelo, en los cuales se infirió que la matriz afecta de manera negativa la adsorción de IMPH debido a la posible ocupación de sitios activos de la arcilla con compuestos liberados desde el suelo. De lo anterior se desprende que la arcilla no sería específica en la adsorción del compuesto. Con el fin de disminuir el efecto de la matriz del suelo la tercera y última enmienda se realizó utilizando 200 mg de [Fe,Al]-Mt, pero con una columna de solo 4 g de suelo sobre ella. Bajo estas condiciones se retuvieron 18,7 μg al eluir con 5,6 volúmenes de poro. Cabe señalar que en todos los casos la elución se estudió hasta alcanzar los niveles de detección del método cromatográfico utilizado. Finalmente, en la [tabla 21](#) se compararon las adsorciones en igual cantidad de volúmenes de poro observando un aumento en la adsorción de IMPH a medida que aumentó la cantidad de arcilla utilizada y disminuyó la columna de suelo sobre ellas, esto indicó que la arcilla a pesar de no ser específica en la adsorción de IMPH es efectiva en la disminución de su movilidad.

Suelo Metrenco

Los resultados de movilidad para IMPH en el suelo Metrenco se observan en la [figura 28](#) y en la [tabla 22](#).

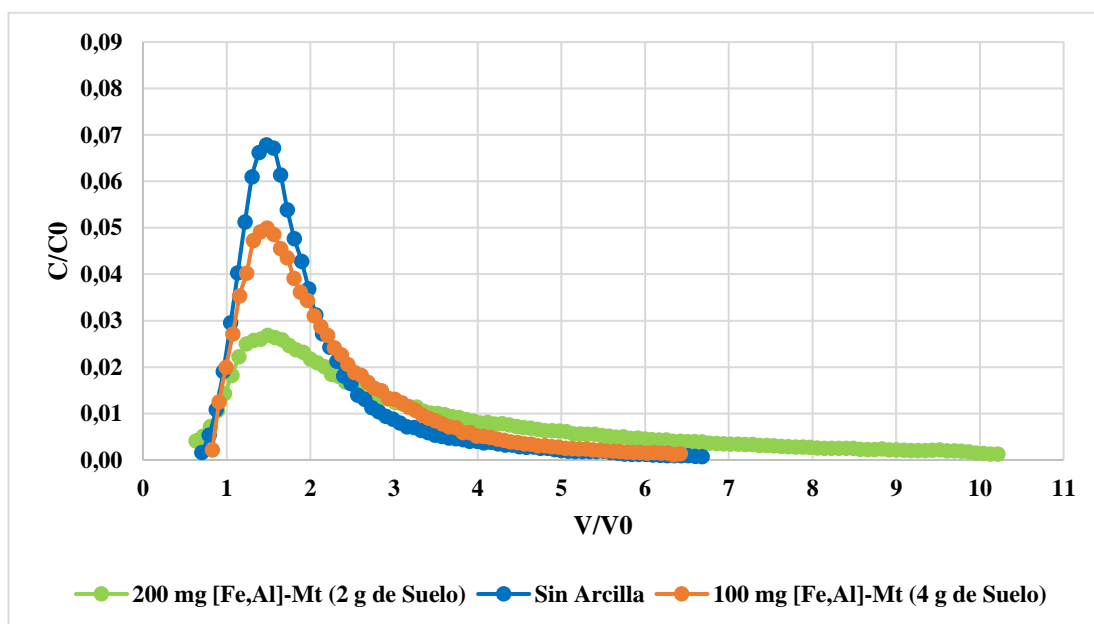


Figura 28. Movilidad de IMPH en suelo Metrenco con suelo enmendado y sin enmendar.

Tabla 22. Resultados movilidad de IMPH en suelo Metrenco.

Cantidad de arcilla [mg]	Cantidad de suelo sobre la arcilla [g]	IMPH eluido en 3 volúmenes de poro [μg]	IMPH total eluido [μg]	Volúmenes de poro totales
0	-	86,9	99,7	6,7
100	4	79,6	97,5	6,4
200	2	52,7	92,2	10,2

En el estudio de movilidad en el suelo Metrenco sin enmendar se eluyeron 99,7 μg de los 100 μg agregados en 6,7 volúmenes de poro, esto al igual que con el suelo Rinconada indicó que IMPH es un compuesto no retenido concordando con un valor de $K_d = 0,36$, obtenido previamente. La primera enmienda se realizó utilizando 100 mg de [Fe,Al]-Mt y una columna de suelo sobre ella de 4 g. Con estas condiciones se eluyeron 97,5 μg en 6,4 volúmenes de poro, estos resultados muestran una baja capacidad de adsorción de la arcilla debida a los efectos de matriz. No obstante, en la [figura 28](#) la curva de movilidad indica que,

a pesar de la menor capacidad de adsorción, la arcilla genera una importante disminución del máximo de elución de IMPH. La segunda enmienda se realizó utilizando 200 mg de [Fe,Al]-Mt, pero con una columna de 2 g de suelo sobre ella con el fin de disminuir el efecto de la matriz del suelo. Bajo estas condiciones se eluyeron 92,2 µg en 10,2 volúmenes de poro. En la [figura 28](#) el máximo de elución disminuyó en una mayor magnitud y un aumento en la cantidad de volúmenes de poro necesarios para la posterior elución (3,5 volúmenes de poro adicionales). Finalmente, en la [tabla 22](#) se compararon las adsorciones en igual cantidad de volúmenes de poro observando un aumento en la adsorción de IMPH a medida que aumentó la cantidad de arcilla utilizada, esto indicó que la arcilla a pesar de no ser específica en la adsorción de IMPH es efectiva en la disminución de su movilidad.

