

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



“Equilibrios de adsorción/desorción de desfenil-cloridazon y metil-desfenil-cloridazon en montmorillonita pilarizada. Aplicación en la inmovilización de ambos compuestos en columnas de suelos.”

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

Marlene del Pilar Catricura Lienqueo

Director de Tesis: Dra. María Estrella Báez Contreras

Santiago-CHILE

Septiembre de 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

Marlene del Pilar Catricura Lienqueo

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

Director de Tesis:

Dra. María Estrella Báez Contreras

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. German Gûnther Sapunar (Presidente)

Dra. Margarita Briceño Toledo

Dr. Nicolás Arancibia Miranda

El presente trabajo fue financiado por el Proyecto Fondecyt Regular N°1181456, 2018-2021.
“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 agricultura”

“El mundo objetivo es solo la mitad del universo. Lo que percibimos mediante nuestros sentidos no es el mundo en su totalidad”.

-Swami Rama-

Agradecimientos

A mis abuelos, por ser la raíz que generó frutos y al mismo tiempo la fuerza evocada en los momentos más desafiantes. A los abuelos de mis abuelos, quienes siendo la cabeza de la comunidad, decidieron adoptar la educación occidental como una herramienta que permitiría traer paz a nuestro pueblo en momentos de invasión y que hoy, me permite revalorar el saber ancestral como una ciencia que nace desde la tierra, desde el territorio mismo. Por el consejo y situar el *yamuwün mongen* (respeto a la vida) como límite de intervención en el *itrofil mongen* (ecosistema), y el *inarumen* (observación y comprensión de nuestra relación con el entorno) como primer paso antes de incidir en la gran red que formamos como naturaleza. Al *az mapun* y *pu newen* que cohabitan y sostienen nuestra existencia, por permitirme cerrar este ciclo, y al mismo tiempo adquirir grandes responsabilidades como “che” gente.

A Antonio Catricura Liborio, quien fuese Lonko de Rapahue y mi querido abuelo paterno, por su maravillosa capacidad de ordenar la continuidad de su legado, por confiar en mí, incluso más que mi misma, y ser la mejor brújula en el gran aprendizaje que significa mi camino luego de su viaje de esta tierra.

A mis padres Teresa Ignacia Lienqueo Alcavil y Pedro Catricura Huiriqueo por su amor incondicional y permitirme adquirir dos educaciones, el *kimün* mapuche y la educación occidental. A mis hermanos, Antonio y Constanza por el amor, por traer luz y renuevo a nuestra familia mediante la presencia de mis sobrinos Antonia y Valentin, belleza y esperanza de un mundo donde la alegría y el amor prevalezca.

Al machi Jorge Quilaqueo, por su consejo y compañía durante este ciclo que termina y, el que comienza. Por la fortaleza al espíritu, a la salud y a la ciencia desde su *ngulam* (consejo) como portador de nuestro kimün (sabiduría).

.A mi Directora de Tesis, María Estrella Báez por guiar esta investigación, por su experiencia y gran compromiso con la ciencia y nuestro aprendizaje.

Mis sinceros agradecimientos a la comunidad universitaria constituida por el cuerpo docente y funcionarios, quienes desde el cariño y respeto contribuyen al desarrollo de la ciencia en Chile.

TABLA DE CONTENIDOS

I. RESUMEN

II. ABSTRACT

III. INTRODUCCIÓN

IV. HIPÓTESIS DE TRABAJO

V. OBJETIVOS

1. Objetivos Generales

2. Objetivos Específicos

VI. MATERIALES Y METODOLOGÍA

1. Materiales y Reactivos

1.1 Reactivos

1.2 Materiales

1.3 Equipos

2. Metodología

2.1 Preparación de estándares MDFC y DFC

2.2 Síntesis de montmorillonita pilarizada

I) Preparación de Montmorillonita Zr

II) Preparación de minerales arcilla pilarizada Fe / (Al + Fe)

III) Preparación de Montmorillonita Ti

2.3 Estudios preliminares de adsorción en arcilla montmorillonita pilarizada

2.5 Caracterización de las superficies montmorillonita pilarizada

2.6 Optimización del proceso de adsorción mediante el desarrollo de un diseño experimental.

2.7 Estudios de Cinética de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti

2.8 Isotermas de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti

2.9 Experimentos de lixiviación en columnas de suelos

VII. RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Determinación de parámetros analíticos del método cromatográfico

2.- Estudios preliminares de adsorción en superficie modificada: Determinación de la capacidad de adsorción de montmorillonita pilarizada

3.-Optimización del proceso de adsorción mediante el desarrollo de un diseño experimental.

4.- Estudios de cinética de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti.

5.- Isotermas de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti.

6.- Estudios de movilidad de MDFC y DFC en columnas de suelo enmendado con Mt-Ti.

VIII.- CONCLUSIONES

IX.- BIBLIOGRAFIA

I.-RESUMEN

La retención en el suelo de desfenil-cloridazon (DFC) y metil-desfenil-cloridazon (MDFC) es un desafío debido a su impacto en los sistemas suelo-agua, producido por su persistencia y polaridad. Según estudios preliminares, estos compuestos fueron lixiviables en los suelos de Chile, con escasa relación con sus propiedades fisicoquímicas. El uso de arcillas pilarizadas en la retención de compuestos orgánicos es una alternativa por su capacidad adsorbente y versatilidad en su modificación. La pilarización de la montmorillonita mediante la adición de los metales Fe-Al, Zr y Ti permite la separación del espacio entre capas, un aumento del área superficial y de la porosidad de la superficie, además de aumentar potencialmente la interacción con los contaminantes, formando un complejo adsorbato-adsorbente.

El objetivo general de esta investigación fue establecer la eficiencia del uso de arcillas pilarizadas a base de montmorillonita como agentes de retención de MDFC y DFC en suelos para mitigar el riesgo de lixiviación y contaminación de las aguas subterráneas. Los objetivos específicos de esta investigación fueron: 1) Evaluar el potencial de la montmorillonita pilarizada con Fe-Al, Zr y Ti como adsorbentes MDFC y DFC, y optimizar las condiciones experimentales que favorecen la adsorción del adsorbente seleccionado 2) Caracterizar los procesos de adsorción y desorción de MDFC y DFC mediante el uso de isothermas y estudios cinéticos, y 3) Evaluar el transporte vertical de MDFC y DFC en columnas de suelo, mediante el uso de adsorbentes seleccionados como barreras de retención en suelos con diferentes propiedades fisicoquímicas.

Según estudios preliminares sobre la capacidad de adsorción de diferentes montmorillonitas modificadas, la montmorillonita pilarizada con Ti (Mt-Ti) presentó la mejor adsorción de ambos compuestos. Algunos de los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X

(XRD) y espectroscopia FTIR. Los valores de área de superficie específica también se determinaron utilizando el método BET.

Las condiciones del proceso de adsorción en Mt-Ti se optimizaron mediante el desarrollo de un diseño experimental. La adsorción fue descrita por el modelo de Freundlich adsorción en sitios heterogéneos. Los estudios de cinética de adsorción se llevaron a cabo utilizando modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden. El modelo Pseudo- segundo orden tuvo un mejor ajuste para la adsorción. Por otro lado, el modelo de difusión intrapartícula permitió identificar dos velocidades de adsorción para la adsorción de MDFC asociadas a dos etapas explicadas por los procesos de transferencia de masa y de difusión en el adsorbente.

Estudios de movilidad en columnas empacadas para dos tipos de suelo en presencia de Mt-Ti permitieron establecer una reducción en el riesgo potencial de lixiviación de estos contaminantes, especialmente para MDFC en suelo enmendado Olivar, donde la elución disminuyó de 99% a 62%.

Así, se obtuvo una mayor capacidad de retención de MDFC y DFC en arcillas con pilares de titanio, atribuido a un aumento en la fisisorción y afinidad química, y se logró una disminución en el potencial de lixiviación de los analitos, especialmente para MDFC, debido al uso de la enmienda. sobre los suelos de la serie Rinconada y Olivar.

II.- ABSTRACT

Soil retention of desphenyl-chloridazone (DFC) and methyl-desphenyl-cloridazon (MDFC) is a challenge due to their impact on soil-water systems, produced by their persistence and polarity. According to preliminary studies, these compounds were lixiviable in Chile's soils, with a scarce relationship with their physicochemical properties. The use of pilarized clays in the retention of organic compounds is an alternative because of their adsorbent capacity and versatility in their modification. The pillarization of montmorillonite by adding the metals Fe-Al, Zr, and Ti allows the separation of the interlayer space, an increase in the surface area and porosity, as well as potentially increasing the interaction with pollutants, forming an adsorbate-adsorbent complex.

The general objective of this research was to establish the efficiency of the use of pilarized clays based on montmorillonite as MDFC and DFC retention agents in soils, mitigating the risk of lixiviation and contamination of groundwater. The specific objectives of this research were: 1) to evaluate the potential of montmorillonite pilarized with Fe-Al, Zr, and Ti as MDFC and DFC adsorbents, and to optimize the experimental conditions that favor the adsorption of the selected adsorbing agent 2) to characterize the processes of MDFC and DFC adsorption and desorption by using isotherms and kinetic studies, and 3) to assess the vertical transport of MDFC and DFC in soil columns, by using selected adsorbents as retention barriers in soils with different physicochemical properties

According to preliminary studies about the adsorption capacity of different modified montmorillonites, the montmorillonite pilarized with Ti (Mt-Ti) presented the best adsorption of both compounds. Some of the synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and FTIR spectroscopy. Specific surface area values were also determined using the BET method.

The conditions of the adsorption process in Mt-Ti were optimized by developing an experimental design. When optimal conditions were established, adsorption and desorption isotherms were

carried out. The data were analyzed using the Freundlich and Langmuir models, and fitted to the Freundlich equation that describes adsorption at heterogeneous sites. Adsorption kinetics studies were carried out using pseudo-first and pseudo-second order models. The pseudo-second order model had a better fit for adsorption on Mt-ti. On the other hand, the intraparticle diffusion model allowed to identify two stages of different speeds associated with the processes of mass transfer and diffusion in the adsorbent.

Mobility studies in packed columns for two soil types in the presence of Mt-Ti allowed to establish a reduction in the potential risk of lixiviation of these pollutants, especially for MDFC in Olivar-amended soil, where the elution decreased from 99% to 62%.

Thus, an increased retention capacity of MDFC and DFC in titanium-pillarized clay was obtained, attributed to an increase in the physisorption and chemical affinity and a decrease in the lixiviation potential of the analytes, especially for MDFC, due to the use of the amendment on the soils of the Rinconada and Olivar series.

III.- INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la actividad agrícola desempeña un papel fundamental en el cotidiano vivir de la sociedad. Sin embargo, la mejora en la producción comercial de alimentos está asociada al uso de herbicidas que permiten controlar de forma simplificada competencias naturales por recursos hídricos y nutrientes. Tal es el caso de cloridazón (CLZ), utilizado para la eliminación de malezas en cultivos de remolacha azucarera, remolacha forrajera, betarragas y acelgas.

Cloridazón [5-amino-4-cloro-2-fenil-3(2H) - piridazinona] es un herbicida de pre y post emergencia (Tomlin, 2006) que causa la inhibición de la fotosíntesis al bloquear el transporte de electrones a través del fotosistema II y reacción de Hill (USEPA, 2005a). Pertenece a la familia química de las piridazinas y su reactividad está dada por grupos funcionales en su anillo piridazinona donde en la posición 2 presenta un grupo fenilo, en la posición 3 un grupo carbonilo, un cloruro en la posición 4 y un grupo amino en la posición 5 que permite el ataque electrofílico (Feixas y col., 2014)

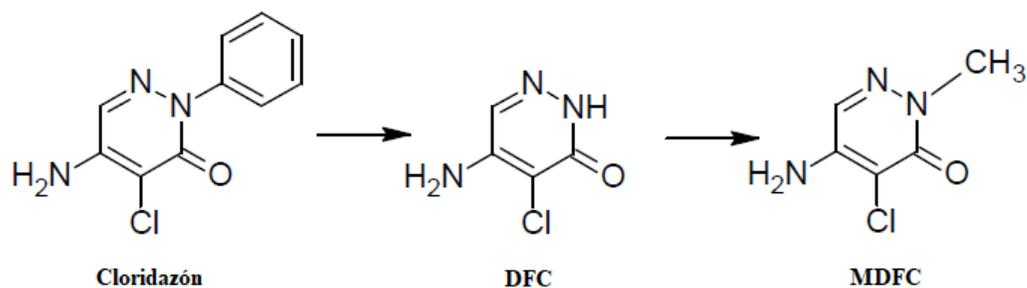


Figura 1. Cloridazón y principales metabolitos desfenil-cloridazón y metil-desfenil-cloridazón

La problemática medioambiental asociada al uso de CLZ es compleja, pues, el compuesto sufre una degradación natural en el sistema suelo-agua formando productos con propiedades que difieren de las de su compuesto parental. Respecto al comportamiento de dicho herbicida en suelos, destaca su moderada persistencia y solubilidad en agua, es no volátil, y se considera potencialmente persistente en los sistemas acuosos bajo ciertas condiciones; además, se ha observado ecotoxicidad en peces, organismos acuáticos y algas expuestos a CLZ (Department of Agriculture USDA, 2001).

Los microorganismos presentes en el suelo causan la degradación de CLZ mediante la pérdida del grupo fenilo generando el metabolito 5-Amino-4-cloro-3(2H)-piridazinona (DFC), posteriormente, puede ocurrir su metilación obteniéndose el metabolito secundario 5-Amino-4-cloro-2-metil-3(2H)-piridazinona (MDFC) (Vidal y col, 2022); la estructura de estos compuestos se muestra en la figura 1. La degradación de este herbicida genera cambios en sus propiedades determinadas principalmente por la pérdida del anillo apolar de benceno, lo cual causa un aumento en la polaridad y persistencia de sus metabolitos, mientras que su capacidad como herbicida se reduce considerablemente (Weber y col, 2007).

Las propiedades fisicoquímicas y los parámetros de mayor relevancia de CLZ y sus metabolitos se muestran en la tabla 1. En los metabolitos existe un aumento de la solubilidad en agua, producto de la mayor polaridad y también en el valor de vida media en suelos (DT_{50}). Cabe mencionar que, si bien para estos compuestos se registra un valor de pK_a teórico, son considerados compuestos no ionizables. El aumento de la polaridad y persistencia de los metabolitos se traduce en un aumento del índice de GUS, desde un estado de transición del compuesto parental, hacia un índice que representa una alta posibilidad de lixiviación y, en consecuencia, un alto riesgo de contaminación de aguas subterráneas (Hall y col, 2015).

Tabla 1.- Principales Propiedades de Cloridazón y sus metabolitos.

Parámetro	CLZ	MDFC	DFC
Solubilidad (mg ml⁻¹)	0.668 ^a	50.04 ^a	13.919 ^a
ASPT (Å²)	58.69 ^a	58.69 ^a	67.48 ^a
Polarizabilidad (Å³)	21.65	12.21	14.02
Log P	1.105 ^a	-0.553 ^a 0.33 ^b	-0.776 ^a
pK_a teórico	-1.77 ^a	-1.84 ^a	-1,8 ^a
Índice GUS	2.62 (Estado de transición)	4.39 (lixiviable)	5.46 (lixiviable)
Dt50 (días)	31-43 ^d	143-145 ^d	108-236 ^d

Obtenido de Chemicalize

^b *Obtenido de BASF*

^c *Obtenido de HSDB*

^d *Pesticide Properties DataBase*

ASPT corresponde al Área de superficie polar topológica.

DT₅₀ Degradación de suelo (días) rango de valor típico, campo y laboratorio.

Las características de este herbicida han determinado una tasa de aplicación comercial recomendada de 3,4 a 3,9 kg ia ha⁻¹ y una tasa máxima de aplicación estacional de 8,19 kg ia⁻¹ (USEPA, 2004). Sin embargo, en la práctica existe un escaso control respecto al uso en cantidades adecuadas, acrecentando el riesgo de contaminación de sistemas acuáticos (USEPA, 2005b).

A pesar de que el registro de la problemática medioambiental asociada a la presencia de los metabolitos no es reciente, el riesgo se ha acrecentado. Una investigación concluyente, cuyo foco de estudio fueron muestras de aguas subterráneas pertenecientes a 23 países de Europa para 59 compuestos orgánicos polares, posicionó a los pesticidas y sus metabolitos entre los productos químicos más relevantes encontrados. En este estudio se determinó a los metabolitos de cloridazón, desfenil-cloridazon (DFC) y metil-desfenil-cloridazon (MDFC) como los contaminantes

que excedieron con mayor frecuencia el estándar de la UE para el agua subterránea de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$, lo que planteó riesgos potenciales para el ecosistema y la salud humana (Loos y col., 2010). A pesar de ello, en estudios recientes con lisímetro, se encontró una baja concentración de CLZ en los lixiviados producto de su rápida degradación a sus metabolitos DFC y MDFC, estos estuvieron presentes durante más de 2 años en concentraciones altas, llegando hasta 24 y $6,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (Schuhmann y col., 2016).

En muestras de agua subterráneas provenientes de Suiza estos metabolitos se detectaron en concentraciones elevadas, sobre $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Kern y col., 2011). A partir de un muestreo de aguas subterráneas y superficiales en Alemania se detectó cloridazón con un máximo estacional de $0,89 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que MDFC fue detectado en aguas superficiales. DFC presentó persistencia y alta dispersión en el medio acuático, detectándose durante todo el año a concentraciones altas y un valor máximo estacional de $7,4 \text{ mg L}^{-1}$, excediendo la norma de la UE para aguas subterráneas de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Buttiglieri y col., 2009) (EC, 2006).

A nivel nacional, se registró la presencia de cloridazón en suelos y aguas naturales en el área de Tijeral ubicado en la cuenca del Bio Bio, donde luego de una aplicación de $1,6 \text{ Kg a.i. ha}^{-1}$ en cultivos de remolacha azucarera se encontró entre $0,43$ y $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$ del herbicida en aguas superficiales desde su aplicación hasta 180 días posteriores a ésta, mientras que en suelos tratados se registró hasta $9,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ durante el mismo periodo (Barra y col., 1995).

