# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

### MAESTRÍA EN INGENIERIA QUÍMICA

# SECUESTRADORES MESOPOROSOS DE PARAQUAT A PARTIR DE SBA-15 Y ARCILLAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

**I. Q. JORGE ALEJANDRO CRUZ MÉRIDA**

ASESOR DE TESIS:

**DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA**

CO-ASESOR DE TESIS:

**DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA**

H. PUEBLA DE ZARAGOZA, SEPTIEMBRE DE 2017.

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**
**VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

## ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: Jorge Alejandro Cruz Mérida

Matrícula: 214470687

Nombre del director: DR. AL VARO SAMPIERI CRODA

Nombre del codirector: DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA

**Título de la Tesis:**

**"SECUESTRADORES MESOPOROSOS DE PARAQUAT A PARTIR DE SBA-15 Y ARCILLAS"**

**Comisión Revisora:**

Presidente: Dr. Gabriela Pérez Osorio Firma: _____

Secretario(a): Dr. Mayra Ruiz Reyes Firma: _____

Vocal (1): Dra. Silvia P. Paredes Carrera Firma: _____

Vocal (2): Dr. Alvaro Sampieri Croda Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: 22 de septiembre 2017 Hora: 12:00pm

Día de la semana: Viernes Lugar: Edificio FIQ8/202

Indicaciones: Entregar original para su revisión y autorización en la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado (SIEP). La copia de este documento deberá ser incluida en la tesis empastada y en su versión electrónica.

*Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado FIQ-BUAP*

# DEDICATORIA

***A mí Madre***

Por todos esos momentos que pasamos juntos, por tus consejos y tus palabras de aliento, por siempre motivarme a seguir adelante y nunca rendirme, pero principalmente por tu amor incomparable, hasta el cielo este trabajo está dedicado principalmente para ti…

Te amo Ma

***A mí Padre y hermanos***

Por su apoyo incondicional, sus palabras de ánimos, por su cariño y por sus cuidados, sin ustedes no hubiera sido fácil este logro…

Mi Cariño para todos

***A la familia López Ochoa***

Principalmente a ti J Lo, por todo ese amor, cariño, paciencia y por cada uno de los momentos que hemos pasado juntos, mi eterno agradecimiento para Ustedes.

***A Sebastián Alejandro***

Aunque aún no estás con nosotros pero has logrado generar en nosotros la motivación necesaria para seguir adelante, Te amo hijo…

***Dr. Sampieri y Dra. Patricia***

Gracias por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por brindarme su apoyo moral y por esa amistad que me han brindado a parte de lo laboral.

A todos mi sincero agradecimiento…

I. Q. Jorge Cruz

# AGRADECIMIENTOS


***A mis compañeros de laboratorio: Víctor, Adriana y Franchescoli***

Por cada momento que pasamos para aprender lo necesario para lograr los objetivos de nuestras tesis y por aquellas cátedras que resultaron de cada duda que teníamos.

***A mis compañeros de la UNAM e IPN***

Por su apoyo durante mi estancia en la CDMX.

***A la Dra. Blanca Prado y Dra. Lucy Mora***

Por el apoyo brindado durante el intercambio académico entre la BUAP y la UNAM, por permitirme sentirme parte del Laboratorio de Edafología Ambiental y el Laboratorio de Cromatografía, en los cuales pude realizar parte de los experimentos de este trabajo.

***A la Facultad de Ingeniería Química BUAP***

Por darme la oportunidad de formar parte de la Generación 2014-2016 de la Maestría en Ing. Química y por prestarme sus instalaciones para el logro de los objetivos.

***A CONACYT***

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme brindado la Beca de manutención con número de CVU 633565, ya que gracias a este apoyo logre culminar exitosamente mi Maestría.

## Contenido


Acta de revisión, liberación e impresión de tesis I
Oficio de asignación de jurados II
Dedicatoria III
Agradecimientos IV
Contenido V
Resumen 1
Planteamiento de Problema 2
Justificación 3
Hipótesis 4
Objetivos 4
Objetivo General 4
Objetivos Específicos 4
Introducción 5
Capítulo 1 Antecedentes 6
- 1.1 Herbicidas 7
- 1.1.1 Paraquat (Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (V)) 7
- 1.2 Adsorción y desorción 9
- 1.3 Compósitos 10
- 1.3.1 Materiales mesoporosos 10
- 1.3.2 SBA-15 12
- 1.4 Arcillas 14
- 1.4.1 Arcillas Catiónicas 14
- 1.4.2 Arcillas Aniónicas 16
- 1.5 Materiales como secuestradores de herbicidas 17