5.4.2.- Movilidad de TCP

Suelo Graneros

Los resultados de movilidad para TCP en el suelo Graneros se observan en la [figura 29](#) y en la [tabla 23](#).

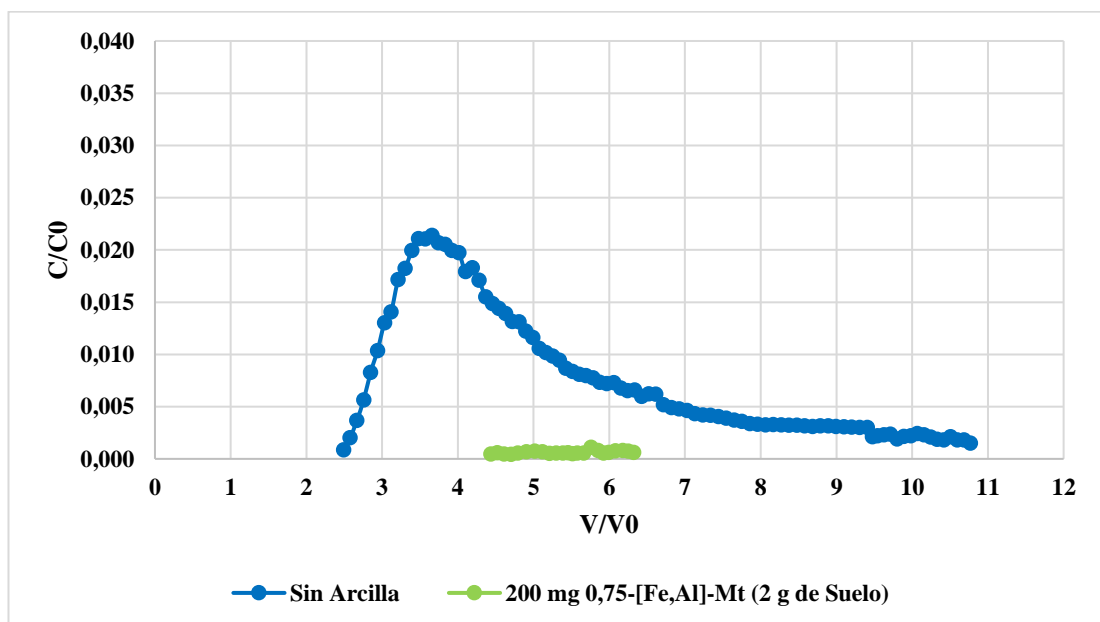


Figura 29. Movilidad de TCP en suelo Graneros con suelo enmendado y sin enmendar.

Tabla 23. Resultados movilidad TCP en suelo Graneros.

Cantidad de arcilla [mg]	Cantidad de suelo sobre la arcilla [g]	TCP eluido en 5 volúmenes de poro [µg]	TCP total eluido [µg]	Volúmenes de poro totales
0	-	42,0	69,2	10,8
200	2	0,4	1,4	6,3

En el estudio de movilidad de TCP en el suelo Graneros sin enmendar se eluyeron 69,2 µg de los 100 µg agregados en 10,8 volúmenes de poro. A pesar del bajo valor de K_d (0.8) para TCP en este suelo éste se retiene a lo largo de la columna con una importante cantidad de suelo. No obstante, en la [figura 29](#) se observa que la elución de TCP continuó más allá del término de las recolecciones. La enmienda se realizó utilizando 200 mg de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt y una columna de 2 g de suelo sobre ella. Bajo estas condiciones se eluyeron solamente 1,4 µg utilizando 6,3 volúmenes de poro.

Suelo Rinconada

Los resultados de movilidad para TCP en el suelo Rinconada se observan en la [figura 30](#) y en la [tabla 24](#).