Desarrollo de arcillas modificadas como superficie adsorbente de compuestos contaminantes.

Debido a la baja biodegradabilidad de MDFC y DFC, el desarrollo de enmiendas de suelos que permitan su retención es un desafío prometedor. Particularmente, la adsorción se considera una importante tecnología de tratamiento debido a la facilidad de operación, la simplicidad del diseño y su potencial para tratar una amplia gama de contaminantes.

Entre los diversos adsorbentes, los minerales de arcilla naturales y modificados han sido propuestos para la descontaminación de aguas tanto de contaminantes inorgánicos como orgánicos. Constituyen una gran variedad de materiales que contrasta con otros adsorbentes como el carbón activado, la zeolita y la resina en términos de microestructura, características de adsorción y aplicaciones ambientales (Yuan, 2004, Churchman y col., 2006, Yuan y col., 2013, Zhu y col., 2015). Las modificaciones físicas y químicas de estos minerales permiten la adsorción de compuestos iónicos y no iónicos, además, son considerados compatibles como agentes de enmienda del suelo, con bajo impacto o poca alteración de los diferentes compartimentos ambientales.

Uno de los minerales más utilizados con estos fines es la montmorillonita (Mt) debido a su alta capacidad de intercambio de iones, gran superficie de adsorción y el hinchamiento que presenta al exponerse al agua. Al hidratarse, el agua se incorpora en la estructura solvatando los cationes interlaminares generando el hinchamiento de la arcilla (Peng y col., 2019). Mt es un filosilicato tipo 2: 1 con una lámina octaédrica de alúmina ubicada entre dos láminas tetraédricas de sílice (Figura 1). Su estructura consiste en el apilamiento de unidades de sílice-alúmina-sílice en dirección longitudinal. La capacidad de expansión de este mineral está dada por los enlaces débiles entre capas que permitirían que el agua y otras moléculas se intercalen en el espacio interlaminar. Otra propiedad característica es que presenta sustitución isomórfica, que conduce a una carga negativa permanente al ocurrir la sustitución de un átomo de determinada carga positiva por un átomo con una carga positiva de menor magnitud sin modificar su estructura (generalmente, Al^{+3} por Mg^{+2} en la lámina octaédrica), otorgándole capacidad de intercambio catiónico (CEC) y capacidad de expansión. Lo anterior se debe a que el equilibrio de la carga negativa está dado por contraiones catiónicos que se ubican en la intercapa, los que pueden ser intercambiados. Por otra parte, los sitios superficiales activos de mayor importancia para los fenómenos de adsorción son los sitios metálicos

potencialmente cargados constituidos por silanoles (Si-OH) y aluminoles (Al-OH), en los filos expuestos del mineral (Shattar y col., 2016).

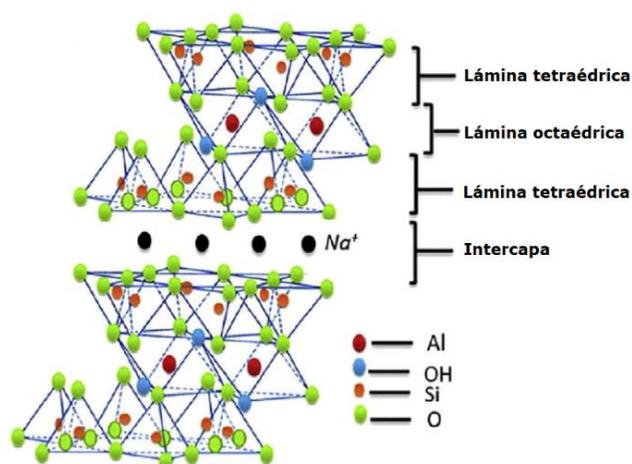


Figura 2.- Estructura de montmorillonita (Adaptada desde Nuruzzaman y col., 2016).

Es posible efectuar modificaciones a este tipo de superficie para incrementar su capacidad de adsorción frente a diferentes contaminantes, siendo el intercambio de sus contraiones por cationes orgánicos o inorgánicos una alternativa.

Las arcillas modificadas intercaladas con pilares inorgánicos se han convertido en un material valioso por su alta capacidad de adsorción para una gran variedad de contaminantes. Éstas se preparan intercambiando los cationes compensadores de carga presentes en el espacio entre capas de arcillas hinchables con policationes hidroximetálicos. En una posterior calcinación, los policationes insertados producen especies de óxido rígidas y térmicamente estables, que separan las capas de arcilla y evitan su colapso. Los precursores metálicos generalmente están constituidos por policationes que contienen Al, Zr, Fe, Cr, Cu y Ti (Undabeytia y col., 2013;

Georgescu y col., 2015; Kumararaja y col., 2017; Vellayan y col., 2018; Mahadevan y col., 2019; Chauhan y col., 2020a). El procedimiento de síntesis de estos materiales es esencial en las propiedades que adquieran, pudiendo variar respecto a la formación, intercalación y fijación de los cationes polinucleares en la intercapa. Respecto a las propiedades determinantes para el proceso de adsorción destaca la magnitud del aumento del área de superficie específica (SSA) y la expansión del espacio interlaminar en comparación con la superficie sin modificar (Bouras y col., 2007).

En la literatura se ha descrito una alta capacidad de adsorción para compuestos con similitud estructural a MDFC y DFC utilizando arcillas pilarizadas de Al y Fe-Al, tal como herbicidas triazínicos ionizables como atrazina, propazina y prometrina, y también para herbicidas neutros como propacloro, propanil (dos acetanilidas) y molinato. Para el caso de las triazinas, destacó la presencia del grupo amino como donante de electrones o aceptor de protones, estos últimos proporcionados por la superficie de arcilla y las moléculas de agua asociadas a ella. Mientras que el mecanismo determinante en la sorción de compuestos neutros fue influenciado por la estructura microporosa de las arcillas (Konstantinou y col., 2000).

Por su parte, se demostró el potencial de arcillas pilarizadas con Fe-Al en la retención del herbicida picloram para reducir el riesgo de contaminación del agua, obteniéndose una capacidad de adsorción de 48000 mg kg^{-1} . Además, se confirmó mediante FTIR la interacción del PCM con la superficie de la arcilla a través del nitrógeno piridínico y su grupo carboxílico con la superficie de la arcilla permitiendo su coordinación, (Marco-Brown y col., 2017).

También, destaca el uso de bentonitas pilarizadas con Zr para la remoción de bases orgánicas como 3-cloroanilina (3-CA) y atrazina en soluciones acuosas. Para concentraciones iniciales del orden de $\mu\text{g mL}^{-1}$, este adsorbente retuvo a estos contaminantes en su totalidad, por tanto, se

consideró una alternativa para la retención de atrazina, cloroanilinas y, probablemente, una amplia gama de otras bases orgánicas (Matthes y Kahr, 2000).

Se estudió la capacidad de adsorción de arcillas pilarizadas con Zr (Zr-PILC) y Ti (Ti-PILC) para la eliminación de los productos farmacéuticos (PPCPs) Amoxicilina (AMOX), Imipramina (IMP), Paracetamol (PCM) y Diclofenaco-sodio (DIF-S). La pilarización generada por el intercambio de Na por Zr aumentó el espaciamiento basal de Mt de 1,05 nm a 1,78 nm. Además, se mejoraron propiedades como la microporosidad, área superficial y acidez de la superficie, lo cual aumentó la capacidad de adsorción para los cuatro PPCPs, destacando la alta eficiencia para la retención de DIF-S e IMP, 55100 mg kg⁻¹ y 48250 mg kg⁻¹, respectivamente. La diferencia en la retención y en el tipo de interacción se debió a la presencia de distintos grupos funcionales de los PPCPs (Chauhan y col., 2020b).

Los estudios de adsorción de los PPCPs con montmorillonita pilarizada con Ti, demostraron una alta eficiencia en la retención de los analitos. Se obtuvo una capacidad de adsorción de IMP 82680 mg kg⁻¹ y para DIF-S 23050 mg kg⁻¹. Para el caso de la adsorción de IMP las interacciones influyentes fueron la coordinación entre Ti de la arcilla pilarizada y el átomo de nitrógeno del compuesto y, en menor grado, interacciones electrón π-π entre los anillos aromáticos del compuesto y las arcillas. La interacción del analito con sitios electropositivos en la arcilla pilarizada es posible debido a la basicidad del N de estos grupos debido a su alta densidad de electrones (Chauhan y col., 2020a).

Si se consideran los grupos funcionales de las estructuras de MDFC y DFC y se extrapolan los antecedentes recopilados en los estudios anteriores al proceso de retención en montmorillonita pilarizada con metales tales como Ti y Zr, existirían diferentes posibilidades de interacción. Ambos metabolitos presentan sustituyentes amino en su estructura lo cual permitiría la coordinación del

metal con el átomo de nitrógeno, además, es posible que se generen interacciones electrón π - π con el anillo piridazínico. A ello se sumarían los cambios estructurales relacionados con mayor espaciamiento interlaminar, superficie específica y macro y microporosidad de estos materiales (Matthes y Kahr, 2000; Pires y col., 2008; Liang y col., 2016).

Una enmienda de suelo para la retención de los analitos basada en una arcilla como Mt resulta una opción viable con un impacto limitado en el medio medioambiente. Las arcillas son superficies reactivas controladoras naturales de los procesos de sorción en los suelos, actuando como reguladores del transporte de contaminantes. Al estar el agente modificante en su interior constituyen una alternativa poco invasiva respecto a la adición directa de un agente externo al suelo. Además, la arcilla representa el mineral con mayor disponibilidad en la superficie de la tierra, por tanto, el costo y la asequibilidad no es un factor adverso en la práctica (Aboudi y col, 2017).

Ante el desafío que significa la retención de MDFC y DFC por su carácter neutro, polar y el grado de afinidad por los sistemas acuosos y, en virtud de los antecedentes expuestos, para la selección de un adsorbente se deben contemplar las posibles interacciones y factores favorables para el proceso de adsorción. Para este estudio se seleccionaron como potenciales adsorbentes montmorillonita pilarizada con Fe-Al y Zr y Ti, debido a las posibilidades de aplicación descritas en la literatura asociadas a la síntesis y propiedades estructurales de estos adsorbentes (Undabeytia y col, 2013; Chauhan y col., 2020a; Chauhan y col., 2020b).

Mediante estudios preliminares se seleccionó el material que presentó mayor capacidad de adsorción, utilizando herramientas de diseño experimental se determinaron las variables influyentes en el sistema de adsorción de los metabolitos y se describió el proceso de adsorción a través del desarrollo de isotermas y estudios cinéticos. Se evaluó la eficiencia de la enmienda Mt-Ti mediante

estudios comparativos de lixiviación en suelos con diferentes propiedades fisicoquímicas. Un buen rendimiento en la adsorción de los metabolitos en una matriz compleja como es el suelo, constituye un gran desafío debido a la variada composición de los mismos y las posibles interferencias que estos puedan presentar. Sin embargo, una enmienda selectiva basada en un componente natural del suelo es una alternativa poco invasiva para el sistema suelo-agua y los procesos biológicos, químicos y físicos que sostienen la biodiversidad del ecosistema.

IV. HIPOTESIS DE TRABAJO

1. MDFC y DFC se adsorberán en arcillas pilarizadas, proceso que estará relacionado con la porosidad del material y al aumento en el área superficial específica, lo cual se asocia a un aumento potencial de la fisorción, y, por otra parte con la presencia del ion metálico que permita la interacción con el grupo amino de sus estructuras. Esta última interacción será determinante en cuanto a la electropositividad del catión intercalado, donde Mt-Ti presentaría una eficiencia mayor frente a Mt-Zr y Mt-Fe-Al.

2. La arcilla seleccionada como mejor adsorbente destinada a la enmienda de suelos actuará como barrera de retención de MDFC y DFC.

V.- OBJETIVOS

1. Objetivos Generales

El objetivo general de la investigación propuesta es establecer el potencial uso de arcillas pilarizadas basadas en montmorillonita como agentes de retención de MDFC y DFC en suelos con diferentes propiedades físicas y químicas mitigando el riesgo de lixiviación y contaminación de aguas subterráneas.

2. Objetivos Específicos

1. Evaluar el potencial de montmorillonita pilarizada con Fe-Al, Zr y Ti como adsorbentes de MDFC y DFC y optimizar las condiciones experimentales que permitan favorecer la adsorción en el adsorbente seleccionado.

2. Caracterizar el proceso de adsorción y desorción de MDFC y DFC mediante el uso de isothermas y estudios cinéticos.

3. Definir el comportamiento de MDFC y DFC en cuanto a movilidad en columnas, utilizando los adsorbentes seleccionados como barreras de retención en suelos con diferentes propiedades fisicoquímicas

VI. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Equipos

- Agitador SK-O180 Pro, DLAB.
- Centrifuga Labofuge 400, Heraeus Instruments.
- Centrifuga Digicen 21 R, LTech Chile.
- Centrifuga Varifuge 3.0, Heraeus Sepatech.
- Balanza de precisión Modelo 4000C Precisa.
- Balanza semi-micro Analítica Modelo 40SM-200a Precisa.
- Baño ultrasónico digital Modelo Transsonic Digital Elma.
- Centrifuga refrigerada Modelo Z216 MK Hermle.
- Agitador de laboratorio vortex Swirlex (ABDOS Lab Tech).
- Agitador magnético Modelo MR 3000 Heidolph.
- Agitador mecánico Modelo REAX 2 Heidolph .
- Incubador de baja temperatura (Lab Tech LBI-250M).
- Medidor de pH Modelo 1100 OAKTON.
- Sistema de purificación de agua NANO MilliporeSigma™ Synergy™ Ultrapure Water Purification System.
- Bomba peristáltica, Lambda Multiflow.
- Colector super fracción, Advantec SF-2120.
- Equipo de Cromatografía líquida de alta eficiencia Waters Alliance equipado con una bomba cuaternaria, detector de arreglo de diodos modelo 2475 y muestreador automático. Se empleó una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 de 150 mm x 4,6 mm y 5µm de tamaño de partícula acoplada a una pre-columna Bondapack C18 de 20 mm con tamaño de partícula 10µm. Para el manejo del equipo HPLC, análisis de muestra y generación de resultados se utilizó el software Empower®3.

Reactivos

- NaCl 1 M.
- Agua ultrapura.
- AgNO₃ 0,5 M.
- Titanio (IV) cloruro, para síntesis. Sigma Aldrich. Merck.
- Cobre (II) nitrato trihidrato. Merck.
- Acetonitrilo (ACN), grado cromatográfico. Merck.
- Metanol (MeOH), grado cromatográfico. Merck.
- Etanol (EtOH), absoluto. Merck.
- Glicerina 99%, Winkler.
- MDFC 95% pureza, Enamine.
- DFC 95% pureza, Enamine.
- Agua Tritiada, ³ H-H₂O, 1 mCi (37 MBq) PerkinElmer. Proveedor: NET001B001MC.
- Solución de Centelleo Ecoscint™, Fermelo.

Materiales

- Montmorillonita, Crook County, Wyoming, USA. The Clay Minerals Society.
- Suelos provenientes de Chile, Collipulli (Ultisol), Piedras Negras (Andisol), Metrenco (Ultisol), San Vicente (Mollisol), El Olivar (Mollisol) y Rinconada (Inceptisol).

1. Metodología

2.1 Preparación de estándares MDFC y DFC.

Las soluciones estándares de los metabolitos se prepararon en agua ultrapura en una concentración de 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para MDFC y 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para DFC, sometiéndose a sonicación durante 2 minutos para su solubilización. Estos se guardaron en frascos de vidrio y fueron almacenados a 4°C. Las curvas de calibración respectivas se realizaron mediante la disolución de los estándares en agua nanogrado. Mediante las curvas de calibración para MDFC Y DFC se determinaron parámetros analíticos como el límite de detección y de cuantificación para los analitos en medio acuoso.

2.2 Síntesis de montmorillonita pilarizada

Homoionización de montmorillonita-Na

En un frasco de centrifuga se dispuso de 100 g de montmorillonita con 500 mL de solución de NaCl 1 M, y luego se sometió a 15 horas de agitación. Posteriormente, se centrifugó por 15 min a 2000 rpm (Centrifuga Varifuge 3.0), descartando el sobrenadante. Luego, se adicionó 500 mL de NaCl 1 M y se agitó durante 2 horas. La fracción sólida superior se centrifugó a 3000 rpm por 30 min (Centrifuga Labofuge 400). La fracción pura se lavó con una mezcla metanol : agua (50:50) y se sometió a un programa de centrifugación a 9000 rpm durante 1 hora. Este procedimiento se repitió hasta ausencia de cloruros, cuya presencia se verificó con AgNO_3 0,5 M. El producto montmorillonita (Mt) se secó en estufa a 50°C por 3 días. Finalmente, Mt se tamizó a un tamaño de 45 μm y se almacenó.

I.- Preparación de Montmorillonita Zr

A partir de 5 gr de Mt se preparó una suspensión de arcilla en 500 mL de agua destilada. Luego, a esta suspensión se adicionó 125 mL de una solución de $ZrOCl_2$ 0,1 M, bajo agitación constante a 40 °C durante 2 horas. Luego, la suspensión se sometió a un programa de centrifugación de 9000 rpm durante 45 minutos para separar la fracción sólida. Esta fracción se lavó con agua nanogrado hasta eliminación de cloruros, cuya presencia se determinó mediante el indicador $AgNO_3$ 0,5 M. La suspensión se secó durante 24 horas a 100 °C. Finalmente, el sólido se calcinó a 350 °C durante 2 horas, para obtener la superficie de montmorillonita Zr pilarizada, Mt-Zr.

II.-Preparación de minerales arcilla pilarizada Fe / (Al + Fe)

La solución pilarizante se obtuvo a partir de la hidrólisis de soluciones de nitrato de aluminio y cloruro de hierro, en razón 0.5 Fe / (Al + Fe), mediante titulación con 0,4 M NaOH bajo atmósfera de nitrógeno. Esta solución se envejeció durante 7 días. A continuación, se dispersó 10 g de Mt en 250 ml de agua nanogrado. A esta suspensión se adicionó la solución pilarizante en una proporción de 10 mmol (Fe + Al) / g mineral de arcilla, bajo atmósfera de nitrógeno. La suspensión obtenida se agitó durante 24 h y se centrifugó a 9000 rpm durante 45 minutos. Posteriormente, se realizaron lavados sucesivos con agua nanogrado hasta eliminación de cloruros. La suspensión pura, se secó en estufa a 50 °C durante 24 horas. Finalmente, el producto se sometió a calcinó en mufla a 300°C durante 3 horas, el material resultante se rotuló como Mt-Fe-Al. (Undabeytia y col, 2013).