Capítulo 2 Síntesis y caracterización de los materiales 19
- 2.1 Introducción 20
- 2.2 Síntesis de materiales 20
- 2.2.1 Síntesis de hidrotalcita Mg-Al 20
- 2.2.2 Síntesis de SBA-15 21
- 2.2.3 Síntesis del compósito SBA-15/K10 21
- 2.2.4 Síntesis del compósito SBA-15/HT Mg-Al 22
- 2.3 Caracterización 23
- 2.3.1 Difracción de rayos X 23
- 2.3.1.1 Hidrotalcita Mg-Al 23
- 2.3.1.2 SBA-15 25
- 2.3.1.3 Montmorillonita K10 26
- 2.3.1.4 Compósito SBA-15/arcillas 27
- 2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) 30
- 2.3.2.1 Hidrotalcita Mg-Al 30
- 2.3.2.2 SBA-15 31
- 2.3.2.3 Montmorillonita K10 31
- 2.3.2.4 Compósito SBA-15/arcillas 32
- 2.3.3 Microscopía electrónica de barrido 33
- 2.3.3.1 Hidrotalcita Mg-Al 34
- 2.3.3.2 SBA-15 34

- 2.3.3.3 Montmorillonita K10 35
- 2.3.3.4 Compósito SBA-15/arcillas 35
- 2.3.4 Fisisorción de Nitrógeno 36
- 2.3.4.1 SBA-15, hidrotalcita Mg-Al, montmorillonita K10 y compósitos SBA-15/arcillas 37

Capítulo 3 Estudio de los materiales como secuestradores de paraquat 41

- 3.1 Introducción 42
- 3.2 Solución patrón de paraquat 43
- 3.3 Curva de calibración 43
- 3.4 Estudio del secuestramiento de paraquat en materiales 45
- 3.5 Espectroscopia infrarrojo (FTIR) 48
- 3.5.1 Paraquat 48
- 3.5.1 SBA-15, hidrotalcita Mg-Al, montmorillonita K10 y compósitos SBA-15/arcillas 49
- 3.6 Estudio de la desorción de paraquat en materiales 51
- 3.6.1 Desorción de paraquat con cloruro de calcio 51
- 3.6.2 Desorción de paraquat con cloruro de amonio 52

Conclusiones 54
Perspectivas 55
Referencias 56
Anexos A
A. Propiedades físicas del contaminante B
A.1 Paraquat B
B. Patrones de referencia C
B.1 Hidrotalcita carbonatada C
B.2 Gibsita D
B.3 Montmorillonita E
B.4 Muscovita F
B.4 Cuarzo G


**Lista de Figuras**


Figura 1.1 Estructura del paraquat 7
Figura 1.2 Mecanismo de formación de materiales mesoporosos 12
Figura 1.3 Representación de la estructura del SBA-15 13
Figura 1.4 Estructura de la montmorillonita 15
Figura 1.5 Estructura de la hidrotalcita 16
Figura 2.1 Difractograma de rayos X de la hidrotalcita 24
Figura 2.2 Difractograma de rayos X del SBA-15 26
Figura 2.3 Difractograma de rayos X de la montmorillonita K10 27
Figura 2.4 Difractograma de rayos X de los compósitos SBA-15/arcillas 27
Figura 2.5 Espectro FTIR de HT Mg-Al 30
Figura 2.6 Espectro FTIR del SBA-15 31
Figura 2.7 Espectro FTIR de la montmorillonita K10 32
Figura 2.8 Espectro FTIR de los compósitos SBA-15/arcillas 33
Figura 2.9 Micrografías de la HT Mg-Al 34
Figura 2.10 Micrografías del SBA-15 34
Figura 2.11 Micrografías de la montmorillonita K10. 35

Figura 2.12 Micrografías de los compósitos SBA-15/HT y SBA-15/K10 36
Figura 2.13 (A) Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ 38
Figura 2.13 (B) Diámetro de poro. 39
Figura 3.1 Agitador orbital SHAKER SK-71 42
Figura 3.2 Espectrofotómetro UV-Vis Evolution 201 44
Figura 3.3 Curva de calibración a concentraciones de 0.24-10 ppm 45
Figura 3.4 Perfil de secuestramiento de paraquat en materiales. 47
Figura 3.5 Espectro FTIR del paraquat. 49
Figura 3.6 Espectro FTIR de los materialesSBA-15, HT, K10, SBA-15/HT y SBA-15/K10 50
Figura 3.7 Perfiles de desorción de paraquat con $CaCl_2$ 8 mM, contenida en el SBA-15 e HT Mg-Al en ciclos de 20 $min^{-1}$ 52
Figura 3.8 Perfiles de desorción con cloruro de calcio de paraquat contenida en la K10 y compósitos en ciclos de 30 $min^{-1}$ 52
Figura 3.9 Perfiles de desorción de paraquat con $NH_4Cl$ (40%) contenida en la montmorillonita K10 y la bentonita en ciclos de 60 $min^{-1}$ 53