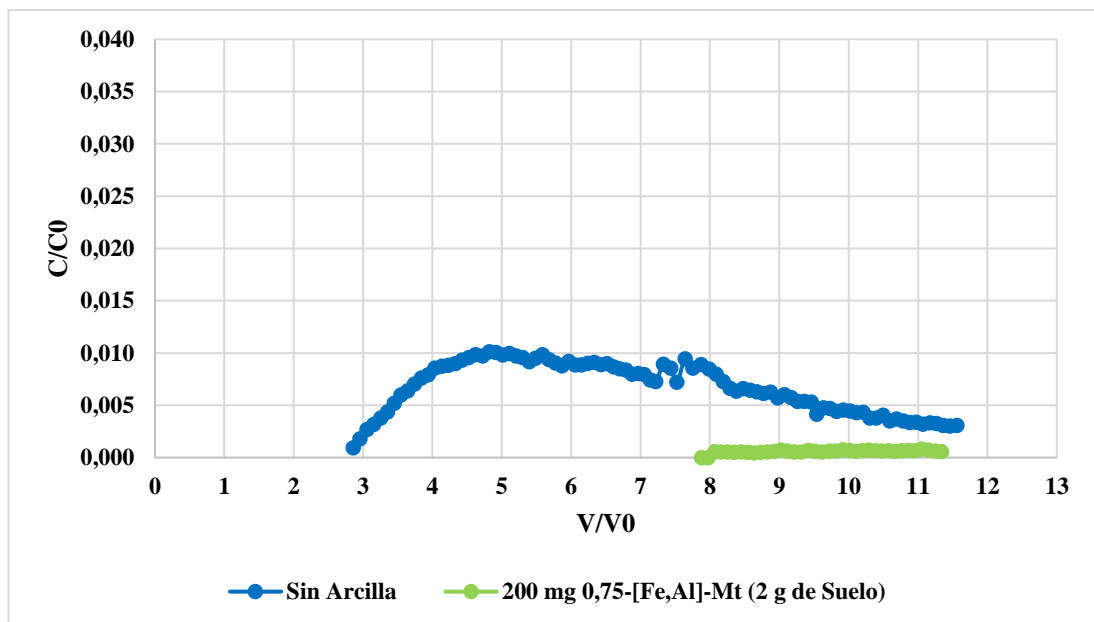


Figura 30. Movilidad de TCP en suelo Rinconada con suelo enmendado y sin enmendar.

Tabla 24. Resultados movilidad TCP en suelo Rinconada.

Cantidad de arcilla [mg]	Cantidad de suelo sobre la arcilla [g]	TCP eluido en 5 volúmenes de poro [μg]	TCP total eluido [μg]	Volúmenes de poro totales
0	-	16,0	61,0	11,6
200	2	0	2,2	11,4

En el estudio de movilidad en el suelo Rinconada sin enmendar se eluyeron 61,0 μg de los 100 μg agregados con 11,6 volúmenes de poro. Al igual que lo ocurrido en el suelo Graneros esta cantidad se debería a la capacidad inherente del suelo Rinconada en la adsorción de TCP ($K_d = 1,5$). Al igual que en el caso anterior en la [figura 30](#) se observa la tendencia a una elución posterior al término de las 120 fracciones, probablemente hasta alcanzar la totalidad agregada o un valor muy cercano a ésta. Comprobándose lo anterior mediante la determinación de TCP en fracciones posteriores superando los 13,6 volúmenes de poro, eluyéndose cantidades similares a las determinadas anteriormente. La enmienda se realizó utilizando 200 mg de 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt y una columna de 2 g de suelo sobre ella. Bajo estas condiciones se eluyeron 2,2 μg en 11,4 volúmenes de poro, en la [figura 30](#) se observa el comienzo de la elución a los 8 volúmenes de poro con valores detectables hasta los 11 volúmenes de poro. Por otra parte, en la [tabla 24](#) se compararon las adsorciones en igual cantidad de volúmenes de poro observando la gran capacidad de retención de TCP en la columna enmendada.

Finalmente, los resultados de los estudios de movilidad para TCP en ambos suelos muestran la gran efectividad de la arcilla empleada en su retención y también se demuestra su mayor especificidad comparada con la arcilla utilizada para la retención de IMPH.

6.- CONCLUSIÓN

En esta tesis se evaluó el uso de montmorillonitas pilarizadas como materiales de retención efectivos de IMPH y TCP, principales productos de degradación de los insecticidas organofosforados Diazinón y Clorpirifós en suelos agrícolas. Las principales conclusiones del estudio son las siguientes:

- 1) La caracterización de las arcillas pilarizadas por intercalación de cationes de [Fe,Al], Zr y Ti (inórgano arcillas) y de las arcillas posteriormente modificadas con HDTMA (inórgano-órgano arcillas) utilizando la determinación de IEP y PZC, la obtención de los espectros FTIR e imágenes mediante SEM, y la determinación de los valores de superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro permitieron comprobar el éxito del proceso de pilarización y su potencial como adsorbentes de los compuestos en estudio.
- 2) Las mayores capacidades de adsorción de IMPH y TCP se obtuvieron mediante la utilización de [Fe,Al]-Mt y 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt, respectivamente. Se concluyó que las inórgano-órgano montmorillonitas presentaron bajos valores de adsorción de IMPH, debido a la utilización de sitios activos por parte de HDTMA, disminuyendo la presencia de sitios ácidos de Lewis en los pilares los que favorecen la interacción con bases de Lewis como es el caso de IMPH. En el caso de TCP la modificación con HDTMA produjo una disminución de la carga negativa de las arcillas pilarizadas lo cual permitió una más favorable interacción entre la especie aniónica y el adsorbente, generándose además nuevos sitios de interacción para la adsorción de la especie neutra en solución.
- 3) El comportamiento cinético de IMPH y TCP fue descrito exitosamente mediante el modelo de pseudo-segundo orden, no obstante, el modelo de difusión intrapartícula juega un rol fundamental en el proceso de adsorción de ambos compuestos.
- 4) El comportamiento de adsorción de IMPH presentó un buen ajuste de los datos con los tres modelos de adsorción utilizados, sin embargo, los modelos aplicados no permiten obtener resultados concluyentes en base a las temperaturas utilizadas, entre los cuales se encuentra el tipo de sitios de adsorción presentes en [Fe,Al]-Mt, ésta por las características de sus síntesis debería presentar sitios de adsorción heterogéneos pero no se puede