III.- Preparación de Montmorillonita Ti

Se adicionó, lentamente, una alícuota de 15 mL de $TiCl_4$ a 30 mL de EtOH absoluto dispuestos en un vaso precipitado, bajo constante agitación. Se obtuvo una solución parcialmente hidrolizada de polimerización de Ti, de color amarillo y aspecto viscoso, la cual se envejeció durante 20 minutos. Luego,

se agregan 80 mL de una solución acuosa de Glicerol (50:50) a 26 mL de la solución envejecida y se agitó durante 3 horas.

Se prepara una suspensión de arcilla montmorillonita de 2 gramos para 200 ml de agua nanogrado y se envejeció durante 3 horas. La solución pilarizante se agregó gota a gota a la suspensión de arcilla en agitación constante, esta suspensión se agitó durante 18 horas. La solución policatiónica intercalante adicionada a la suspensión de arcilla estuvo en una relación 40 mmol Ti/ g de Mt. Luego, se centrifugó a 9000 rpm durante 40 minutos para separar la fracción superior correspondiente a montmorillonita intercalada, la cual se lavó con agua para eliminar el exceso de cloruro. El material resultante se secó durante toda la noche a 50 °C y se calcinó en mufla a 500°C por 2 horas, empleando un programa de aumento de temperatura de 3°C por minuto. El material fue guardado en un frasco ámbar en ausencia de luz y se rotuló como Mt-Ti.

A continuación, se describe el procedimiento para la obtención de Mt modificadas sintetizadas en el Laboratorio de Química Analítica de Contaminantes Orgánicos y Elementos traza, de forma paralela a la presente investigación. Se determinó la capacidad de adsorción de estos adsorbentes para la retención de MDFC y DFC de forma comparativa con la capacidad presentada por las Mt-PIL en estudio.

Preparación de montmorillonita-Ti dopada con Cu²⁺

La obtención de Montmorillonita-Ti dopada con Cu²⁺ se basó en el procedimiento descrito para Mt-Ti. Se mantuvieron las relaciones de volúmenes para toda la síntesis, con la particularidad de que , se realizó la adición de Cu(NO₃)₂ en una relación 1:9 (Cu²⁺/ Ti⁴⁺) a la solución parcialmente hidrolizada de policación de Ti bajo agitación constante. Esta solución se envejeció durante 20 minutos y se adicionó la solución acuosa de glicerol (50:50). Luego, se repitió el procedimiento detallado para Mt-Ti sin dopar. La superficie obtenida se rotulo como montmorillonita-TiCu²⁺.

Modificación de montmorillonita pilarizada con una molécula compleja orgánica: adición de Ácido húmico.

Se preparó una solución de ácido húmico 500 mg L^{-1} en agua nanogrado a pH 6,5. Se adicionó una alícuota de 30 mL de esta solución a 150 mg de cada superficie en estudio, montmorillonita-Fe-Al, montmorillonita-Ti y montmorillonita-TiCu²⁺. Cada superficie se sometió a agitación magnética durante 24 horas, luego a un proceso de centrifugación para recuperar la fracción sólida y secarla durante 24 horas a 50 °C. Finalmente el producto obtenido Mt-Ti-AH, Mt-TiCu²⁺-AH y Mt-Fe-Al-AH, se molió en mortero y se guardó.

Preparación de Montmorillonita calcinada

Una porción de la Mt obtenida se calcinó en mufla mediante una rampa de ascenso de temperatura de 3°C por minuto, hasta alcanzar la temperatura de 500 °C, la cual se mantuvo durante 2 horas. La superficie obtenida (Mt 500) se almacenó para pruebas de adsorción posteriores.

2.3.- Estudios preliminares de adsorción en arcilla montmorillonita modificada.

Se pesó 10 mg de cada montmorillonita en tubos de vidrio con tapa esmerilada. Posteriormente, se adicionó una alícuota de 10 ml de solución acuosa de MDFC $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, preparada a partir de un estándar cuya concentración correspondió a $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ en agua nanogrado.

Los tubos se sometieron a agitación durante 3 horas mediante un agitador rotatorio a temperatura ambiente. Luego de transcurrido este tiempo, estas soluciones se traspasaron a tubos Eppendorf de 2 ml de capacidad para someterlos a un programa de centrifugación durante 20 minutos a 15.000 rpm. El sobrenadante obtenido en cada tubo se traspasó a viales de vidrio para su determinación mediante HPLC, técnica analítica que se utilizara para la cuantificación de DFC y MDFC durante todo

el estudio. El cálculo de la cantidad de analito adsorbido en la arcilla se obtuvo por diferencia respecto a la cantidad presente en el sobrenadante. El pH de la solución fue controlado en las muestras antes de someter a agitación y una vez finalizado este proceso. En el caso de las superficies con mayor capacidad de adsorción se evaluó una concentración adicional repitiendo el procedimiento anterior.

2.4 Caracterización de las superficies montmorillonita pilarizada

La caracterización de los materiales pilarizados con Ti, Zr y Fe,Al fue realizada por espectroscopía FTIR utilizando el espectrómetro IR PerkinElmer, modelo spectrum two con accesorios ATR de la marca Pike Instruments. Con la finalidad de evaluar los cambios conformacionales producto del proceso de pilarización se determinó el área superficial específica utilizando la técnica BET.

Punto de carga cero (pH_{PCZ})

Las mediciones de potencial zeta se realizaron utilizando un ZetaSizer Nano ZS, se modificó el pH añadiendo soluciones HCl y NaOH de concentración 0,1 M, 0,01 M y 0,001 M. De esta forma se obtuvo el punto de carga cero mediante la determinación del pH al cual las partículas del suelo no se mueven en un campo eléctrico aplicado (movilidad electroforética) (Sposito, 1989).

Por su parte, se dispuso de tubos de vidrio con 10 mg de Mt Pilarizada en su interior a los cuales se adicionó 10 mL de una solución ajustada a un pH correspondiente en el intervalo entre 3 y 9. El ajuste de las soluciones se realizó mediante la adición de una solución HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M a agua nanogrado. Estas suspensiones se mantuvieron en agitación constante durante 3 horas y finalizado el proceso se midió el pH. El pH_{PCZ} se estableció en el punto de intersección de la curva pH_{final} VS $pH_{inicial}$ y $pH_{final}=pH_{inicial}$ (Putra y col,2009).

2.5 Optimización del proceso de adsorción mediante el desarrollo de un diseño experimental.

Luego de seleccionar la montmorillonita pilarizada con mayor capacidad de retención para MDFC y DFC se determinó la significancia de diferentes factores en el proceso de adsorción.

A partir de una solución patrón de cada analito se adicionó una alícuota determinada a un set de tubos de vidrio que contenían 10 mL de la solución acuosa del pH correspondiente. A continuación, se adicionó Mt-Ti de masa definida para cada experimento. Luego, se lleva a agitación constante durante el tiempo de agitación correspondiente. Las suspensiones se centrifugaron durante 30 minutos a 15000 rpm y se determinó la concentración de MDFC y DFC en el equilibrio.

El proceso de optimización se llevó a cabo utilizando el diseño de segundo orden matriz de Doehlert. Se consideraron cuatro variables como factores (tiempo de agitación, cantidad de Mt-Ti, concentración de analito, pH), en la tabla 2 se muestra el Dominio Experimental para diseño de Doehlert. Los datos experimentales fueron procesados utilizando el programa estadístico STATGRAPHICS Centurion XV.

Las respuestas analizadas Y_1 e Y_2 fueron la cantidad de adsorbato retenida ($\mu\text{g mg}^{-1}$) y el porcentaje de adsorción (%), respectivamente. La matriz de Doehlert consta de N experimentos con $N = K^2 + K + 1$, donde K es el número de variables. Para $K = 4$, la matriz comprendía 21 experimentos que se distribuyeron uniformemente dentro del espacio de las variables codificadas (X_i). Se realizaron réplicas a nivel central del diseño para validar el modelo mediante una estimación del error experimental. La transformación de variables reales (X_i) en variables codificadas (C_i) se realizó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C_i = \left\{ \frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \right\} \alpha$$

donde C_i es el valor codificado para el nivel del factor i , X_i es su valor real en un experimento, X_i^0 es el valor real en el centro del dominio experimental, ΔX_i es el paso de variación del valor real y α es el valor límite codificado para cada factor. (Ferreira y col, 2004)

Tabla 2.- Dominio Experimental para diseño de Doehlert.

		Dominio Experimental	
Factores	Unidades	Mínimo	Máximo
pH		3	9
Cantidad de adsorbente	mg	10	30
Concentración	$\mu\text{g mL}^{-1}$	5	50
Tiempo de Agitación	min	42,01	360

Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) para comprobar la significancia estadística del modelo. Las superficies de respuesta tridimensionales se trazaron para demostrar la relación entre la respuesta y las variables experimentales

2.7 Estudios de Cinética de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti

Una vez establecidas las condiciones óptimas se llevó a cabo la cinética de adsorción para una concentración de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de MDFC. La variable experimental tiempo de agitación estuvo en el rango de 10-180 minutos, a una temperatura constante de $25 \pm 1^\circ \text{C}$ y 20 mg de superficie Mt -Ti. En el caso del estudio cinético del metabolito DFC se usó una concentración de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ del analito bajo las mismas condiciones experimentales, pero, utilizando 30 mg de arcilla.

Se adicionó la solución de analito a los tubos de vidrio con la superficie Mt-Ti en su interior, cuyo volumen total fue de 10 mL de solución a pH 6. Las experiencias fueron realizadas en duplicado. Los tubos tapados se sometieron al tiempo de agitación respectivo, y posteriormente, a un programa de

centrifugación a 15000 rpm durante 30 minutos. El sobrenadante resultante fue adicionado a viales cromatográficos para su determinación mediante HPLC DAD. La interpretación de los datos obtenidos para esta experiencia cinética, se realizó utilizando los modelos de orden pseudo-primer y pseudo-segundo, y el modelo de difusión intrapartícula.

2.8 Isotermas de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti

Se realizaron isotermas de adsorción a tres temperaturas (10, 25 y 40 ± 1 ° C). El intervalo de concentraciones iniciales de los compuestos fue de 5-50 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Se agitó la arcilla Mt-Ti con el contaminante durante 3 horas, tiempo de equilibrio obtenido de los estudios cinéticos. El sobrenadante resultante se centrifugó a 15000 rpm para realizar la determinación de la concentración del analito en solución mediante HPLC-DAD. Se preparó un blanco para cada experiencia constituido por la suspensión de arcilla. Para la interpretación de los resultados de las isotermas se utilizó los modelos de Langmuir y Freundlich.

El proceso de desorción se realizó empleando el material resultante del estudio de adsorción. La experiencia comenzó con la adición de 20 mg de Mt-Ti en tubos de centrifugación Falcón de 50 mL de capacidad, luego, una alícuota de 10 mL de una solución acuosa de MDFC de $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ a pH 6 (de forma aditiva). La experiencia para DFC fue realizada bajo las mismas condiciones, pero, utilizando 30 mg de Mt-Ti. Estas muestras se sometieron a agitación durante 3 horas, a 25 ± 1 ° C. A continuación, las muestras se centrifugaron a 9000 rpm durante 30 minutos.

La experiencia de desorción se realizó en tres pasos reemplazando en cada paso un volumen de 9 ml de la solución en equilibrio por igual volumen de agua nanogrado, sometiendo en cada caso a agitación durante 2 h, a 25 ± 1 ° C. Una vez finalizado el tiempo de agitación, las muestras se centrifugaron a 9000 rpm por 30 minutos a 15 ° C. Del sobrenadante resultante se extrajo un

volumen de 9 mL, de este volumen se destinó 2 mL para la determinación de la concentración en el equilibrio del sobrenadante resultante mediante HPLC DAD.

2.9 Experimentos de lixiviación en columnas de suelos

Se realizaron estudios de adsorción de DFC y MDFC en suelos de diferente orden, con la finalidad de seleccionar los suelos con menor capacidad de retención de los metabolitos a través del cálculo del coeficiente de distribución K_d . Los suelos evaluados fueron Collipulli (Ultisol), Piedras Negras (Andisol), Metrenco (Ultisol), San Vicente (Mollisol), El Olivar (Mollisol) y Rinconada (Inceptisol). Para ello, se dispuso de 2 gramos de cada suelo en tubos de vidrio, a estos se adicionó 10 mL de una solución de analito de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ y CaCl_2 0,01M. Estos se llevaron a agitación constante durante 16 horas a temperatura ambiente. Finalmente se centrifugaron durante 30 minutos a 15000 rpm y se determinó la concentración de analito en el equilibrio.

Previo al estudio de movilidad de los analitos se ensayaron diferentes relaciones entre la cantidad de arcilla y cantidad de suelo para establecer la capacidad de adsorción en mezcla y poder definir la cantidad de suelo enmendado a utilizar en cada columna.

Con este fin se realizaron estudios de adsorción para DFC y MDFC adicionando diferentes cantidades de suelo en presencia de 30 mg de Mt- Ti y con la adición de $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ del analito en 10 mL de CaCl_2 0,01 M. Los tubos se sometieron a agitación vigorosa en un agitador rotatorio durante 3 horas y finalmente se centrifugaron a 15000 rpm para la determinación de la concentración del analito en el sobrenadante.

Para cada metabolito se prepararon 3 columnas empacadas de 2,7 cm de diámetro y 21,5 cm de altura. En la parte inferior de cada columna se colocó lana de vidrio y 5 gramos de cuarzo, y posteriormente, se rellenó de forma homogénea adicionando un total de 120 gramos de suelo. El

suelo se compactó hasta alcanzar su densidad aparente, luego se saturó y equilibró mediante capilaridad con una solución de CaCl_2 0,01 M durante 16 horas. La experiencia en presencia de la enmienda fue realizada mediante el mismo procedimiento. La enmienda consistió en una capa de suelo compuesta por 1 gramo de este con 200 mg de Mt-Ti, esta se adicionó a la parte superior de la columna agregando sobre ella una capa de 2 gramos de suelo sin enmendar (OECD, 2004).

La primera experiencia permitió trazar el movimiento del agua mediante la adición de agua tritiada a través de un pulso a un flujo de 1 mL min^{-1} usando una bomba peristáltica. La elución se realizó utilizando agua nanogrado al mismo flujo. Se controló el flujo a través de la medición del volumen recolectado en un intervalo de tiempo determinado. La determinación del trazador se realizó en cada fracción mediante un contador de centelleo.

Se adicionó una alícuota de 5 mL de una solución de analito $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ mediante un pulso de 1 mL min^{-1} en el extremo superior de la columna. Se recolectaron fracciones del efluente a través de un colector de fracciones programable. La determinación del contenido de analito presente en las fracciones recolectadas se realizó mediante HPLC, hasta no detectar su presencia en los lixiviados. Con los datos obtenidos se obtuvieron curvas de elución (curvas de ruptura) para los sistemas con uso de enmienda de suelo y en ausencia de ésta. En la figura 3 se ilustra la experiencia de movilidad a través de un diagrama.

Suelo	DFC				MDFC			
	Olivar		Rinconada		Olivar		Rinconada	
Mont-Ti mg	0	200	0	200	0	200	0	200

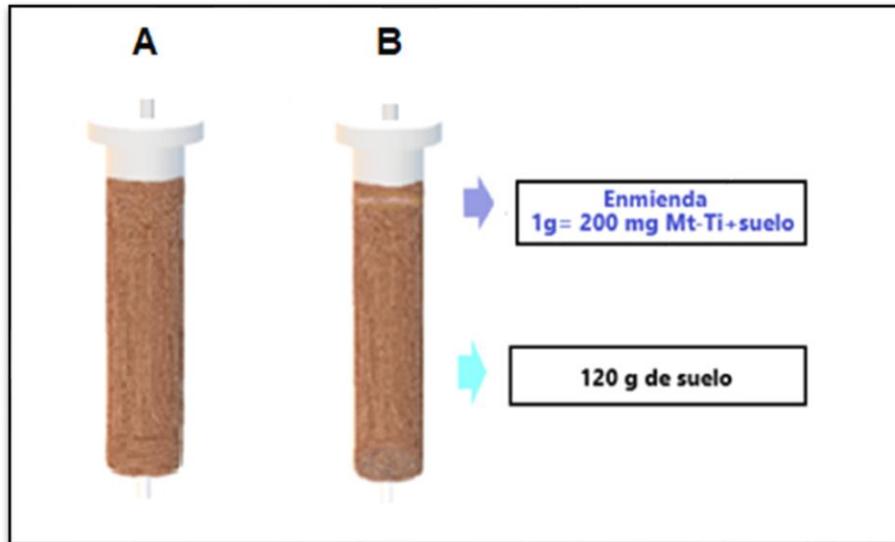


Figura 3.- Columnas de suelo para experiencia de lixiviación de DFC y MDFC en ausencia y presencia de enmienda de arcilla montmorillonita-Ti.

VII. RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Determinación de parámetros analíticos del método cromatográfico

Se desarrolló un método cromatográfico para la determinación de MDFC y DFC, obteniéndose parámetros adecuados para la cuantificación de estos analitos en una matriz compleja, incluida la de los suelos. La solución patrón inicial para DFC fue de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ mientras que para MDFC se preparó una concentración de $200 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Con respecto a las condiciones cromatográficas, la fase móvil definitiva compuesta mayoritariamente por agua (A), y menormente por Acetonitrilo (B), permitió obtener peaks de alta resolución. Este último componente permite la elución temprana de MDFC, sin solapamiento con los componentes polares presentes en el suelo. Los bajos tiempos de retención permitieron la determinación de compuestos en experimentos de movilidad donde se contemplan un gran número de muestras. Además, no se presentaron interferencias en presencia de todos los demás adsorbentes utilizados. La presencia de acetonitrilo en la fase móvil también permitió obtener un peak simétrico y una reducción del ancho del peak de MDFC. Los parámetros cromatográficos establecidos en condiciones isocráticas están descritos en la tabla 3.