**Lista de Figuras de Anexos**

C
Figura B.1 Patrón de referencia 00-014-0191 correspondiente a la hidrotalcita carbonatada ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}•4H_2O$)
Figura B.2 Patrón de referencia 01-076-1762 correspondiente a la gibsita ($Al(OH)_3$) D
Figura B.3 Patrón de referencia 00-003-0014 correspondiente a la montmorillonita ($MgOAl_2O_35SiO_2xH_2O$) E
Figura B.5 Patrón de referencia 00-007-0042 correspondiente a la Muscovita (K, Na)(Al, Mg, Fe $)_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$) F
Figura B.4 Patrón de referencia 00-005-0490 correspondiente a la cuarzo (SiO2) G

**Lista de Tablas**

8
Tabla 1.1 Propiedades del paraquat
Tabla 1.2 Categorías en los poros de materiales inorgánicos 11
Tabla 2.1 Composición nominal y nomenclatura de muestras 23
Tabla 2.2 Distancias interplanares de la hidrotalcita Mg-Al 25
Tabla 2.3 Distancias interplanares de la montmorillonita K10 27
Tabla 2.4 Distancias interplanares de compósitos y SBA-15 a ángulos cortos 29
Tabla 2.5 Características texturales de los compósitos y sus precursores 40
Tabla 3.1 Diluciones para preparar los estándares para la curva de calibración de paraquat 43
Tabla 3.2 Tiempo, concentración y porcentaje de secuestramiento de paraquat en materiales 47

## Resumen

Los herbicidas son sustancias orgánicas, que inhiben o interrumpen el crecimiento y desarrollo de una planta, causando además, contaminación al medio ambiente y a la salud humana, debido a que son aplicados directamente por aspersión en los cultivos evaporándose, lixiviándose y/o adsorbiéndose con facilidad. Para disminuir este problema, se pueden emplear métodos fisicoquímicos a partir de la adsorción de herbicidas con materiales porosos. La presencia de maleza (abundancia de malas hiervas) en cultivos ocasiona mermas en el rendimiento y calidad de los productos cosechados incrementando los costos de producción, es por eso que actualmente es común para el control de la maleza se realice en forma mecánica, biológica y/o química (Nunes *et al*., 2016). En este contexto, en el presente trabajo se emplearon materiales mesoporosos para evaluar el secuestramiento del **dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (V)**, mejor conocido como **paraquat** en solución acuosa. Estos materiales se obtuvieron al combinar SBA-15 con hidrotalcita y montmorillonita. Para lo cual primero se sintetizó el SBA-15. La montmorillonita K10, es comercial de la marca Aldrich, pureza del 98%. La preparación de la hidrotalcita nitratada de Mg-Al, se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación e irradiación con microondas. Los compósitos se prepararon post-síntesis del SBA-15 y se empleó como soporte de 25% en peso de las arcillas (HT Mg-Al y K10). La síntesis de la hidrotalcita sobre el SBA-15 se obtuvo mediante el mismo método que para la hidrotalcita, mientras que, para la síntesis de la montmorillonita K10 sobre el SBA-15 se uso el método de agitación mecánica. En la caracterización, la técnica de rayos X demuestran que el compósito conserva la estructura del SBA-15, sin embargo, la estructura de la hidrotalcita no se reflejó en los difractogramas ya que se encuentra parcialmente delaminada sobre la estructura del SBA-15, mientras que, la estructura de la montmorillonita, debido al tipo de síntesis mecánica que se utilizó para obtener el compósito, si se puede apreciar picos característicos en los difractogramas. Los espectros de IR muestran la presencia de vibraciones características de los materiales precursores. En las imágenes de MEB se corrobora la presencia de la montmorillonita sobre el SBA-15 por la presencia de hojuelas características de la arcilla, mientras que para la hidrotalcita no es fácil detectar partículas de la misma, observándose en su mayoría aglomerados pertenecientes al SBA-15. El área superficial específica BET de los compósitos se encuentra en el rango de 300-500 $m^2/g$, que es inferior al del SBA-15 (787 $m^2/g$), pero mayor al de las arcillas (20-100 $m^2/g$, Fetter *et al*., 2006). El compósito SBA-15/HT Mg-Al y la montmorillonita resultan ser los materiales mejores para el secuestramiento del paraquat al retenerlo aproximadamente un 99%, por otro lado, el compósito de SBA-15/K10 sólo lo retiene en un 82%. Por consiguiente, el material que menor secuestramiento presenta fue la HT Mg-Al, con tan sólo un 2%. El estudio de la desorción mediante una solución de $NH_4Cl$ saturada y $CaCl_2$ a 8 mM, demostró que los materiales presentan propiedades necesarias para el secuestramiento del paraquat.