confirmar con seguridad en base a los resultados obtenidos. El uso de un intervalo más amplio de temperaturas resulta inadecuado por las condiciones reales de los suelos y se presenta la posibilidad de degradación de los compuestos. Por otra parte, TCP presentó un buen ajuste de los datos para los tres modelos siendo el mejor el modelo de Dubinin-Radushkevitch. Éste indicó que la adsorción de TCP ocurre mediante un proceso de intercambio iónico. Además, el buen ajuste obtenido en el modelo de Freundlich permitió concluir que el adsorbente 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt presenta sitios de adsorción heterogéneos.

- 5) El comportamiento de desorción fue descrito exitosamente y se concluyó que tanto IMPH como TCP son compuestos con una baja desorción. Además, está se obtuvo mediante el uso de intensa agitación asimilándose más a un proceso de extracción y éstos no se encuentran comúnmente en los sistemas medio ambientales.
- 6) El efecto de la matriz en la adsorción de IMPH en los suelos Rinconada y Metrenco condujo a una menor capacidad de adsorción de [Fe,Al]-Mt. Esta disminución se debería a la liberación de compuestos afines con [Fe,Al]-Mt los cuales ocuparían sitios activos limitando la interacción con IMPH. Los estudios del efecto de la matriz de los suelos Rinconada y Graneros fueron poco significativos en la adsorción de TCP, elevándose los valores de K_d del suelo sin enmendar.
- 7) Concordante con los estudios de efectos de matriz y la falta de especificidad de [Fe,Al]-Mt en la adsorción IMPH en los suelos Rinconada y Metrenco, al disminuir la columna de suelo sobre la arcilla permitió mejorar la adsorción de IMPH lográndose disminuir la cantidad eluida y desplazar el factor de retardación. En base a lo anterior, tanto para el suelo Rinconada como para el suelo Metrenco se puede concluir que en las condiciones utilizadas el adsorbente [Fe,Al]-Mt permitiría mitigar la lixiviación de IMPH en suelos de origen agrícola. En los estudios de movilidad de TCP se concluyó que el adsorbente 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt permite la casi total retención del compuesto debido a su elevada capacidad de adsorción y a los escasos efectos de la matriz de ambos suelos.
- 8) Como conclusión final los dos adsorbentes, [Fe,Al]-Mt y 0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt permiten mitigar la lixiviación o hacer posible la total retención de IMPH y TCP, respectivamente. Dada la nula reactividad de IMPH en suelos, incluyendo aquéllos con

importantes contenidos de materia orgánica y demostrada la importante interacción de IMPH con [Fe,Al]-Mt se podría extender la aplicación de este adsorbente en suelos con otras propiedades físico-químicas teniendo en cuenta las condiciones apropiadas acordes con la disminución de los efectos negativos de la matriz.

7.- BIBLIOGRAFÍA

1. Anasac Control. 2022. Insecticida Diazinón 40 WP. [en línea] <https://www.anasaccontrol.cl/producto/diazinon-40-wp/>.
2. Awad, A., Shaikh, S., Jalab, R., Gulied, M., Nasser, M., Benamor, A., Adham, S. 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology* 228, 115719.
3. Báez, M.E., Espinoza, J., Silva, R., Fuentes, E. 2015. Sorption-desorption behavior of pesticides and their degradation products in volcanic and nonvolcanic soils: interpretation of interactions through two-way principal component analysis. *Environ Sci Pollut Res* 22:8576-8585.
4. Báez, M.E., Espinoza, J., Silva, R., Fuentes, E. 2017. Influence of selected cyclodextrins in sorption-desorption of chlorpyrifos, chlorotalonil, diazinon, and their main degradation products on different soils. *Environ Sci Pollut Res* 24:20908-20921.
5. Báez, M.E., Espinoza, J., Fuentes, E. 2018. Degradation kinetics of chlorpyrifos and diazinon in volcanic and non-volcanic soils: influence of cyclodextrins. *Environ Sci Pollut Res*.
6. Bahranowski, K., Włodarczyk, W., Wisła-Walsh, E., Gawel, A., Matusik, J., Klimek, A., Gil, B., Michalik-Zym, A., Rula, D., Socha, R.P., Serwicka, E.M. 2015. [Ti,Zr]-pillared montmorillonite – A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. *Microporous and Mesoporous Materials* 202, 155-164.
7. Baloyi, J., Ntho, T., Moma, J., 2018. Synthesis and applications of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. *RSC Adv.*, 2018, 8, 5197.
8. Barakan, S., Aghazadeh, V. 2021. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 28: 2572-2599.
9. Baskaran, S., Kookana, R.S., Naidu, R. 2003. Contrasting behaviour of chlorpyrifos and its primary metabolite, TCP (3,5,6-trichloro-2-pyridinol), with depth in soil profiles. *Australian Journal of Soil Research* 41, 749-760.
10. Bouras, O., Bollinger, J., Baudu, M., Khalaf, H., 2007. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Applied Clay Science* 37, 240-250.
11. Brazesh, B., Mousavi, S.M., Zarei, M., Ghaedi, M., Bahrani, S., Hashemi, S.A. 2021. Chapter 9: Biosorption. In: *Interface Science and Technology*, Volume 33, pp 587-628.