Tabla 3.- Parámetros cromatográficos para determinación de MDFC y DFC en HPLC.

	MDFC	DFC
Fase Móvil A:B	95:5	100:0
Flujo (mL min^{-1})	1,2	1,2
Tiempo de retención (min)	3,2	2,7
Longitud de onda λ (nm)	222,9	220,5

Se estableció la precisión del método cromatográfico mediante el cálculo de la desviación estándar $S_{y/x}$. Para evaluar la sensibilidad del método desarrollado se calcularon parámetros como el límite de detección LOD y límite de cuantificación LOQ mediante las siguientes ecuaciones:

$$Sens = \frac{S_{y/x}}{m}$$

$$LOD = \frac{3,3 S_{y/x} \sqrt{\frac{n-1}{n-2}}}{m}$$

$$LOQ = \frac{10 S_{y/x} \sqrt{\frac{n-1}{n-2}}}{m}$$

Los parámetros de calidad analítica obtenidos para el modelo de calibrado de MDFC y DFC para el intervalo de concentración entre 0,05 y 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ se encuentran tabulados en la tabla 4.

Tabla 4.- Parámetros analíticos de calidad para las curvas de calibración de MDFC y DFC. Donde “m” es la pendiente de la recta y “n” el intercepto en el eje y.

	m	n	R	R ²	$S_{y/x}$	Sens	LOD $\mu\text{g mL}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g mL}^{-1}$
MDFC	164163	411,4	0,998	99,67	645,8	0,0030	0,0112	0,0340
DFC	190312	634,8	0,997	99,67	723,5	0,0004	0,0125	0,0382

Por lo tanto, la sensibilidad y los valores de límite de detección y cuantificación obtenidos para las curvas de ambos metabolitos dan cuenta de la fiabilidad del método analítico para la determinación de concentraciones mínimas requeridas para las matrices de la presente investigación.

Caracterización de Montmorillonita pilarizada con Fe-Al, Zr y Titanio

Se determinó el potencial zeta (ζ) para las Mt-PIL en un intervalo de pH de 2 a 10, estos resultados se muestran en la figura 4. Se obtuvo el punto isoeléctrico (IEP) para los adsorbentes, es decir, el pH donde la movilidad electroforética es cero, los valores fueron 2,9 para Mt-Ti y Mt-Fe-Al; y 3 para Mt-Zr.

Estos datos confirman el cambio para las arcillas pilarizadas con respecto a la Mt inicial. Todas las Mt-PIL adquieren valores de ζ positivos bajo el pH asociado al IEP. A diferencia de Mt, las arcillas pilarizadas presentan una variación de potencial considerable en el rango de pH estudiado, corroborando el aporte de cargas variables en estos materiales. Por su parte, montmorillonita presenta una carga negativa estructural propia resultante de la sustitución isomórfica y la variación del potencial zeta es prácticamente constante (Zacur y col., 2015). El valor ζ de Mt es negativo en todo el rango de pH (2-10) debido a que las propiedades electrocinéticas de esta son dominadas por la carga estructural puesto que la superficie de borde equivale solo al 3% de la superficie total (Nelson y col,1943 ; Pecini y col, 2013).

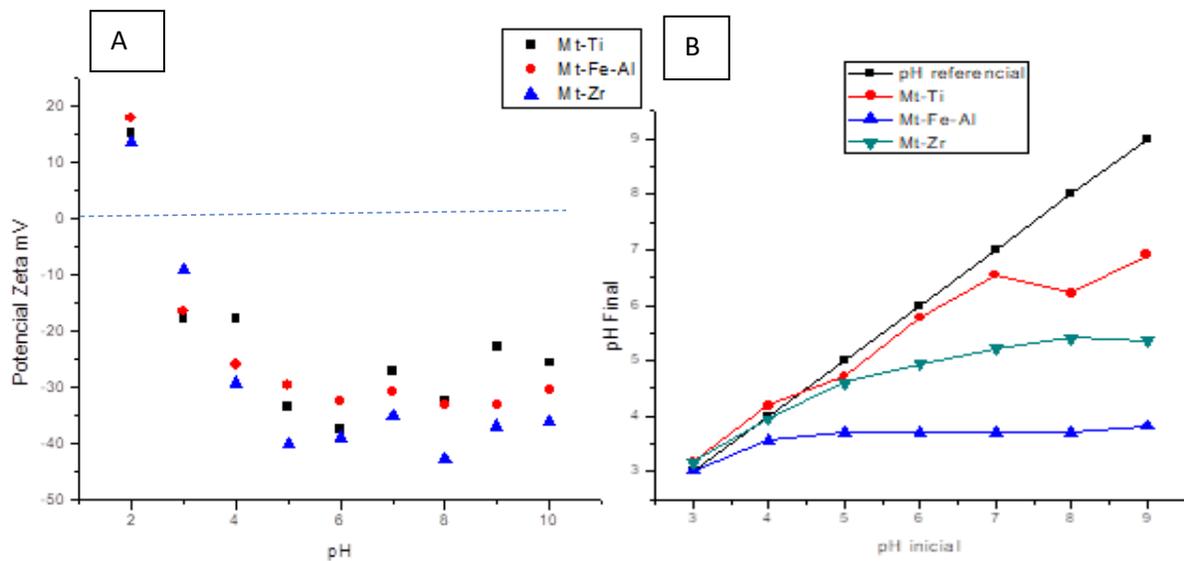


Figura 4. Potencial Zeta (A) y curva de variación de pH Montmorillonita pilarizada (B)

La representación del pH final respecto al pH original de la suspensión se observa en la figura 4, en esta figura también se representa la curva pH inicial= pH final (pH referencial). El punto de intersección de esta curva con la curva de variación de pH para cada adsorbente es definido como pH_{pcz} . Este valor de pH corresponde al punto donde un adsorbente tiene potencial de carga cero en su superficie, es decir, es eléctricamente neutra (Barbooti , Al-Bassam and Qasim, 2012).

El valor para pH_{pcz} de Mt es de 7,4 y se espera que para la montmorillonita pilarizada este valor disminuya. Tal fue el caso de Mt-Ti con un valor de pH_{pcz} de 4,48; también de Mt-Zr y Mt-Fe-Al, 3,7 y 3,1; respectivamente. Esta disminución con respecto a la montmorillonita de partida indica que la superficie presenta una deficiencia de electrones aumentando su acidez con la modificación catiónica. Que el valor de pH_{pcz} no coincida con el IEP se relaciona a la presencia de adsorciones específicas en los óxidos presentes en la estructura de Mt y Mt-PIL (Tschapek y col, 1979; Torres Sánchez y col, 2001).

La caracterización mediante FTIR permite identificar bandas características de un proceso de pilarización efectivo para Mt-Ti. Los espectros FT-IR de Mt y Mt-Ti se observan en la figura 5.

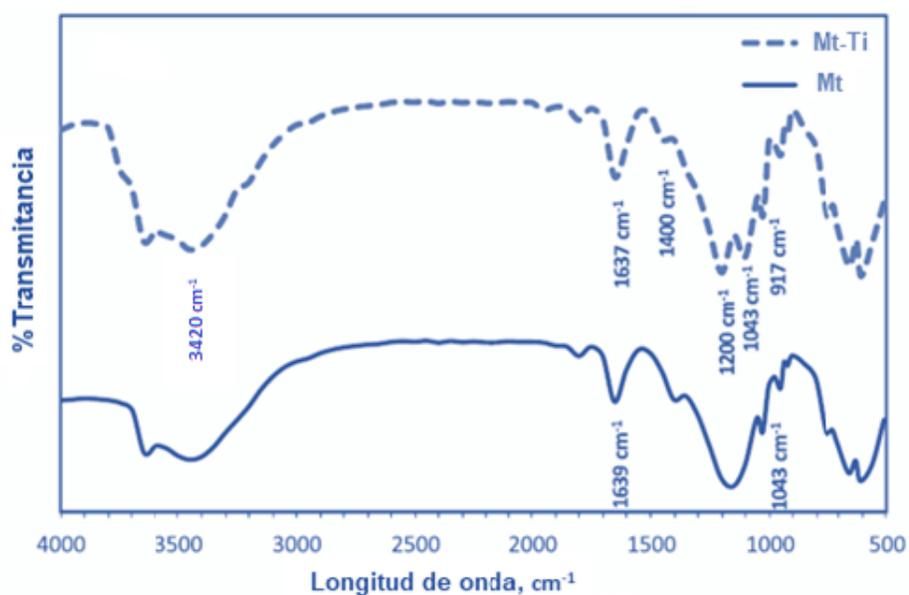


Figura 5.- Espectro FTIR de adsorbentes Mt y Mt-Ti.

En el espectros de Mt-Ti se aprecia una banda ancha fuerte de 3420 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración Stretching de las moléculas de agua de la capa intermedia.

Esta banda se identifica como un indicador de la pilarización efectiva de la arcilla, ya que esta banda se amplía debido a la introducción de las moléculas H_2O de los pilares (Kurian y Sugunan, 2003). La banda cercana a 1630 cm^{-1} es también la vibración de flexión de moléculas de agua entre capas. La banda fuerte en 1040 cm^{-1} se asigna a la vibración de stretching de Si-O. Una serie de bandas en el rango de $700\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ se deben a los modos de stretching de Si-O y Al-O, asociados con poliedros tetraédricos de la estructura de la montmorillonita. La banda importante en 917 cm^{-1} que se encuentra en Mt-Ti se atribuye a la vibración de Si-O --- Ti del enlace Si-O polarizado (Liu y col., 2007; Ninnes y col., 2004)

2.- Estudios preliminares de adsorción de los diferentes adsorbentes

La prueba de adsorción de MDFC y DFC en montmorillonita pilarizada con los diferentes cationes en estudio permitieron determinar las superficies que presentaron mayor capacidad para la retención de los analitos. Los resultados se encuentran tabulados en la tabla 5 y 6.

Tabla 5.- Capacidad de adsorción para DFC en Mt pilarizada

Superficie	Superficie mg	DFC agregado ug	pH inicial	pH final	%DFC retenido	ug/mg
Mt-Zr	10	100	6	4,9	14,83	1,53
Mt- FE,Al	10	100	6	3,8	3,45	0,36
Mt- Ti	10	100	6	5,2	16,77	1,74

Tabla 6.- Capacidad de adsorción para MDFC en Mt pilarizada

Superficie	Superficie mg	MDFC agregado ug	pH inicial	pH final	%MDFC retenido	ug/mg
Mt-Zr	10	100	6	4,9	22,90	2,23
Mt- Fe,Al	10	100	6	3,7	2,64	0,20
Mt- Ti	10	100	6	4,8	32,94	3,57

Los valores para la capacidad de adsorción de MDFC y DFC en montmorillonita pilarizada con Zr, [Fe, Al] y Ti dan cuenta de la baja reactividad que presentan ambos metabolitos en la superficie, especialmente, en Mt-Fe,Al donde la adsorción fue de $0,36 \mu\text{g mg}^{-1}$ para DFC y $0,2 \mu\text{g mg}^{-1}$ para MDFC. Estos resultados se asemejan a la capacidad de retención de los analitos de montmorillonita 500, superficie que se obtiene de la calcinación a 500°C de montmorillonita sódica, donde la adsorción fue de $0,2 \mu\text{g mg}^{-1}$. La baja reactividad de los adsorbatos se explica por la alta estabilidad generada por la estructura química de los analitos y que limita sus posibilidades de interacción.

Otros compuestos contaminantes presentan mejores posibilidades de retención con la modificación del pH de la solución y la generación de una especie disociada en el medio, cuya carga interacciona con la montmorillonita sin modificar cargada negativamente, o con la carga positiva asociada al catión presente en la Mt-PIL. Esta posibilidad de interacción electrostática es muy baja para los adsorbatos, pues, a pesar de tener un valor teórico para pKa no presentan disociación en medio acuoso ya que este valor no se alcanza en condiciones aptas para sistemas naturales. El carácter neutro y no ionizable de los analitos es una limitante para la adsorción de ellos, lo cual se condice con los resultados obtenidos para las pruebas empleando diferentes adsorbentes basados en montmorillonita para la retención de DFC y MDFC en la fase sólida. Al efectuar las primeras pruebas de adsorción empleando montmorillonita pilarizada con Zr, [Fe,Al] y Ti, se obtiene una mejor adsorción por parte de Mt-Ti para MDFC y DFC.

La mayor capacidad de adsorción en la superficie Mt-Ti estaría asociada a un aumento efectivo en la distancia interlaminar de la superficie otorgado por intercalación del polication hidroximetálico con el metal, esto favorecería la entrada de la molécula a la intercapa, donde sería retenida mediante una interacción fuerte probablemente de tipo química entre Ti y los grupos amino de la molécula (Bahranowski y col., 2015). Otro factor importante es el aumento en la porosidad de la montmorillonita mediante la pilarización efectiva de esta. La caracterización física de Mt-Ti determinó un tamaño de poro de 15,39 nm para Mt y 4,96 para Mt-Ti, cuyo orden corresponde a un material mesoporoso. Además del aumento en el área superficial específica A_{BET} desde 40,48 m² g⁻¹ para Mt hasta 161,72 m² g⁻¹ para Mt-Ti y un volumen de poro $V_{\mu p}$ de 0,1558 cm³ g⁻¹ para Mt y 0,2006 para Mt-Ti. Estos cambios en las propiedades superficiales de la arcilla permiten generar un incremento en la interacción física de los metabolitos y el adsorbente.

De acuerdo a lo anterior se seleccionó Mt-Ti como mejor adsorbente para MDFC y DFC. El aumento en la retención de los metabolitos se asocia a los cambios conformacionales favorables generados por la pilarización efectiva del adsorbente y a la mejora de sus propiedades ácidas, debido a un aumento de los sitios electropositivos originados por la intercalación de Ti en el espacio interlaminar. Estos sitios ácidos presentan posibilidades de interacción con sitios reactivos de alta densidad electrónica como los N básicos presentes en los anillos piridazinona de ambos metabolitos.

Tabla 7.- Resumen de la Capacidad de adsorción de MDFC para montmorillonita pilarizada ($\mu\text{g mg}^{-1}$)

Superficie	MDFC agregado μg	pH final	%MDFC retenido	$\mu\text{g mg}^{-1}$
Mt 500	100	7,84	2,47	0,20
Mt- Zr	100	4,59	17,2	1,87
Mt- Ti,Cu-AH	100	5,83	21,02	2,28
Mt- Ti-AH	100	5,16	23,38	2,53
Mt- Ti,Cu	100	5,91	28,51	3,08
Mt- Ti	100	4,78	32,94	3,57
Mt-Ti	250	5,32	15,84	3,83
Mt- Ti	470	5,22	10,94	5,07
Mt- Ti,Cu	250	5,18	13,05	3,17
Mt- Ti,Cu	470	5,29	9,46	4,41

La prueba de adsorción para la superficie Mt-Ti,Cu (dopada con Cu^{2+}) cuya adición de MDFC fue de 250 μg , también demostró una capacidad de adsorción de MDFC mayor para la superficie Mt-Ti sin dopar. Por su parte, para el adsorbente Mt-Ti-AH (superficie modificada con ácido húmico) y para Mt-Ti,Cu-AH la adsorción de MDFC fue menor que la demostrada por Mt-Ti. Si bien el cobre posee afinidad por los grupos que contienen nitrógeno, este no consiguió mejoras en la retención del adsorbato mientras que el ácido húmico, permitiría aumentar los sitios reactivos con los adsorbatos por la presencia de grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$, también podría constituir un impedimento estérico limitando la adsorción (Yan y col., 2019).

DE acuerdo a los estudios de caracterización y de adsorción realizados para las Mt-PIL, se generó una pilarización efectiva para los adsorbentes Mt-Ti, Mt-Zr y Mt-Fe,Al. Se seleccionó a Mt-Ti como mejor adsorbente debido a la mayor eficiencia en la retención de MDFC y DFC.

3) Optimización del proceso de adsorción mediante el desarrollo de un diseño experimental.

Los datos para la adsorción de MDFC en la superficie Mt-Ti se analizaron mediante el programa Statgraphics Centurion. El desarrollo de un diseño de segundo orden determinó la influencia de las variables y permitió obtener la función de respuesta para el proceso de adsorción.

En la tabla 9 se muestra el diseño Experimental Doehlert y la respuesta obtenida para adsorción de MDFC en Mt-Ti medida como μg de adsorbato por mg de adsorbente.

Las respuestas obtenidas (adsorción de MDFC ug mg^{-1}) se utilizaron para calcular los coeficientes del modelo polinomial, lo que llevó a proponer la siguiente ecuación del modelo:

$$\frac{MDFC \text{ ug}}{(Mt - Ti) \text{ mg}} = -0,9534 + 0,1122 [MDFC] + 0,0039t - 0,0010[MDFC]^2$$

El análisis de varianza prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental, los resultados se tabulan en la tabla 8. En este caso, 3 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. El valor de R^2 fue de 96,28% y la desviación estándar de los residuos fue de 0,2156. El coeficiente de correlación fue alto, lo que implica que en el dominio estudiado más del 96 % de la variabilidad de la respuesta se explicó mediante la ecuación predicha del polinomio de segundo orden. El análisis de varianza permitió establecer como variable significativa la concentración ($\mu\text{g mL}^{-1}$) y el tiempo de agitación(min).

Tabla 8. Análisis de Varianza para adsorción de MDFC ($\mu\text{g mg}^{-1}$) en Mt-Ti

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	0,0032	0,0032	0,07	0,7952
B:mg adsorbente	0,0334	0,0334	0,72	0,4091
C: $\mu\text{g mL}^{-1}$	17,4242	17,4242	374,72	0,0000
D:tiempo	0,6308	0,6308	13,57	0,0020
AA	0,0171	0,0171	0,37	0,5527
AB	0,0177	0,0177	0,38	0,5456
AC	0,0351	0,0351	0,75	0,3978
AD	0,0457	0,0457	0,98	0,3363
BB	0,1733	0,1733	3,73	0,0714
BC	0,1065	0,1065	2,29	0,1497
BD	0,0971	0,0971	2,09	0,1677
CC	1,0696	1,0700	23,00	0,0002
CD	0,0255	0,0255	0,55	0,4696
DD	0,0099	0,0100	0,21	0,6495
Error total	0,7440	0,0465		
Total	20,0083			

Tabla 9.- Diseño Experimental Doehlert y respuesta obtenida para adsorción de MDFC en Mt-Ti.