12. Caceres, L., Escudey, M., Fuentes, E., Baez, M.E. 2010. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* 179, 795–803.
13. Casanova, M., Haberland, J., Seguel, O., Kremer, C., Vera, W., Benavides, C. 2008. Estándares y criterios de rehabilitación de suelos sometidos a extracción de áridos. *Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile*. 16p.
14. Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., Benavente, M. 2014. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Nexo Revista Científica*, 26 (2), 56–68.
15. Chang, P-H., Liu, P., Sarkar, B., Mukhopadhyay, R., Yang, Q-Y., Tzou, Y-M., Zhong, B., Li, X., Owens, G. 2021. Unravelling the mechanism of amitriptyline removal from water by natural montmorillonite through batch adsorption, molecular simulation and adsorbent characterization studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 598, 379-387.
16. Chauhan, M., Vipin, S., Suthar, S. 2020. Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*.
17. Chauhan, T., Udayakumar, M., Shehab, M.A., Kristály, F., Leskó, A.K., Ek, M., Wahlqvist, D., Tóth, P., Hernadi, K., Németh, Z. 2022. Synthesis, characterization, and challenges faced during the preparation of zirconium pillared clays. *Arabian Journal of Chemistry* 15, 103706.
18. Chen, J., Lu, J., Su, L., Ruan, H., Zhao, Y., Lee, C., Cai, Z., Wu, Z., Jiang, Y. 2022. Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Mongolian Montmorillonite after Aluminum Pillaring. *Applied Sciences*, 12, 3182.
19. CIA (Central Intelligence Agency). 2018. THE WORLD FACTBOOK. [en línea] [#https://web.archive.org/web/20110816021348/https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/fields/2048.html?countryName=Chile&countryCode=ci®ionCode=sa](https://web.archive.org/web/20110816021348/https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/fields/2048.html?countryName=Chile&countryCode=ci®ionCode=sa)
20. Cool, P., Vansant, F.E. 1998. Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications. *Molecular Sieves*, Vol. 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
21. De Oliveira, T., Guégan, R., Thiebault, T., Milbeau, C.L., Muller, F., Teixeira, V., Giovanela, M., Boussafir, M. 2016. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*.

22. EC, 1998. European Commission (EU) Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Off. J. Eur. Communities, Article L330, pp.32-54.
23. Emole, P.O., Onwuka, K.E., Emeruwa, C.N. 2022. Iron Pillared Clay for Sorption of Toluene in Aqueous Solution: Kinetics and Equilibrium Studies. *International Journal of Chemical Engineering and Processing* 8, 1-10.
24. Ferreira, S.L.C., dos Santos, W.N.L., Quintella, C.M., Neto, B.B., Bosque-Sendra, J.M. 2004. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review. *Talanta* 63, 1061-1067.
25. Figueroa, D., Moreno, A., Hormaza, A. 2014. Equilibrium, thermodynamic and kinetic models for the adsorption of red40 onto corn cob. *Revista Ingenierías Universidad de Medellin*, vol. 14, pp 105-120.
26. Flore de Preneuf. 2022. Alimentos y Agricultura (I). [en línea] <https://www.bancomundial.org/es/topic/agriculture/overview#1>
27. Flores, F., Undabeytia, T., Morillo, E., Torres, R. 2017. Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: adsorption/desorption and flocculation studies. *Environ Sci Pollut Res* 24:14463-14476.
28. Flores, F.M., Undabeytia, T., Jaworski, M., Morillo, E., Torres Sánchez, R.M. 2020. Organo-montmorillonites as adsorbent materials for thiophanate-methyl removal: adsorption-desorption studies and technological applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
29. Foo, K.Y., Hameed, B.H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10.
30. Gil, A., Assis, F.C.C., Albeniz, S., Korili, S.A. 2011. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal* 168, 1032-1040.
31. González-Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A. 2015. Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. *Applied Clay Science* 118, 124-130.
32. Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 146, 362-371.
33. Haerifar, M., Azizian, S. 2013. Mixed Surface Reaction and Diffusion-Controlled Kinetic Model for Adsorption at the Solid/Solution Interface. *Journal of Physical Chemistry* 117, 8310-8317.

34. Harsha, M., K. Anoop, K., Renjith, P., Sandhya, S. 2019. Stirring-ageing technique to develop zirconium-pillared bentonite clay along with its surface profiling using various spectroscopic techniques. *Research on Chemical Intermediates* 46:639-660.
35. He, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R., Theng, B., Bergaya, F. 2014. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science* 100, 22-28.
36. Ho, Y.S., McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE. Vol. 76*, 332.
37. INECC (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático). 2007. Características Físicoquímicas de los Plaguicidas y su Transporte en el Ambiente. [en línea] http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/descargas/caracteristicas_fyq_plaguicidas.pdf
38. Kuo, C-Y., Wu, C-H., Wu, J-Y. 2008. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 327, 308-315.
39. Kumararaja, P., Manjaiah, K.M., Datta, S.C., Sarkar, B. 2017. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterization, equilibrium study and plant growth experiment. *Applied Clay Science* 137, 115-122.
40. Kushwaha, J.P., Srivastava, V.C., Mall, I.D. 2010. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. *Bioresource Technology* 101, 3474-3483.
41. Lee, S.M., Tiwari, D. 2012. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science* 59-60, 84-102.
42. Lee, S.M., Lalmunsianna, Thanhmingliana, Tiwari, D. 2015. Porous hybrid materials in the remediation of water contaminated with As (III) and As (V). *Chemical Engineering Journal* 270, 496-507.
43. Li, S-Z., Wu, P-X. 2010. Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu (II) and Co (II). *Journal of Hazardous Materials* 173, 62-70.
44. Linh, N.L.M., Duong, T., Duc, H.V., Thu, N.T.A., Lieu, P.K., Hung, N.V., Hoa, L.T., Khieu, D.Q. 2020. Phenol Red Adsorption from Aqueous Solution on the Modified Bentonite. *Journal of Chemistry*, 1-14.
45. Lima, E., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I. 2019. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption

- equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids* 273, 425–434.
46. Liu, Y., Xu, H., Yang, S-F., Tay, J-H. 2003. A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. *Journal of Biotechnology* 102, 233-239.
 47. Machado, F.M., Bergmann, C.P., Lima, E.C. 2014. Adsorption of a textile dye from aqueous solutions by carbon nanotubes. *Materials Research* 17, 153-160.
 48. Mahadevan, H., Krishnan, K.A., Pillai, R.R., Sudhakaran, S. 2020. Stirring-ageing technique to develop zirconium-pillared bentonite clay along with its surface profiling using various spectroscopic techniques. *Research on Chemical Intermediates* 46, 639-660.
 49. Mahler, B.J., Nowell, L.H., Sandstrom, M.W., Bradley, P.M., Romanok, K.M., Konrad, C.P., Van Metre, P.C. 2021. Inclusion of Pesticide Transformation Products Is Key to Estimating Pesticide Exposures and Effects in Small U.S. Streams. *Environ. Sci. Technol.* 55, 4740-4752.
 50. Madejová, J., Gates, W.P., Petit, S. 2017. IR Spectra of Clay Minerals. *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*, 107-149.
 51. Manisha, C., Vipin, S., Surendar, S. 2020. Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. *Journal of Cleaner Production* 258, 120686.
 52. Marco-Brown, J.L., Barbosa-Lema, C.M., Torres Sánchez, R.M., Mercader, R.C., dos Santos Afonso, M. 2012. Adsorption of Picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science* 58, 25-33.
 53. Marco-Brown, J.L., Areco, M.M., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M. 2014. Adsorption of Picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 449, 121-128.
 54. Marco-Brown, J.L., Undabeytia, T., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M. 2017. Slow-release formulations of the herbicide Picloram by using Fe-Al pillared montmorillonite. *Environ Sci Pollut Res* 24:10410-10420.
 55. Matthes, W., Khar, G. 2000. Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 48, No. 6, 593-602.
 56. Melin, J., Guillon, A., Enault, J., Esperanza, M., Dauchy, X., Bouchonnet, S. 2020. How to select relevant metabolites based on available data for parent molecules: Case of neonicotinoids, carbamates, phenylpyrazoles and organophosphorus compounds in French water resources. *Environmental Pollution*, Vol. 265, 114992.

57. Mnasri-Ghnimi, S., Frini-Srasra, N. 2019. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science* 179, 105151.
58. Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mirak, S.H.M., Asasian-Kolur, N., Sharifian, S. 2021. A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection* 147, 8-36.
59. NPIC (National Pesticide Information Center). 2012. Pesticidas ¿Cuál es mi riesgo? [en línea] <http://npic.orst.edu/factsheets/WhatsMyRisk.es.html>
60. OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 2004. Test No. 312: Leaching in Soil Columns, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/9789264070561-en>.
61. Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A. 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 266, 73-81.
62. Ouellet-Plamondon, C., Lynch, R., Al-Tabbaa, A. 2012. Comparison between granular pillared, organo- and inorgano-organo-bentonites for hydrocarbon and metal ion adsorption. *Applied Clay Science* 67-68, 91-98.
63. Pinzón-Bedoya, M., Villamizar, L. 2009. Kinetic modeling biosorption of Cr(III) using Orange Shell. *Dyna rev. Fac. nac. Minas*, Vol. 76, pp. 95-106.
64. Roberts, T., Huston, D. 2007. *Metabolic Pathways of Agrochemicals. Part Two: Insecticides and Fungicides*. The Royal Society of Chemistry. pp 234-263.
65. Rudzinski, W., Plazinski, W. 2006. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Applied Surface Science* 253, 5827-5840.
66. SAG (Servicio Agrícola Ganadero). 2019. Declaración de Ventas de Plaguicidas Agrícolas, Ministerio de Agricultura, Chile.
67. SAG (Servicio Agrícola Ganadero). 2022. Clorpirifós 48% CE. [en línea] https://www.sag.gob.cl/sites/default/files/etiqueta_clorpirifos_48_ce_2022_web.pdf.
68. Sarkar, B., Naidu, R., Rahman, M.M., Megharaj, M., Xi, Y. 2012. Organoclays reduce arsenic bioavailability and bioaccessibility in contaminated soils. *J Soils Sediments* 12, 704-712.