	Variables codificadas				Variables experimentales				Respuesta	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	pH	mg	µg mL ⁻¹	min	MDFC µg mg ⁻¹	% MDFC ads
1	0	0	0	0	6	20	27,5	201	3,50	25,68
2	0	0	0	0	6	20	27,5	201	3,60	26,37
3	0	0	0	0	6	20	27,5	201	3,63	26,53
4	0	0	0	0	6	20	27,5	201	3,60	26,39
5	1	0	0	0	9	20	27,5	201	3,65	26,67
6	1	0	0	0	9	20	27,5	201	3,27	23,94
7	0,5	0,866	0	0	7,5	30	27,5	201	3,31	36,25
8	0,5	0,289	0,817	0	7,5	23,3	50	201	4,16	19,40
9	0,5	0,289	0,817	0	7,5	23,3	50	201	4,32	20,15
10	0,5	0,289	0,204	0,791	7,5	23,3	33,1	360	3,89	27,38
11	-1	0	0	0	3	20	27,5	201	3,51	25,72
12	-1	0	0	0	3	20	27,5	201	3,53	25,81
13	-0,5	-0,866	0	0	4,5	10	27,5	201	3,18	11,71
14	-0,5	-0,289	-0,817	0	4,5	16,7	5	201	1,66	55,29
15	-0,5	-0,289	-0,817	0	4,5	16,7	5	201	1,81	60,62
16	-0,5	-0,289	-0,204	-0,791	4,5	16,7	21,9	42	2,96	22,51
17	0,5	-0,866	0	0	7,5	10	27,5	201	3,50	12,87
18	0,5	-0,866	0	0	7,5	10	27,5	201	3,31	12,12
19	0,5	-0,289	-0,817	0	7,5	16,7	5	201	2,03	68,11
20	0,5	-0,289	-0,204	-0,791	7,5	16,7	21,9	42	2,65	20,10
21	-0,5	0,866	0	0	4,5	30	27,5	201	3,35	36,80
22	0	0,577	-0,817	0	6	26,7	5	201	1,42	75,86
23	0	0,577	-0,204	-0,791	6	26,7	21,9	42	2,68	32,58
24	-0,5	0,289	0,817	0	4,5	23,3	50	201	4,37	20,38
25	0	-0,577	0,817	0	6	13,3	50	201	4,08	10,91
26	0	0	0,613	-0,791	6	20	44,4	42	3,69	16,68
27	0	0	0,613	-0,791	6	20	44,4	42	4,59	20,81
28	-0,5	0,289	0,204	0,791	4,5	23,3	33,13	360	3,92	27,69
29	0	-0,577	0,204	0,791	6	13,3	33,13	360	4,33	17,46
30	0	0	-0,613	0,791	6	20	10,6	360	2,48	46,75
31	0	0	-0,613	0,791	6	20	10,6	360	2,52	47,64

La visualización de la superficie de respuesta a través de una gráfica 3D permitió establecer la naturaleza geométrica de ésta, mostrando máximos o mínimos resultantes de la interacción de variables en lo que respecta al nivel de significancia de factores como tiempo de agitación, mg de adsorbente, concentración de adsorbato adicionada µg mL⁻¹ y pH del sistema. Las gráficas

resultantes para el diseño experimental asociado a la adsorción de MDFC en la superficie Mt-Ti se aprecian en la figura 6.

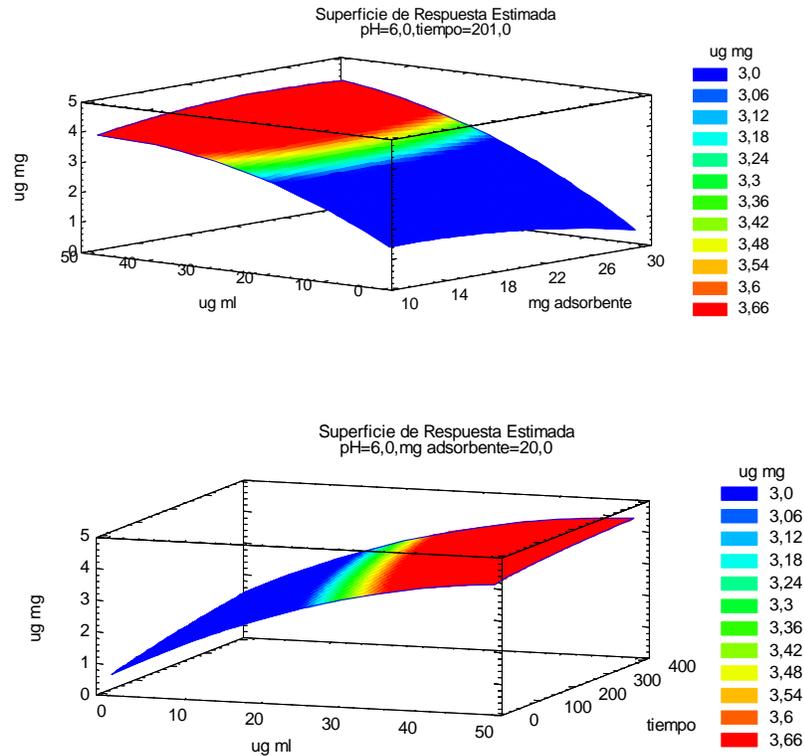


Figura 6.- Superficie de Respuesta para MDFC en Mt-Ti.

Estos resultados permitieron determinar la influencia de cada factor experimental en el sistema de adsorción líquido- sólido. La respuesta para la adsorción de MDFC en Mt-Ti en el orden de los $\mu\text{g mg}^{-1}$ se maximiza a $4,76 \mu\text{g mg}^{-1}$ cuando en el sistema los factores estudiados se optimizan a 30 mg de adsorbente, con una adición de solución de MDFC igual a $47,51 \mu\text{g mL}$, a un pH 3 y la agitación es sostenida durante 42 minutos. Para el sistema de adsorción en una matriz compleja como es el suelo, estos valores son referenciales, ya que deben contemplarse las condiciones naturales del mismo suelo donde un pH extremo es incompatible con la aplicabilidad de la enmienda.

A continuación, se muestra la ecuación del modelo ajustado, mientras que los resultados para el análisis de varianza para la adsorción de DFC en Mt-Ti se tabulan en la tabla 10.

$$\frac{DFC \text{ ug}}{(Mt Ti) \text{ mg}} = -0,58658 - 0,00236 Mt - Ti + 0,11179 [DFC] + 0,00688t - 0,00008 (MtTi * t) - 0,00108[DFC]^2 - 0,00003([DFC] * t) - 0,000006t^2$$

En este caso, 7 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Se obtuvo los parámetros de calidad estadística para este diseño, donde R² fue 99,60% y la desviación estándar de los residuos fue de 0,057767.

Tabla 10.- Análisis de Varianza para DFC µg mg⁻¹ en Mt-Ti.

Fuente	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0,0120194	0,0120194	3,60	0,0759
B:mg	0,2116310	0,2116310	63,42	0,0000
C:µg mL ⁻¹	11,3104000	11,310400	3389,37	0,0000
D:min	1,0813000	1,0813000	324,03	0,0000
AA	0,0040500	0,0040500	1,21	0,2869
AB	0,0053265	0,0053265	1,60	0,2245
AC	0,0000094	0,0000094	0,00	0,9584
AD	0,0000024	0,0000024	0,00	0,9789
BB	0,0024270	0,0024270	0,73	0,4063
BC	0,0004849	0,0004849	0,15	0,7081
BD	0,0176778	0,0176778	5,30	0,0351
CC	1,1520200	1,1520200	345,22	0,0000
CD	0,0289338	0,0289338	8,67	0,0095
DD	0,1012530	0,1012530	30,34	0,0000
Error total	0,0533924	0,0033370		
Total	13,5093000			

El análisis de varianza determinó el tiempo de agitación, masa de Mt-Ti y concentración de DFC como factores altamente significativos en el proceso de adsorción de DFC en Mt-Ti con un valor-P de cero. También se observa la influencia de la interacción entre la concentración adicionada y la cantidad de superficie, y entre el tiempo de agitación y la concentración.

Tabla 11.- Diseño Experimental Doehlert y respuesta obtenida para adsorción de DFC en Mt-Ti.

	Variables codificadas				Variables experimentales				Respuesta	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	pH	mg	µgmL ⁻¹	minutos	DFC µg mg ⁻¹	% DFC ads
1	0	0	0	0	6	20	27,5	201	2,52	18,23
2	0	0	0	0	6	20	27,5	201	2,53	18,32
3	0	0	0	0	6	20	27,5	201	2,54	18,37
4	0	0	0	0	6	20	27,5	201	2,59	18,72
5	1	0	0	0	9	20	27,5	201	2,47	17,83
6	1	0	0	0	9	20	27,5	201	2,44	17,67
7	0,5	0,866	0	0	7,5	30	27,5	201	2,33	25,23
8	0,5	0,289	0,817	0	7,5	23,3	50	201	2,95	13,73
9	0,5	0,289	0,817	0	7,5	23,3	50	201	2,97	13,77
10	0,5	0,289	0,204	0,791	7,5	23,3	33,1	360	2,81	19,63
11	-1	0	0	0	3	20	27,5	201	2,58	18,66
12	-1	0	0	0	3	20	27,5	201	2,51	18,18
13	-0,5	-0,866	0	0	4,5	10	27,5	201	2,73	9,88
14	-0,5	-0,289	-0,817	0	4,5	16,7	5	201	0,99	32,89
15	-0,5	-0,289	-0,817	0	4,5	16,7	5	201	1,01	33,63
16	-0,5	-0,289	-0,204	- 0,791	4,5	16,7	21,9	42	1,74	13,19
17	0,5	-0,866	0	0	7,5	10	27,5	201	2,86	10,35
18	0,5	-0,866	0	0	7,5	10	27,5	201	2,68	9,70
19	0,5	-0,289	-0,817	0	7,5	16,7	5	201	1,00	33,36
20	0,5	-0,289	-0,204	- 0,791	7,5	16,7	21,9	42	1,69	12,83
21	-0,5	0,866	0	0	4,5	30	27,5	201	2,40	26,05
22	0	0,577	-0,817	0	6	26,7	5	201	0,89	47,21
23	0	0,577	-0,204	- 0,791	6	26,7	21,9	42	1,72	20,80
24	-0,5	0,289	0,817	0	4,5	23,3	50	201	3,01	13,94
25	0	-0,577	0,817	0	6	13,3	50	201	3,10	8,23
26	0	0	0,613	- 0,791	6	20	44,4	42	2,60	11,70
27	0	0	0,613	- 0,791	6	20	44,4	42	2,73	12,24
28	-0,5	0,289	0,204	0,791	4,5	23,3	33,13	360	2,91	20,30
29	0	-0,577	0,204	0,791	6	13,3	33,13	360	3,13	12,54
30	0	0	-0,613	0,791	6	20	10,6	360	1,71	32,17
31	0	0	-0,613	0,791	6	20	10,6	360	1,66	31,25

La gráfica para la superficie de respuesta asociada al diseño experimental de la adsorción del analito DFC en el sistema MT-Ti se aprecia en la figura 7.

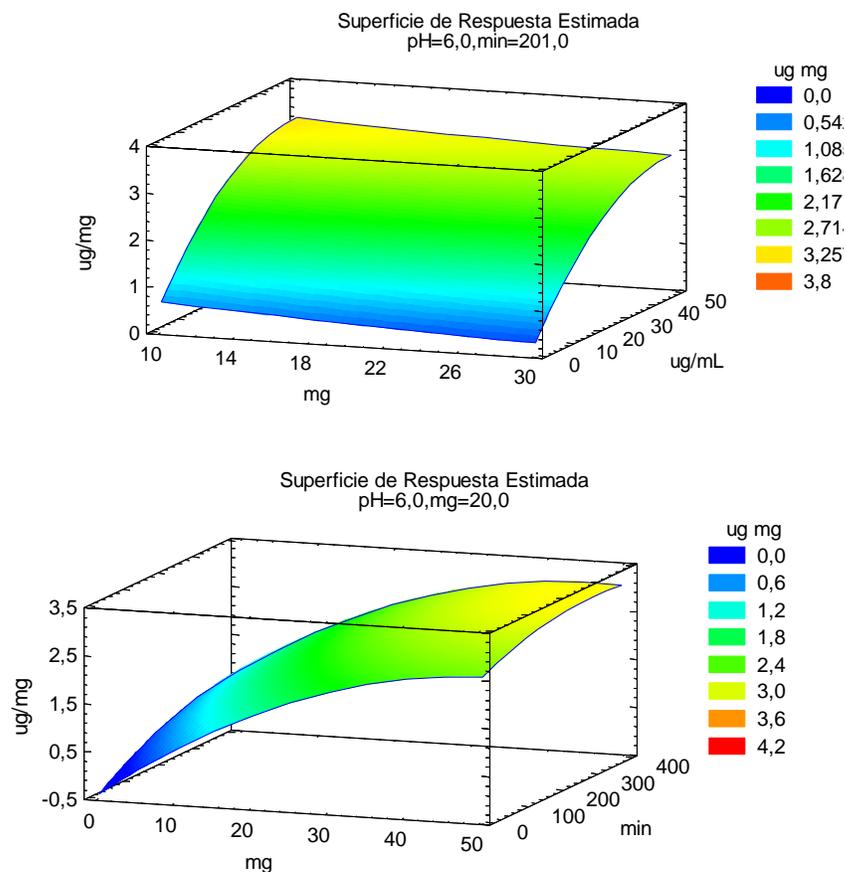


Figura 7.- Superficie de Respuesta para DFC en Mt-Ti.

El factor pH no influye significativamente en la retención de los adsorbatos de interés, es decir, la característica ácido-base de los bordes de Mt-Ti asociada a los grupos silanoles (SiOH) y aluminosilos (AlOH) de carga variable no fue relevante para la adsorción de MDFC y DFC en la arcilla. Estos grupos anfóteros son dependientes del pH del sistema, ya que, pueden ser protonados parcialmente en un medio ácido y sufrir desprotonación en un medio alcalino. El valor de pH_{pcz} de Mt-Ti es 4,48, por sobre este pH la carga de borde será negativa, pues, habrá un exceso de la forma AlO^- y SiO^- , mientras que bajo pH_{pcz} predominará la forma protonada $\text{Al}-\text{OH}_2^+$ y $\text{Si}-\text{OH}_2^+$. La forma protonada de estos grupos de borde podría presentar interacción con el Nitrógeno del anillo piridazinona de los analitos cuyo valor de pKa es de -1,8 para DFC y -1,9 para MDFC (fuertemente

básicos), sin embargo, no se corrobora el efecto en la adsorción de ellos en el intervalo de pH en estudio. Esto podría estar asociado a que para el rango de pH utilizado Mt-Ti presenta un potencial de carga zero negativo, predominando la carga negativa permanente de Mt producto de la sustitución isomórfica en la génesis de Mt. Si bien esto limita la posibilidad de maximizar la eficiencia del proceso, la modificación del pH en un medio natural como es el suelo dependerá del carácter y la composición del mismo, por tanto, es un factor de difícil control.

Al optimizar los factores en estudio para la adsorción de DFC en el adsorbente MT-Ti a un valor de superficie adsorbente de 10 mg, una concentración de 46,26 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de DFC, 360 minutos de agitación y a un pH de 7,12, se maximiza la capacidad de adsorción en el sistema a 3,43 $\mu\text{g mg}^{-1}$.

4) Cinética de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti.

Dada su significancia estadística se estudió el efecto del tiempo de agitación en el proceso cinético para la adsorción de MDFC y DFC en MT-Ti. Según datos recopilados en la literatura compuestos orgánicos con semejanza estructural adsorbidos por Mt-Ti, como Imipramina, presentan un buen ajuste para modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Chauhan, 2020d).

El modelo de pseudo primer orden (PPO) se describe mediante la ecuación:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente ($\mu\text{g g}^{-1}$), q_t es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo t , k_1 es la constante de velocidad de pseudoprimer orden (min^{-1}) y t es el tiempo de contacto (min) (Lagergren, 1898).

Se estudió el modelo de cinética de adsorción de pseudo segundo orden (PSO) el cual supone que el adsorbato se adsorbe en lossitios activos de la biomasa (Ho and McKay, 1999). La ecuación lineal correspondiente a este modelo se describe a continuación:

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

Donde k_2 es la constante cinética de Pseudo segundo orden ($\text{g ug}^{-1} \text{min}^{-1}$) y $h=k_2 * q_{e2}$ siendo h ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$) la velocidad inicial de adsorción.

Otro modelo de interés es el de difusión intrapartícula

$$q_t = K_1 * t^{\frac{1}{2}} + c$$

Donde q_t es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo t , t es el tiempo de contacto, K es la constante de velocidad. Según este modelo, si la difusión intrapartícula es el paso limitante de velocidad del proceso la representación gráfica del adsorbato retenido frente a $t^{\frac{1}{2}}$ debería dar una línea recta, que pasará por el origen si la difusión intrapartícula es el único paso limitante de velocidad del proceso Los resultados obtenidos para el ajuste a cada uno de los modelos cinéticos se tabulan en la tabla 12.

Tabla 12.- Parámetros cinéticos característicos y coeficientes de correlación para la adsorción de DFC y MDFC en Mt-Ti.