69. Sarkar, B., Mukhopadhyay, R., Mandal, A., Mandal, S., Vithanage, M., Biswas, J.K. 2020. Sorption and desorption of agro-pesticides in soils. *Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation*. Elsevier. pp 189-205.
70. Sarmah, A. Müller, K. Ahmad, R. 2004. Fate and behaviour of pesticides in the agroecosystem—a review with a New Zealand perspective. *Australian Journal of Soil Research* 42, 125–154.
71. Shemer, H., Sharpless, C.M., Linden, K.G. 2005. Photodegradation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in aqueous solution. *Water Air and Soil Pollution* 168: 145-155.
72. Simonin, J-P. 2016. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300, 254-263.
73. Sparks, L.D. 2003. *Environmental Soil Chemistry*. 2^a ed. USA. Elsevier Science. pp. 133.
74. Sposito, G. 1998. On Points of Zero Charge. *Environmental Science & Technology*, 32.
75. Tang, F.H.M., Maggi, F. 2021. Pesticide mixtures in soil: a global outlook. *Environ. Res. Lett.* 16, 044051.
76. Thanhmingliana, Lee, S.M., Tiwari, D. 2014. Use of hybrid materials in the decontamination of bisphenol A from aqueous solutions. *RSC Adv.*, 4, 43921-43930.
77. Thanhmingliana, Tiwari, D. 2015. Efficient use of hybrid materials in the remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutant diclofenac sodium. *Chemical Engineering Journal* 263, 364373.
78. Thanhmingliana, Lee, S.M., Tiwari, D., Prasad, S.K. 2015. Efficient attenuation of 17 α -ethynylestradiol (EE2) and tetracycline using novel hybrid materials: Batch and column reactor studies. *RSC, Adv.*
79. The World Bank. Agriculture, forestry, and fishing, value added (% of GDP) 2018. [en línea]
<https://data.worldbank.org/indicator/NV.AGR.TOTL.ZS?end=2018&start=2000&view=chart>
80. Undabeytia, T., Galán-Jiménez, M.C., Gómez-Pantoja, E., Vázquez, J., Casal, B., Bergaya, F., Morillo, E. 2013. Fe-pillared clay mineral-based formulations of Imazaquin for reduced leaching in soil. *Applied Clay Science* 80-81, 382-389.
81. Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F. 2013. Pillared Clays and Clay Minerals. *Handbook of Clay Science*. 2^a ed. Elsevier. pp.526-528.
82. Wu, F-C., Tseng, R-L., Juang, R-S. 2009. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of the adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 153, 1-8.

83. Wu, P.X., Liao, Z.W., Zhang, H.F., Guo, J.G. 2001. Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water. *Environment International* 26, 401-407.
84. Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M. 2011. Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Advanced Powder Technology* 22, 735-740.
85. Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H. 2016. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* 123, 239-258.

8.- ANEXO

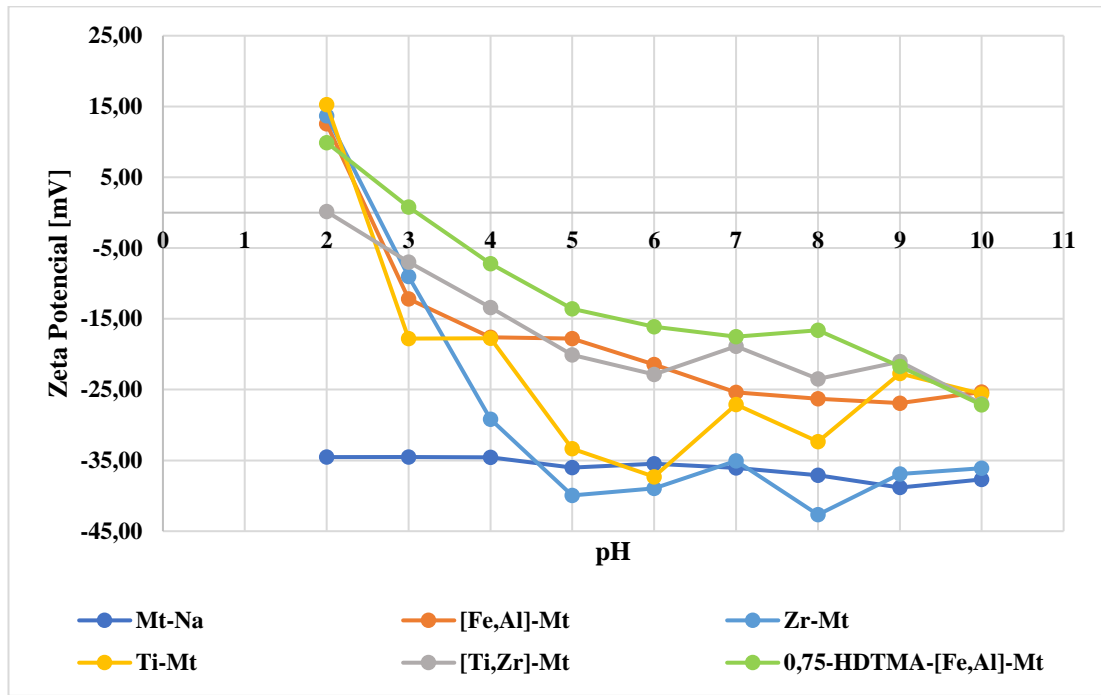


Figura A.1. Variación del Potencial Zeta en función del pH.