	MDFC	DFC
Pseudo Primer Orden		
Q_{EXP}	4251,00	1905,58
R^2	0,70	0,34
$q_e \mu\text{g g}^{-1}$	4101,057	1993,760
$K_1 \text{ min}^{-1}$	$0,03 \pm 0,006$	$0,068 \pm 0,013$
Pseudo Segundo Orden		
R^2	0,998	0,999
$q_e \mu\text{g g}^{-1}$	4524,887	1930,539
$K_2 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$1,8858 * 10^{-5}$	$1,8895 * 10^{-4}$
Difusión Intrapartícula		
R^2	0,885	0,868
$K_i \mu\text{g min}^{-1/2} * \text{g}^{-1}$	$237,34 \pm 42,64$	$23,66 \pm 3,23$
$C \mu\text{g g}^{-1}$	$1827,97 \pm 233,53$	$1624,60 \pm 26,35$
R^2	0,961	
$K_{ii} \mu\text{g min}^{-1/2} * \text{g}^{-1}$	$80,14 \pm 9,24$	
$C \mu\text{g g}^{-1}$	$3157,61 \pm 98,05$	

Al observar las gráficas obtenidas para la cinética de adsorción de ambos metabolitos se comprobó una tendencia para la adsorción dependiente del tiempo de agitación del sistema (Figura 8), concordante con el diseño experimental donde el tiempo fue un factor significativo para DFC y MDF. Para los estudios cinéticos y con fines comparativos entre modelos, se utilizó como concentración inicial de adsorbato $50 \mu\text{g mL}^{-1}$, correspondiente a una concentración eficiente en la retención de los analitos en Mt-Ti.

Los resultados obtenidos para la adsorción de MDFC en Mt-Ti ajustada al modelo de Pseudo Primer Orden entregan un coeficiente de correlación R^2 de 0,700, mientras que para la cinética de DFC en el adsorbente se obtuvo un r^2 de 0,340. Esta baja correlación de los datos indica que los analitos no ajustan para este modelo cinético.

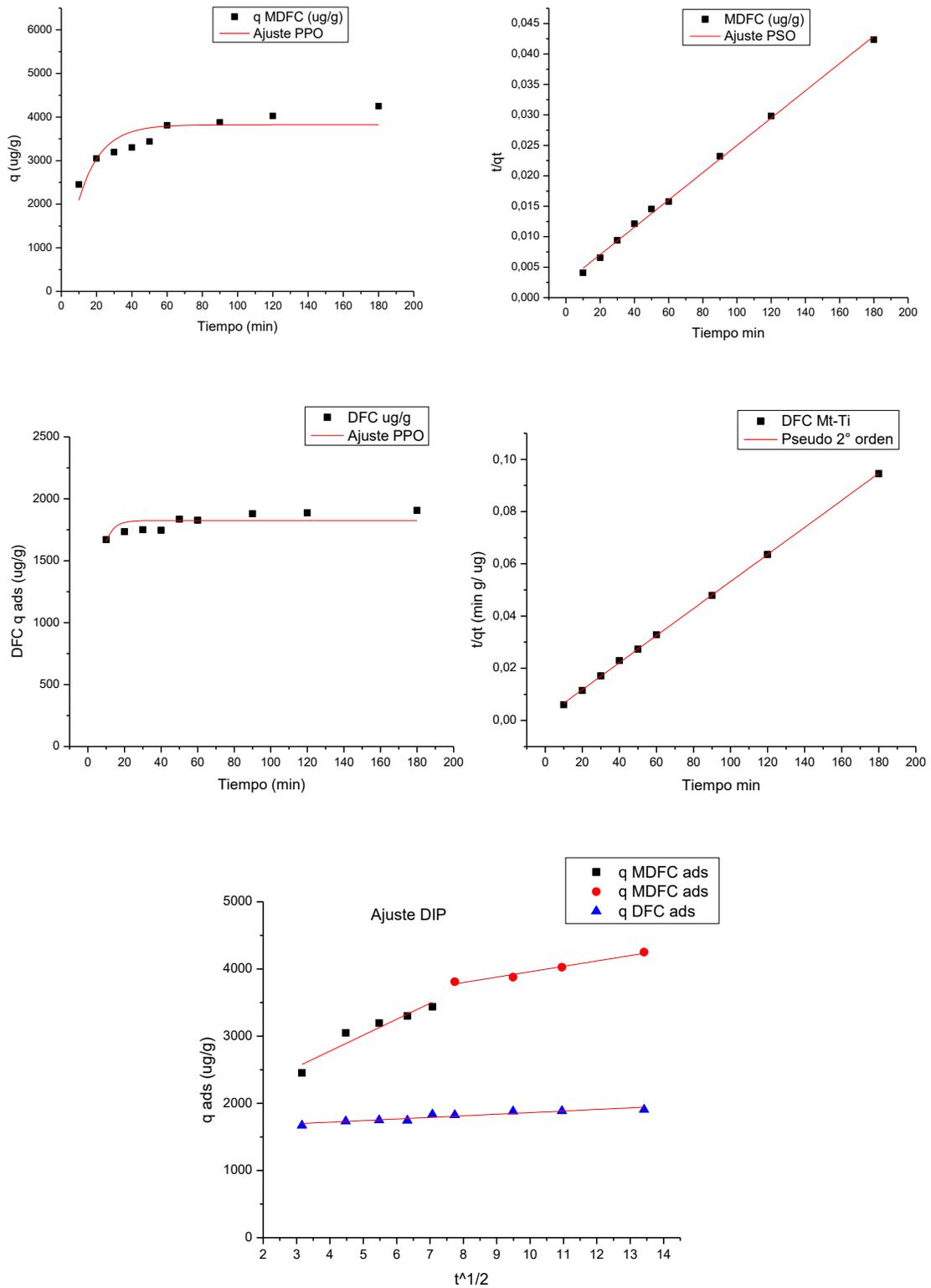


Figura 8.- Cinética de Adsorción para MDFC 50 ug mL^{-1} en Mt-Ti ajustada a modelo pseudo primer orden (PPO), pseudo segundo orden (PSO) y difusión intrapartícula (DIP).

El modelo correspondiente a una cinética de adsorción de Pseudo Segundo Orden fue el que presentó el mejor ajuste con un R^2 0,998 para MDFC, y 0,999 para DFC. Los parámetros cinéticos para la adsorción de MDFC en Mt-ti fueron, q_e 4524,89 $\mu\text{g g}^{-1}$ y K_2 $1,89 \cdot 10^{-5}$ $\text{g g}^{-1}\text{min}^{-1}$. Mientras que la adsorción de DFC en la superficie presentó q_e 1930,54 $\mu\text{g g}^{-1}$ y K_2 $1,89 \cdot 10^{-4}$ $\text{g g}^{-1}\text{min}^{-1}$.

El ajuste a este modelo supone que la adsorción de soluto es proporcional a los sitios disponibles en el adsorbente. Y la velocidad de reacción dependerá de la cantidad de soluto en la superficie del adsorbente.

Los datos obtenidos para la cinética de adsorción de MDFC y DFC en Mt-Ti presentaron un mejor ajuste para PSO con respecto a PPO, sin embargo, no es información suficiente para dilucidar un mecanismo de adsorción, pues, estos modelos tampoco explican la difusión de soluto en el adsorbente Mt-Ti.

Con la finalidad de determinar la influencia del proceso de difusión para la adsorción de los metabolitos en solución acuosa, se usó el modelo de Difusión Intrapartícula (DIP).

El ajuste lineal para el modelo DIP permitió obtener valores de R^2 de 0,892 y R^2 0,961 para la adsorción de MDFC en Mt-Ti. El parámetro C obtuvo una magnitud considerable, corroborando la incidencia del el grosor de la capa límite, la magnitud de este parámetro da cuenta de la adsorción inicial en sitios externos, es decir, comprueba la influencia de la transferencia de masa del adsorbato a través de la capa límite y hasta la superficie de Mt-ti.

Para la adsorción de DFC en Mt-Ti el ajuste lineal permitió identificar una sola etapa asociada al proceso de difusión, donde se obtuvo un R^2 de 0,868. Para este caso, el valor del parámetro C también comprueba una influencia de la capa límite para la adsorción de DFC en solución.

Las rectas correspondientes a la regresión lineal para el ajuste del modelo de difusión (Figura 8) no pasan por el origen, por tanto, la difusión intrapartícula es influyente en el proceso y a su vez existe un grado de control de la capa límite en el sistema, a pesar, de la agitación vigorosa del sistema. La curvatura inicial para la gráfica asociada a la adsorción de MDFC en Mt-Ti se asocia al efecto de la capa límite, indicando un efecto de capa límite que rodea las partículas de MDFC comparativamente más importante respecto al sistema de adsorción de DFC en Mt-Ti (Fernández-Bayo y col., 2008).

La gráfica q_t vs $t^{1/2}$ para la adsorción de los MDFC permite diferenciar dos segmentos asociados a diferentes etapas de adsorción. La primera de ellas está asociada al mayor valor de constante de velocidad y se explica por la transferencia de masa externa de partículas del soluto a través de la capa límite, una vez que el adsorbente se adiciona a la solución. La segunda etapa de menor velocidad corresponde a la difusión intrapartícula de los poros del adsorbente, donde la adsorción es constante y de grados limitados. Esta difusión lenta puede deberse al bloqueo de poros de Mt-Ti, es decir, a los sitios de adsorción menos accesibles y la barrera estérica repulsiva generada por las moléculas de MDFC adsorbidas en la superficie de MT-Ti.

5.- Isotermas de adsorción para MDFC y DFC en Mt-Ti

Se obtuvieron isotermas de adsorción para MDFC y DFC en MT-Ti a 10 °C, 25°C y 40 °C, cuyo rango de concentración inicial fue de 5 a 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y la superficie de adsorbente empleada fue de 20 mg para MDFC y 30 mg para DFC. Las curvas resultantes se observan en la figura 9 y 10. Los resultados obtenidos para el proceso de adsorción en MT-Ti de ambos analitos se ajustaron al modelo de Freundlich mediante el software Origin Pro 8 y los parámetros asociados al ajuste no lineal se encuentran tabulados en la tabla 13.

El proceso de adsorción fue descrito mediante la ecuación de Freundlich:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n}$$

Donde, q_e es la cantidad de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) K_f es la constante de isoterma de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción ($\text{mL} (\mu\text{g}^{1-1/n} \cdot \text{g})^{-1}$), C_e corresponde a la concentración de adsorbato en el equilibrio $\mu\text{g mL}^{-1}$ y $1/n$ es el factor de heterogeneidad.

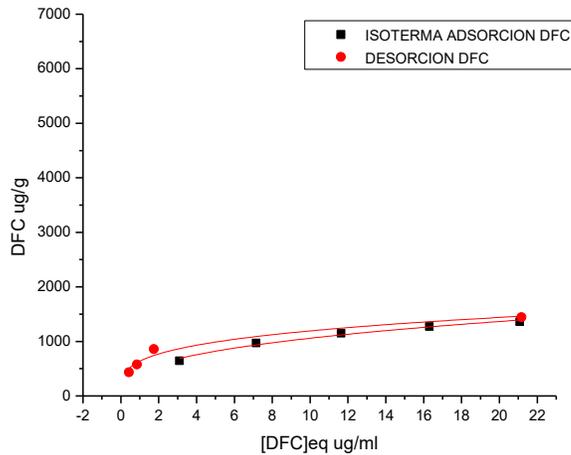
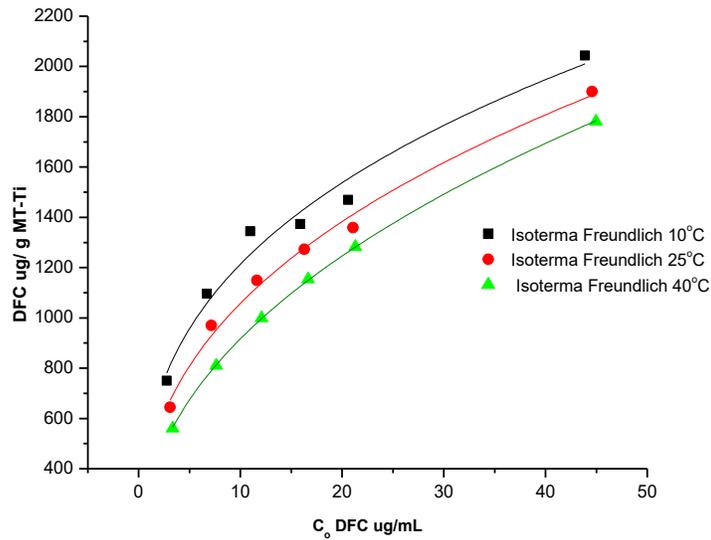


Figura 9.- Isotermas de adsorción DFC en MT-Ti (A) Isoterma de adsorción-desorción para 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ DFC (B)

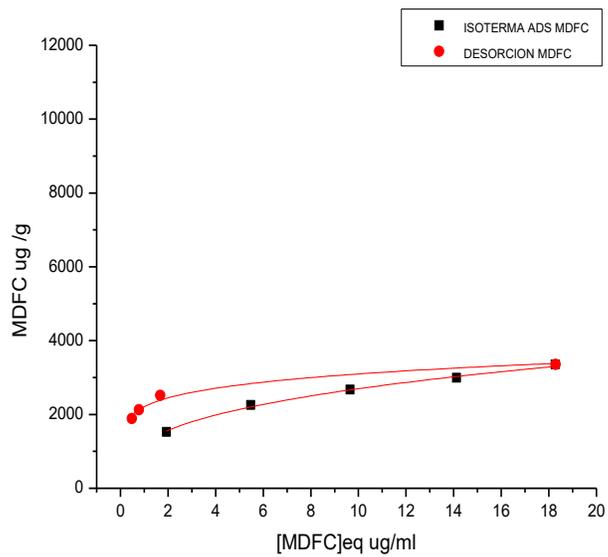
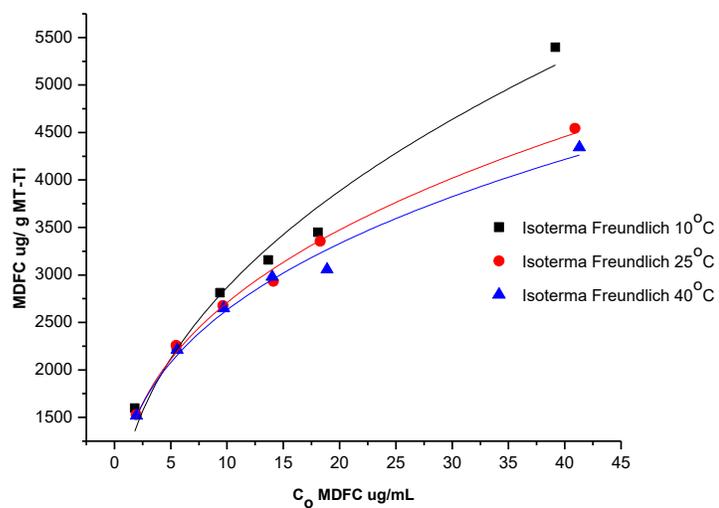


Figura 10.- Isothermas de adsorción para MDFC en MT-Ti (A) e Isotherma de adsorción-desorción para 25 ug mL⁻¹ DFC (B)

Tabla 13.- Parámetros de los modelos de Freundlich para la adsorción de Metil Desfenil Cloridazon y Desfenil Cloridazon.

	K_f	$1/n$	n	R^2
DFC 10°C	553 ± 47	0,341±0,028	2,930	0,971
DFC 25°C	434 ± 23	0,397±0,017	2,587	0,991
DFC 40°C	331± 2	0,442±0,002	2,258	0,999
MDFC 10°C	1049±113	0,437±0,035	2,288	0,973
MDFC 25°C	1185± 49	0,359±0,014	2,785	0,994
MDFC 40°C	1202± 73	0,340±0,020	2,939	0,984

Se obtuvo un buen ajuste del proceso para ambos metabolitos, el coeficiente de correlación para la isoterma correspondiente a DFC en el adsorbente MT-Ti, tomó valores de 0,971, 0,991 y 0,999 para 10, 25 y 40 °C. Por su parte, el ajuste al modelo para la isoterma de MDFC presenta coeficientes de correlación de 0,973, 0,994 y 0,985, para 10, 25 y 40°C, respectivamente. El comportamiento descrito por las curvas asociadas a ambos analitos corresponde a un proceso de adsorción favorable, pues, presentan una pronunciada concavidad característica de este tipo de adsorción. A su vez, al comparar el valor de K_f , el cual representa la adsorción a baja concentración de adsorbato, se constató una influencia de la temperatura para la adsorción de los metabolitos. Los valores de K_f son mayores para MDFC con respecto a los de DFC, lo cual indica que éste presenta mayor afinidad por la superficie de montmorillonita pilarizada con Ti, estableciendo su influencia en el proceso de adsorción explicada por la diferencia estructural de los metabolitos y las propiedades asociadas a esta. Para todos los casos en estudio, el parámetro $1/n$ adquiere valores menores a 1, lo cual está asociado a un proceso de quimisorción favorable.

Por tanto, la adsorción de los adsorbatos en la superficie Mt-Ti, sería explicada según el modelo matemático de Freundlich por la formación de una multicapa en sitios heterogéneos. Esto implica que no existiría uniformidad en la afinidad presentada por el adsorbato hacia la superficie Mt-Ti ni en la distribución del calor de adsorción del proceso.

Estos resultados, si bien, permiten establecer una contribución de la temperatura para la adsorción de ambos metabolitos, la desviación estándar obtenida para el ajuste de las isothermas a tres temperaturas no establece una diferencia considerable entre estas experiencias cinéticas.

Para la cinética de adsorción de DFC el efecto de la temperatura sería significativo, solo para temperaturas extremas. Esto se debiese considerar en una posible aplicación de la enmienda en un medio natural donde se busque compatibilizar la eficiencia del proceso con los periodos estacionales de mayor y menor prevalencia de los metabolitos en relación al uso de Cloridazon en los suelos.

Las isothermas de desorción de MDFC y DFC en Mt-Ti se muestran en la figura 9 y 10, junto con sus correspondientes isothermas de adsorción. Los % de desorción para los metabolitos fueron 48,75% para MDFC y 70% para DFC. Como muestran las gráficas, las isothermas de desorción presentaron histéresis, es decir, aparecieron desviadas de sus correspondientes isothermas de adsorción debido a la existencia de una mayor concentración de metabolito, a una determinada concentración de equilibrio, en comparación con la esperada según su isoterma de adsorción. Por todo ello se puede decir que la adsorción de los metabolitos en Mt-Ti no es completamente reversible.

6.- Estudios de movilidad de MDFC y DFC en columnas de suelo enmendado con Mt-Ti.