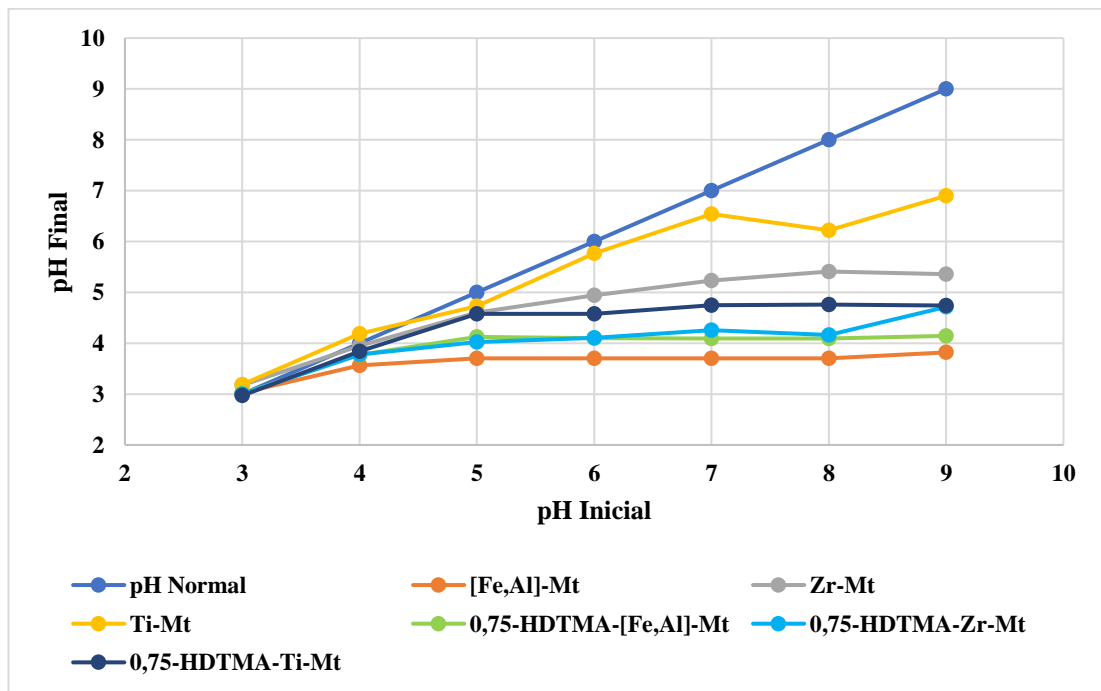


Figura A.2. Modificación del pH final en solución.

Tabla A.1. Alícuotas de solvente y agua agregada a cada tubo.

Experimento	IMPH o TCP [μL]	AcN o MeOH [μL]	H₂O Milli-Q [μL]
1.A	600	50	350
1.B	600	50	350
1.C	600	50	350
1.D	600	50	350
2.A	600	50	350
2.B	600	50	350
3	600	50	350
4.A	1000	0	0
4.B	1000	0	0
5	700	38	263
6.A	600	50	350
6.B	600	50	350
7	600	50	350
8.A	200	100	700
8.B	200	100	700
9	500	62	437
10.A	600	50	350
11.B	600	50	350
11	200	100	700
12	500	62	437
13	600	50	350
14	200	100	700
15	500	62	437
16	1000	0	0
17	1000	0	0
18.A	900	12	87
18.B	900	12	87
19	700	38	263
20	700	38	263
21.A	300	88	613
21.B	300	88	613

Tabla A.2. Alícuotas de solventes y agua agregada a cada tubo para las isotermas de adsorción.

Concentración Final [$\frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$]	Alícuota [μL]	AcN o MeOH [μL]	H ₂ O Milli-Q [μL]
5	200	225	1575
10	400	200	1400
15	600	175	1225
20	800	150	1050
25	1000	125	875
50	2000	0	0

Tabla A.3. Potencial Zeta de las diferentes arcillas.

pH	Potencial Zeta [mV]					
	Mt-Na	[Fe,Al]-Mt	Zr-Mt	Ti-Mt	[Ti,Zr]-Mt	0,75-HDTMA-[Fe,Al]-Mt
10	-37,70	-25,33	-36,10	-25,6	-27,0	-27,17
9	-38,83	-26,90	-36,90	-22,7	-21,0	-21,70
8	-37,10	-26,30	-42,67	-32,4	-23,5	-16,63
7	-36,07	-25,37	-35,07	-27,1	-18,9	-17,53
6	-35,47	-21,43	-38,93	-37,3	-22,8	-16,13
5	-36,03	-17,80	-39,93	-33,3	-20,1	-13,60
4	-34,57	-17,60	-29,20	-17,7	-13,4	-7,23
3	-34,53	-12,20	-9,03	-17,8	-7,0	0,81
2	-34,53	12,53	13,67	15,3	0,1	9,90