Pruebas preliminares para la adsorción de contaminantes en suelo

El riesgo potencial de que los metabolitos se movilicen a acuíferos subterráneos dependerá de las propiedades del compuesto y de las propiedades fisicoquímicas del suelo. Es por esto que se hicieron pruebas de adsorción preliminares donde se determinó el coeficiente de distribución K_d para la retención de MDFC y DFC en diferentes suelos de origen chileno

K_d es el coeficiente de distribución, el cual relaciona la cantidad de compuesto adsorbido con la cantidad de compuesto en el equilibrio.

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} = \frac{[\text{Adsorbida en suelo}] (\text{ug } g^{-1})}{[\text{solución}] (\text{ug } mL^{-1})}$$

Donde C_s es la concentración analítica del adsorbato en la fase sólida y C_e es la concentración analítica del adsorbato en el equilibrio. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 14.

Tabla 14.- Coeficiente de distribución " K_d " y % adsorción de MDFC y DFC

Suelos	K_d MDFC $mL g^{-1}$	K_d DFC $mL g^{-1}$
Collipulli (Ultisol)	1,92	1,93
Piedras Negras (Andisol)	3,63	4,27
Metrenco (Ultisol)	2,94	3,05
San Vicente (Mollisol)	1,69	1,56
El Olivar (Mollisol)	0,48	0,52
Rinconada (Inceptisol)	0,36	0,51

Los resultados dan cuenta de un bajo valor de k_d para la adsorción de MDFC y DFC en los suelos estudiados, esto implica que la mayor cantidad del analito está en solución y no es retenida por los

componentes del suelo, incluso cuando el contenido de materia orgánica (MO) y óxidos amorfos es alto, como el caso del suelo Piedras negras (11% MO). La materia orgánica se caracteriza por la presencia de grupos funcionales influyentes en la retención de contaminantes orgánicos, tales como grupos carboxílicos, hidroxílicos, aminoácidos, entre otros. Por otra parte, el contenido de óxidos amorfos aumenta la capacidad de adsorción de los suelos debido a su carga variable, la cual permite su interacción con los grupos funcionales de diversos compuestos. Los suelos del orden Andisol poseen un alto contenido de óxidos de Al y Fe, de ahí su mayor capacidad de adsorción (Baéz y col., 2013). La baja adsorción para los metabolitos en los suelos Rinconada y El Olivar se debería a un bajo contenido de materia orgánica y óxidos amorfos, aumentando el riesgo de lixiviación de estos contaminantes. Estos suelos tienen un pH >6,2 considerados débilmente ácidos. La estructura molecular de DFC incluye un grupo amino (R-NH), el cual no estará protonado al pH del suelo, pKa - 1,8 (Tabla 1), por tanto, no se generará la carga positiva necesaria para ser adsorbido por los coloides con carga negativa del suelo permitiendo la lixiviación de la molécula hacia las napas subterráneas. Debido a su menor capacidad de retención para los contaminantes se seleccionó el suelo Olivar y Rinconada para realizar los estudios de movilidad en columnas de suelo enmendado con Mt-Ti.

Pruebas preliminares para la adsorción de contaminantes en suelo enmendado

A continuación, se tabulan los resultados para las pruebas preliminares donde se estableció la relación Mt-Ti: suelo para la enmienda a utilizada en la experiencia de movilidad en columnas empacadas de suelo Rinconada (RNC) y Olivar (OLIV). En la tabla 15 y 16 se muestran los coeficientes de distribución de MDFC y DFC en suelos con presencia de Mt-Ti para la adición de 250 µg de analito en diferentes cantidades de suelo.

Tabla 15.- Capacidad de adsorción para DFC para distintas relaciones suelos: Mt-Ti.

Suelo Rinconada (g)	Mt-Ti mg	DFC ug	DFC ads $\mu\text{g g}^{-1}$	Kd mL g^{-1}
0,5	30	250	129,56	7,00
1	30	250	61,52	3,26
2	30	250	32,37	1,75
Suelo Olivar (g)	Mt-Ti mg	DFC ug	DFC ads $\mu\text{g g}^{-1}$	Kd mL g^{-1}
0,5	30	250	102,69	5,17
1	30	250	53,34	2,71
2	30	250	27,77	1,43

Tabla 16.- Capacidad de adsorción de MDFC en suelos con la presencia de Mt-Ti.

Suelo Rinconada(g)	Mt-Ti mg	MDFC ug	MDFC ads $\mu\text{g g}^{-1}$	Kd mL g^{-1}
0,5	30	250	79,89	3,80
1	30	250	39,72	1,89
2	30	250	22,39	1,09
Suelo Olivar(g)	Mt-Ti mg	MDFC ug	MDFC ads $\mu\text{g g}^{-1}$	Kd mL g^{-1}
0,5	30	250	64,34	2,95
1	30	250	33,02	1,52
2	30	250	20,05	0,96

Las pruebas preliminares para la adsorción del analito en el suelo Rinconada y Olivar muestran una mayor capacidad de adsorción para los metabolitos cuando la presencia de la arcilla es mayor con respecto a la cantidad de suelo. Es decir, la adsorción está dada por el adsorbente Mt-Ti mientras que la interacción del adsorbato con el suelo es escasa y limitada, incluso al cuatriplicar su masa aumenta la presencia de los metabolitos en la fase acuosa del sistema, concordando con los estudios obtenidos para la adsorción de MDFC y DFC en estos suelos.

Por tanto, la enmienda constituida por Mt-Ti en presencia de suelo es eficaz para la adsorción de MDFC y DFC y presenta selectividad para la retención de estos analitos por sobre los otros componentes presentes en una matriz tan heterogénea y compleja como lo es el suelo.

En vista de los resultados obtenidos y con la finalidad de modificar considerablemente la afinidad del suelo con el adsorbato dada la escasa interacción de ambos, la barrera se constituyó por una mezcla de 1 gr de suelo y 200 mg de Mt-Ti. Esta barrera, se utilizó para realizar los estudio de movilidad vertical en columnas de suelo.

Experimentos de movilidad para MDFC y DFC en columnas empacadas de suelo enmendado

Los estudios de movilidad permitirán evaluar la eficiencia de la barrera MT-Ti suelo en la retención de DFC y MDFC en un sistema vertical análogo en su comportamiento hidráulico a una situación real, y a su vez comparar si esta enmienda reduce el riesgo de lixiviación hacia acuíferos subterráneos.

Los resultados obtenidos para la movilidad de los analitos en columnas de suelo se presentan en la tabla 17.

Tabla 17.- Resultados para la elución de MDFC y DFC en suelos con presencia de Mt-Ti

	Rinconada		Olivar	
	Sin enmienda	Con enmienda	Sin enmienda	Con enmienda
Cantidad DFC ug	184,14	164,5	185,73	178,56
%DFC Eluido	90	80,4	88,4	85
Cantidad MDFC ug	187,75	163,03	201,3	127,88
% MDFC Eluido	92,9	80,7	99,2	63

Los resultados de la experiencia de lixiviación permiten observar la elución prácticamente total de MDFC y DFC tanto en suelo Olivar como en Rinconada.

La alta elución de los analitos en el suelo Olivar sin enmendar se puede explicar por el bajo porcentaje de materia orgánica presente en este suelo, alrededor de un 1,9%, siendo la materia orgánica el principal responsable de la adsorción de contaminantes orgánicos en el suelo producto de grupos funcionales carboxílicos, hidroxílicos, aminoácidos, amídicos, cetónicos y aldehídicos. De esta manera, conseguir un retraso y disminución de la elución de los contaminantes para este tipo de suelo es de alta relevancia. El suelo Olivar pertenece al Orden de los Mollisoles, se caracteriza por su origen aluvial que cubre amplias áreas de topografía plana en el centro del valle y en los márgenes del río Cachapoal. Presenta una textura franco arcillo limosa en profundidad. El suelo descansa sobre un material aluvial de gravas y piedras con matriz arenosa y permeable, lo cual permite un buen drenaje (Rojas & Chacón, 2008), es por esto que es usado ampliamente para la actividad agrícola. Por su parte, el suelo Rinconada de Maipú corresponde al orden de los Inceptisol, de clase textural franco arenosa (CIREN, 1996). Este suelo es de desarrollo incipiente y corresponde a los suelos aluviales de la depresión intermedia de nuestro país (Escudey y col., 2004). Este posee un porcentaje mayor de materia orgánica, alrededor de un 7,9%, sin embargo, esta fue incapaz de retener los metabolitos permitiendo una alta elución de estos.

En presencia de la enmienda MT-Ti en suelo presentó una disminución en la cantidad de metabolito eluido para DFC y MDFC. Destacando el caso de MDFC en el suelo Olivar donde la elución en suelo disminuyó de 99% a un 63%.

Mediante la observación de las curvas de movilidad es posible definir el cambio en el comportamiento de los analitos en un sistema vertical. Las curvas se presentan en la figura 11 y 12.

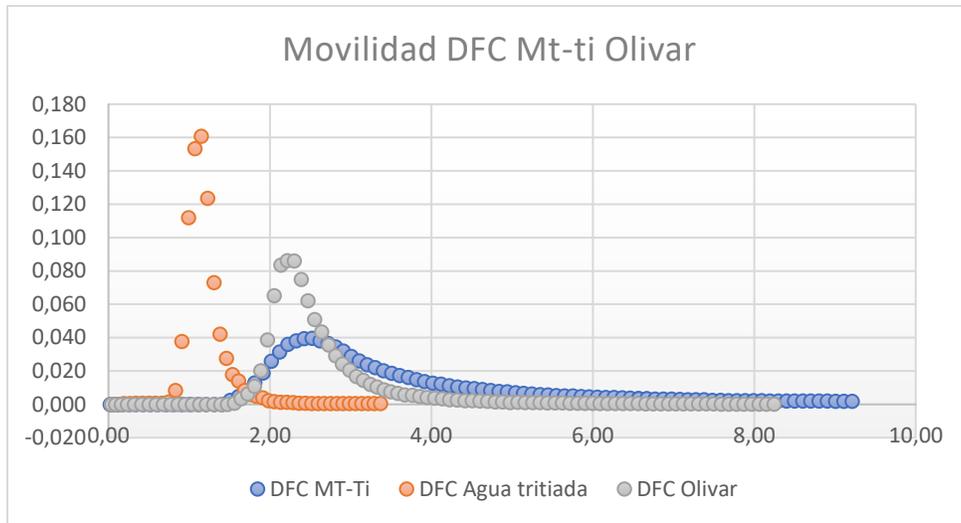


Figura 11.- Curvas de movilidad para Co 200 μg DFC en suelo Olivar en presencia y ausencia de Mt-Ti.

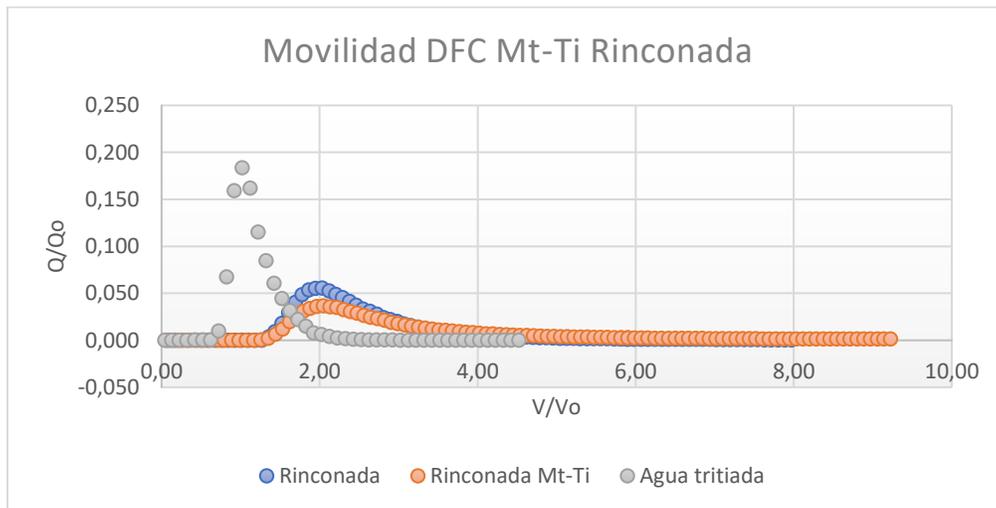


Figura 12.- Curvas de movilidad para Co 200 μg DFC en suelo Rinconada en presencia y ausencia de Mt-Ti.

En las curvas de movilidad para DFC se aprecia una primera elución a 1 volumen de poro correspondiente al paso del agua tritiada a través de la columna de suelo, la cual describe el movimiento del agua a través del sistema. Las siguientes curvas corresponden al paso de 200 μg de DFC mediante elución con una solución de CaCl_2 0,01 M, en el suelo y en presencia de la enmienda

Mt-Ti. Se observa como disminuye el peak de las curvas correspondientes a DFC con respecto a la curva asociada al agua tritiada. Esto da cuenta de la interacción de DFC con el suelo Olivar donde la elución del compuesto comienza cercana a 2 volumen de poro, llegando a elución total del compuesto a causa de su naturaleza soluble en medio acuoso y a la baja reactividad otorgada por su estabilidad química estructural. La interacción de DFC es notoriamente mayor en presencia de Mt-Ti, esto da cuenta de la retención del contaminante con la enmienda a causa de la adsorción por parte de la arcilla pilarizada. La afinidad del adsorbente es explicada por la afinidad de los policationes de Ti con la estructura del analito, por sobre los componentes e interferentes presentes en el suelo. Esto permite el retraso de la salida del contaminante, que finalmente sale de la columna. La selectividad de la enmienda de MT-Ti se reafirma al evaluar un suelo diferente como Rinconada. La curva de movilidad para DFC en este suelo, también presentó la característica disminución en la altura del peak producto de la retención del analito. Si bien, la magnitud de la adsorción es menor para este suelo, efectivamente se retrasa la salida del contaminante desde la columna. Esto puede ser explicado por el uso agrícola del suelo en estudio y la diversidad de componentes que puede poseer, y a su vez potenciales interferencias para la enmienda en estudio.

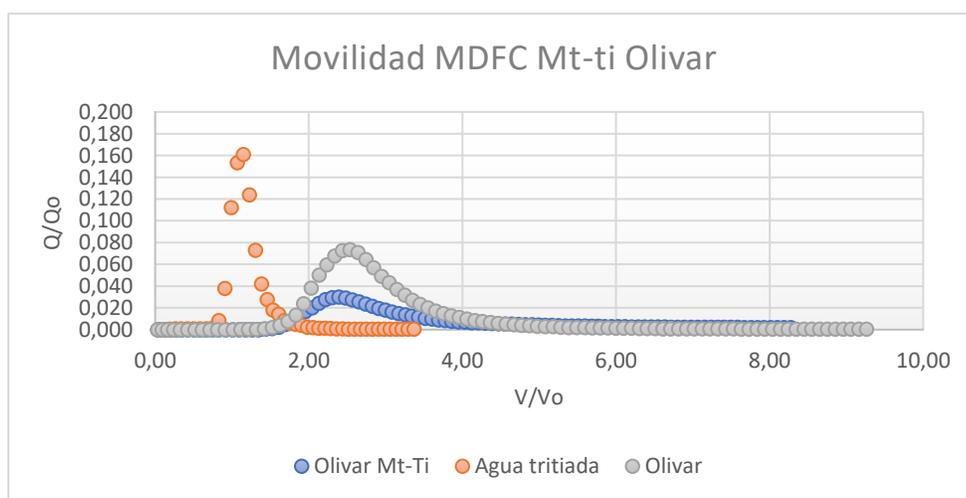


Figura 13.- Curvas de Movilidad MDFC para suelo Olivar en presencia y ausencia de Mt-Ti.

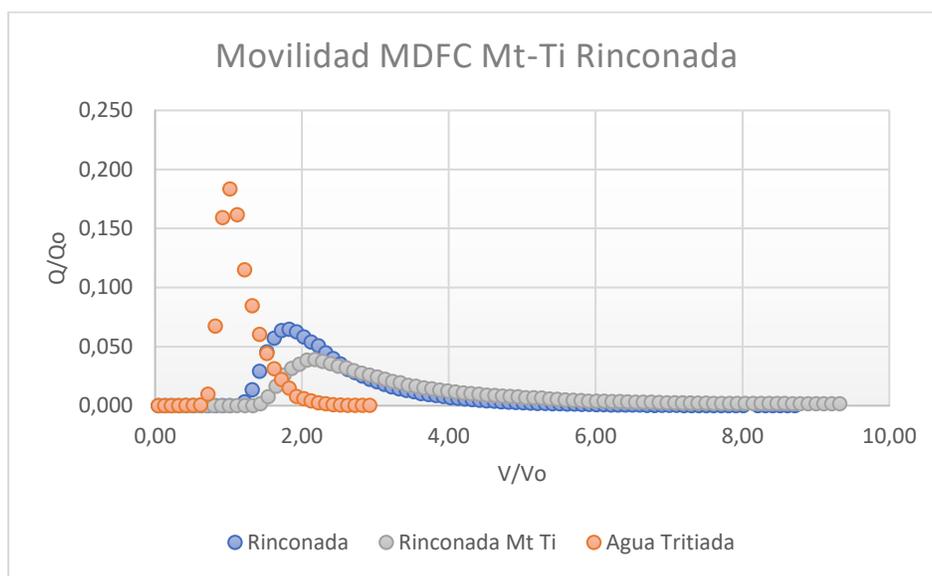


Figura 14.- Curvas de Movilidad MDFC para suelo Rinconada en presencia y ausencia de Mt-Ti.

Las curvas de movilidad para MDFC en suelo Olivar y Rinconada (Figura 13 y 14) presentan una tendencia similar a DFC, pero, con una mayor diferencia del peak en suelo Olivar con MT-Ti con respecto a la curva sin enmienda para el mismo suelo. De esta manera, se evidencia una mayor interacción de Mt-Ti con el metabolito, convirtiéndose en la experiencia de movilidad con mayor eficiencia para la enmienda de arcilla pilarizada. Este resultado se condice con los estudios de adsorción que preceden a la experiencia de lixiviación en columnas, donde MDFC presentó una mayor capacidad de retención por sobre DFC para todos los casos. Esta mayor capacidad de DFC puede explicarse por la diferencia estructural de ambos metabolitos. Los metabolitos presentan una baja reactividad debido a su estructura química, sin embargo, la estructura de MDFC presenta una sustitución por un grupo metilo en el N del anillo piridazinico, este grupo dota de un efecto inductor I^+ al anillo del tipo piridazinona desfavorecido electrónicamente. Este aumento en la basicidad del átomo de Nitrógeno alquilado aumenta la afinidad con los pilares de Ti de Mt-Ti altamente

electropositivos. Un efecto similar se ha observado para Mt-Ti con compuestos de semejanza estructural como Imipramina. (Chauhan,2020)

Por su parte, el suelo Olivar se caracteriza por ser un suelo con menor interferencia con respecto a Rinconada, esto junto a la selectividad demostrada por Mt-Ti para la retención específica de MDFC y de DFC por sobre los otros componentes del suelo, brinda un mejor escenario para la eficiencia de la enmienda.

Mediante los estudios de lixiviación se estableció el alto riesgo de lixiviación de MDFC y DFC, y además se logró inmovilizarlos dentro de la enmienda y retrasar su elución. Al comparar la adsorción de los metabolitos con la de otros compuestos reportados en la literatura para Mt-Ti, la retención de estos es menor, sin embargo, para enmiendas basadas en componentes naturales presentes en el suelo, no existen resultados eficientes como los obtenidos en esta investigación debido a la baja reactividad de MDFC y DFC (Yan y col., 2020). Por tanto, esta alternativa es de gran relevancia, puesto que son compuestos que pueden contaminar aguas freáticas, y además, incidir en el ciclo biogeoquímico del suelo al disminuir su fertilidad y la cantidad de microorganismos (Meena y col., 2020).

VIII.-CONCLUSIONES

Las pruebas de adsorción de MDFC y DFC en montmorillonita pilarizada con Ti, Zr y Fe-Al permitieron seleccionar a Mt-Ti como mejor adsorbente. Se obtuvo una montmorillonita pilarizada reactiva y con cambios morfológicos efectivos con una reactividad que aumentó la capacidad de adsorción de los metabolitos, destacando, la retención de MDFC de $3570 \mu\text{g g}^{-1}$.

El desarrollo del diseño experimental determinó como variables significativas para el proceso de adsorción de MDFC en Mt-Ti concentración de MDFC ($\mu\text{g mL}^{-1}$) y el tiempo de contacto (min).

Para el caso de DFC, las variables significativas del proceso fueron el tiempo de agitación, la cantidad de adsorbente (mg) y la concentración de DFC adicionada al sistema.

El proceso de adsorción de MDFC y DFC en el adsorbente Mt-Ti se ajustó al modelo de Freundlinch obteniéndose un valor r^2 de 0,999 para la isoterma correspondiente a MDFC a 40°C , mientras que para la adsorción de DFC el valor de r^2 fue de 0,994 a 25°C . Se estableció una adsorción favorable para ambos metabolitos.

La cinética permitió comprobar la influencia del tiempo de contacto adsorbato-Mt-Ti a través del ajuste al modelo de Pseudo Segundo Orden cuyo coeficiente de determinación R^2 fue de 0,999 para la adsorción de MDFC y 0,997 para DFC. Mediante el modelo difusión intrapartícula, para la adsorción de MDFC se demostró dos fenómenos estrechamente relacionados con dos etapas en el proceso de adsorción determinantes en dos velocidades de reacción diferentes asociadas a la transferencia de masa y difusión intrapartícula.

Las curvas de movilidad en columna describieron el comportamiento de MDFC y DFC en presencia de la enmienda Mt-Ti en suelo Olivar y Rinconada. Se demostró una adsorción selectiva para los metabolitos, donde MDFC presentó una mayor adsorción en la superficie adsorbente para el suelo Olivar, donde la elución del analito en la columna disminuyó de un 99% a un 62%.

En base a los resultados obtenidos, se constató una disminución del riesgo de lixiviación de los contaminantes MDFC y DFC mediante el uso en suelo de la enmienda Mt-Ti. Esto a su vez, evitaría grandes contaminaciones de aguas subterráneas de manera poco invasiva con el sistema suelo-agua.

Debido al potencial de una enmienda basada en un componente presente de forma natural en el suelo y a las múltiples posibilidades de modificación de la superficie se genera un gran desafío en la búsqueda de mejoras en la capacidad de adsorción de la misma.

IX.- BIBLIOGRAFIA

- ❖ Aboudi, S., Mohd, M. and Khan, A. (2017). Environmental characteristics of clay and clay based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1 (3), 155–16.
- ❖ Baez, M. E., Fuentes, E. and Espinoza, J. (2013). Characterization of the atrazine sorption process on andisol and ultisol volcanic ash-derived soils: kinetic parameters and the contribution of humic fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(26), 6150-6160.
- ❖ Bahranowski, K., Włodarczyk, W., Wiśta-Walsh, E., Gaweł, A., Matusik, J., Klimek, A. and 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.
- ❖ Barbooti, M., Al-Bassam, K. and Qasim, B. (2012). Evaluation of iraqi montmorillonite as adsorbent for the removal of oxytetracycline from water. *Iraqi Journal of Science*, 53 (3), 479-486.
- ❖ Barra, R., Vighi, M. and Di Guardo, A. (1995). Prediction of Surface water input of chloridazon and chlorpyrifos from an agricultural watershed in Chile. *Chemosphere* 30, 485–500.

- ❖ Bouras, O., Bollinger, J.-C., Baudu, M. and Khalaf, H. (2007). Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Applied Clay Science*, 37(3-4), 240–250.
- ❖ Buttiglieri, G., Peschka, M., Fromel, T., Muller, J., Malpei, F., Seel, P. and Knepper, T. (2009). Environmental occurrence and degradation of the herbicide n-chloridazon. *Water Research*, 43, 2865-2873.
- ❖ Caceres, L., Escudey, M., Fuentes, E. and Baez, M. (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.
- ❖ Cabrera-Lafaurie, W., Román, F. and Hernández-Maldonado, A. (2012). Transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clays for the adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine, and caffeine from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386, 381–391.
- ❖ Chauhan, M., Saini, V. and Suthar, S. (2020a). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*
- ❖ Chauhan, M., Saini, V. and Suthar, S. (2020b). 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.
- ❖ Lagergren, S (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1–39.
- ❖ Churchman, G.J., Gates, W.P., Theng, B.K.G. and Yuan, G. (2006). Clays and clay minerals for pollution control. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science 1*. Elsevier, Amsterdam, 625–675.
- ❖ CIREN. 1996. Estudio Agrológico Región Metropolitana. Descripción de suelos, materiales y símbolos. 115, 425.
- ❖ Departamento de Economía Agraria, PUC. (2011). Identificación y Análisis del Impacto Económico del uso de variedades y/o híbridos transgénicos de maíz (*Zea mays*), raps (*Brassica napus*) y remolacha (*Beta vulgaris*) para los agricultores en Chile. Santiago: ODEPA

- ❖ Department of Agriculture USDA. (2001). ARS Pesticide Properties Database on Chloridazon (1698-60-8). U.S: Agricultural Research Service. Recuperado desde:
<https://www.ars.usda.gov/ARSEUserFiles/80420520/DatabaseFiles/PesticidePropertiesDatabase/Allchemicals/listallchemicals.doc>

- ❖ El Azzouzi, E., Madani, M., Mekkaoui, M., Alaoui, M., Belghiti, E. and M'Rabet, M. (2010). The effect of Cu and Cu-humic acids on the adsorption of imazethapyr herbicide by montmorillonite clay. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, 14(4), 659-665.

- ❖ Escudey, M., Förster, J. E. and Galindo, G. (2004). Relevance of organic matter in some chemical and physical characteristics of volcanic ash-derived soils. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, 35, 781-797.

- ❖ European Commission (EC). (2006). Directive 2006/118/EC of the European Parliament and the Council of 12th of December 2006 on the protection of ground water against pollution and deterioration. *Off. J. Europ. union.*, L 372/19, 27/12/2006.

- ❖ European Environment Agency. (2022). Europe's groundwater a key resource under pressure, 4-11.

- ❖ Fatimah, Is. (2012). Composite of TiO₂-montmorillonite from Indonesia and Its photocatalytic Properties in Methylene Blue and E.coli Reduction. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3 (5), 983-992.

- ❖ Feixas, F., Poater, J., Matito, E. and Sola, M. (2014). Aromaticity of Organic and Inorganic Heterocycles. En F. de Proft & P. Geerlings (Eds.). *Aromaticity in Heterocyclic Organic Compounds Structure, Bonding and Reactivity of Heterocyclic Compounds*, 129-169. Berlin: Springer.
- ❖ Fernández-Bayo, J. D., Nogales, R. and Romero, E. (2008). Evaluation of the Sorption Process for Imidacloprid and Diuron in Eight Agricultural Soils from Southern Europe Using Various Kinetic Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(13), 5266-5272.

- ❖ Ferreira, S., Dos Santos, W., Quintella, C., Neto, B. and Bosque-Sendra, J. (2004). Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. *Talanta*, 63, 1061-1067.

- ❖ Fomina, M. and Skorochood, I. (2020). Microbial Interaction with Clay Minerals and Its Environmental and Biotechnological Implications. *Minerals*, 10, 861.

- ❖ Georgescu, A.M., Brabie, G., Nistor, I. L., Penot, C. and Nardou, F. (2015). Synthesis and characterization of Cr-pillared clays: modelling using factorial design methodology. Springer Science.

- ❖ Gil, A., Gandia, L.M. and Vicente, M.A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 42, 145–212.
- ❖ Gierig, M. (2008). Ergebnisse der Untersuchungen von PSM-Metaboliten in Grund- und Oberflächenwasser Bayerns. Fachtagung des Bayerischen Landesamtes für Umwelt am 18. Und Pflanzenschutzmittel-Metaboliten. Vorkommen und Bewertung, 26-34.
- ❖ Hall, K. E., Ray, C., Ki, S. J., Spokas, K. A., and Koskinen, W. C. (2015). Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. *Journal of Environmental Management*, 159, 227–234.
- ❖ He, K., Chen, H., Zeng, G., Peng, M., Huang, Z., Shi, J. and Huang, T. (2017). Stability, transport and ecosystem effects of graphene in water and soil environments. *Nanoscale*.
- ❖ Ho, Y.S., and McKay, G. (1990). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- ❖ Kern, S., Singer, H., Hollender, J., Schwarzenbach, R. and Fenner, K. (2011). Assessing Exposure to Transformation Products of Soil-Applied Organic Contaminants in Surface Water: Comparison of Model Predictions and Field Data. *Environmental Science & Technology*, 45, 2833–2841.
- ❖ Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., Petrakis, D. E. and Pomonis, P. J. (2000). Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Fe–Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. *Water Research*, 34, 3123-3136.
- ❖ Kumararaja, P., Manjaiah, K.M., Datta, S.C. and Sarkar, B. (2017). Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: Synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment. *Applied Clay Science*, 137, 115–122.
- ❖ Kurian M. and Sugunan S. (2003). Liquid phase benzoylation of o-xylene over pillared clays. *Indian Journal of Chemistry*, 42A, 2480-2486.
- ❖ Lee, S. M. and Tiwari, D. (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59-60, 84-102.
- ❖ Liang, X., Oi, F., Liua, P., Wei, G., Su, X., Ma, L., He, H., Lin, X., Xi, Y., Zhua, J. and Zhua, R. (2016). Performance of Ti-pillared montmorillonite supported Fe catalysts for toluene oxidation: The effect of Fe on catalytic activity. *Applied Clay Science*, 99, 132-133.
- ❖ Liu, J.L., Li, X., Zuo, S., Yu, Y. (2007). Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites. *Applied Clay Science*, 37, 3–4, 275-280.

- ❖ Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. and Manfred, B. (2010). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground wáter. *Water Research*, 44, 4115-4126.

- ❖ Mahadevan, H., Krishnan, K. A., Pillai, R. and Sudhakaran, S. (2019). Stirring-ageing technique to develop zirconium-pillared bentonite clay along with its surface profiling using various spectroscopic techniques. Springer Nature.

- ❖ Marco-Brown, J. L., Undabeytia, T., Sanchez, R. M. T. and Afonso, M. D. (2017). Slow-release formulations of the herbicide picloram by using Fe-Al pillared montmorillonite. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 10410-10420.

- ❖ Matthes, W. and Kahr, G. (2000). Sorption of organic compounds by al and zr-hydroxyintercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 48 (6), 593-602.

- ❖ Meena, R. S., Kumar, S., Datta, R., Lal, R., Vijayakumar, V., Brtnicky, M. and Danso, T. (2020). Impact of Agrochemicals on Soil Microbiota and Management: A Review. *Land*, 9, 34.

- ❖ Morillo, E. and Villaverde J. (2017). Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. *Science Total Environment*, 586, 576-597.

- ❖ Morris, J. and Jr.W. Weber. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *ASCE 89 (SA2)*, 31e59.

- ❖ Nuruzzaman, Md, Rahman, MM, Liu Y, and Naidu R. (2016). Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: A new window for safe application, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64, 1447.

- ❖ Rojas-Walker, C. and Chacón, A. (2008). Caracterización de las especies y áreas del estudio. *Boletín INIA*, 167 ,La Platina.

- ❖ OECD . (2004). Guidelines for the testing of chemicals: Leaching in Soil Columns. United States: EPA Archive Documents.

- ❖ Peng, J., Yi, H., Song, S., Zhan, W., & Zhao, Y. (2019). Driving force for the swelling of montmorillonite as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study. *Results in Physics*, 12, 113–117.
- ❖ Pires, J., Saini, V.K. and Pinto, M.L. (2008). Studies on selective adsorption of biogas components on pillared clays: approach for biogas improvement. *Environmental Science & Technology*, 42, 8727e8732.
- ❖ Pecini, E. M. and Avena, M. J. (2013). Measuring the Isoelectric Point of the Edges of Clay Mineral Particles: The Case of Montmorillonite. *Langmuir*, 29(48), 14926–14934.
- ❖ Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43(9), 2419–2430.
- ❖ Silva, S. and Correa, F. (2009). Análisis de la contaminación del suelo: Revisión de la normativa y posibilidades de regulación económica. *Semestre Económico*, 12, 23,13-34. Medellín, Colombia.
- ❖ Shattar, S. F. A., Zakaria, N. A. and Foo, K. Y. (2016). Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides. *Desalination and Water Treatment*, 57, 13645-13677.
- ❖ Schuhmann, A., Gans, S., Weiss, J., Fank, G., Klammler, G. Haberhauer and M. H. Gerzabek. (2016). A long-term lysimeter experiment to investigate the environmental dispersion of the herbicide chloridazon and its metabolites-comparison of lysimeter types. *J. Soils Sediments*, 16 (3), 1032–1045.
- ❖ Sposito, G. (1981). The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils¹. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 292.
- ❖ Tomlin, C. (2006). *The Pesticide Manual: A World Compendium*, fourteen ed. British Crop Protection Council.
- ❖ Torres Sánchez, R., Okumura, M. and Mercader, R. (2001). Charge properties of red Argentine soils as an indicator of iron oxide/clay associations. *Australian Journal of Soil Research* 39(2) 423 – 434.
- ❖ Tschapek, M., Torres Sanchez, R. and Wasowski, C. (1979). The PZC of Al₂O₃ + SiO₂ mixtures. *Anales de edafología y agrobiología*, 38, 589-594.
- ❖ Tran, HN., You, SJ., Hosseini, B. and Chao, H. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116.

- ❖ Undabeytia, T., Galán-Jiménez, M.C., Gómez-Pantoja, E., Vázquez, J., Casal, B., Bergaya, F. and Morillo, E. (2013). Fe-pillared clay mineral-based formulations of imazaquin for reduced leaching in soil. *Applied Clay Science*, 80–81, 382–389
- ❖ USEPA/Office of Pesticide Program. (2004). Pyrazon Screening Level Ecological Risk Assessment for the Re-registration Decision. p. 16.
- ❖ USEPA Office of Pesticide Programs. (2005a). Reregistration Eligibility Decision Document-Pyrazon. United States: EPA. p.1-2.
- ❖ USEPA Office of Pesticide Programs. (2005b). Pyrazon Screening Level Ecological Risk Assessment for the Re-registration Decision. United States: EPA. p. 16.
- ❖ Vellayan, K., González, B., Trujillano, R., Vicente, M. and Gilc, A. (2018). Pd supported on Cu-doped Ti-pillared montmorillonite as catalyst for the Ullmann coupling reaction. *Applied Clay Science*, 160, 126–131.
- ❖ Vidal, J. Baez, M., Calzadilla, W., Aranda, M. and Salazar, R. (2022). Removal of chloridazon and its metabolites from soil and soil washing water by electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 425. 140682.
- ❖ Weber, W., Seitz, W., and Schulz, W. (2007). Nachweis der Metaboliten Desphenylchloridazon und Methyl-desphenyl-chloridazon in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser. *Vom Wasser*, 105, 7-14.
- ❖ Yan, F., Kumar, S., Spyrou, K., Syari'ati, A., De Luca, O., Thomou, E. and Rudolf, P. (2020). Highly Efficient Remediation of Chloridazon and Its Metabolites: The Case of Graphene Oxide Nanoplatelets. *ACS ES&T Water*.
- ❖ Yan, F., Spyrou, K., Thomou, E., Kumar, S., Cao, H., Stuart, M. C. A. and Rudolf, P. (2019). Smectite clay pillared with copper complexed polyhedral oligosilsesquioxane for absorption of chloridazon and its metabolites. *Environmental Science: Nano*.
- ❖ Yuan, G. (2004). Natural and modified nanomaterials as sorbents of environmental contaminants. *Journal of Environmental Science Health A*, 39, 2661–2670.
- ❖ Yuan, G.D., Theng, B.K.G., Churchman, G.J. and Gates, W.P. (2013). Clays and clay minerals for pollution control. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Part A*, second ed. Elsevier, Amsterdam, 587–644.

- ❖ Zacur, S., Sham, E. and Farfán, E. (2015) Measure of Zeta Potential of Titanium Pillared Clays. *Procedia Materials Science*, 8, 599 – 607.

- ❖ Zhu, R., Zhou, Q., Zhu, J., Xi, Y. and He, H. (2015). Organo-clays as sorbents of hydrophobic organic contaminants: sorptive characteristics and approaches to enhancing sorption capacity. *Clay and Clay Minerals*, 63, 199–221.