## Planteamiento del Problema

En la actualidad el uso de herbicidas se emplean para la eliminación de maleza (p. e. plantas de hoja ancha y algunas gramíneas) en los cultivos, aunque a veces por el mal uso de éstos llegan a afectar a otras plantas. Asimismo, los herbicidas ocasionan la contaminación del aire, suelo, el subsuelo y el agua. En cuanto a la contaminación de agua por herbicidas, uno de los factores más importantes es el manejo inadecuado los herbicidas durante su aplicación. En efecto, en la mayoría de los casos, los herbicidas se rocían directamente sobre el área a tratar, lo cual provoca que sólo una pequeña porción sea efectiva y la mayor cantidad de herbicida se deslave por el efecto de la lluvia o se evapore hacia a la atmósfera. Por lo tanto, es necesario aplicar nuevamente más herbicida.

En la actualidad, los herbicidas más utilizados y que pueden transportarse en el suelo hasta llegar a los mantos acuíferos son: el N-fosfonometilglicina, el 2,4 D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) y el paraquat (Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (V)). Estos herbicidas ocupan el tercer lugar de uso en Norteamérica (Warner *et al.*, 2016). Los herbicidas tienen baja sorción en el suelo y un alto potencial de percolación (paso lento de fluidos a través de materiales porosos), por lo que estudios han demostrado que se filtran hasta las aguas subterráneas (Nunes *et al*., 2016). De acuerdo al informe de Greenpeace (Economics et al., 2016) sobre la exposición de los seres humanos al paraquat ha sido vinculada a varios efectos crónicos tales como, fibrosis pulmonar, cáncer, y efectos agudos por el uso directo del producto por los agricultores o por la exposición de los habitantes (Riley*et al*., 2011).

## Justificación

Se han llevado a cabo estudios en donde se utilizan métodos de remediación, para disminuir o evitar la contaminación por herbicidas, estas tecnologías como son: nanopartículas de $TiO_2$ y Ag (Pachapur *et al*., 2016), cercas electrocinéticas (López *et al*., 2016), barrera de descarga dieléctrica a presión atmosférica (Wang *et al*., 2016), entre otros. Estos métodos pueden presentar ventajas (aplicarlos *in situ* o *ex situ*) y desventajas (tiempos largos de tratamiento, altos costos) y en su caso generar otros residuos que deben ser tratados y por lo tanto incrementar el costo del tratamiento (EPA, 2011).

Es por eso que en este trabajo se propuso preparar compósitos que sean capaces de secuestrar y/o remover a un herbicida. En este sentido, los materiales porosos, suelen ser los más adecuados para el almacenamiento de contaminantes (Zdravkov *et al*., 2007). Para la preparación de los compósitos se empleó, por un lado, arcillas aniónicas y/o catiónicas que presentan una alta capacidad de intercambio iónico y de sorción, así como alta reactividad superficial, aunque con baja mesoporosidad y poca área superficial específica. Por otro lado, el SBA-15 es un material mesoporoso con alta área superficial específica (> 700 $m^2/g$), una distribución homogénea de poro ($6 \leq Øp \leq 8$) pero con una baja reactividad superficial. La combinación adecuada de estos materiales puede generar compósitos con mejores propiedades texturales y de reactividad superficial.

## Objetivos

### Objetivo General:

Sintetizar y caracterizar materiales mesoporosos a base de SBA-15 y arcillas para su estudio como secuestradores de paraquat.

### Objetivos Específicos:

- Sintetizar compósitos de SBA-15 y arcillas (25%) (montmorillonita e hidrotalcita) mediante los métodos de agitación mecánica y asistidos por microondas.
- Caracterizar los materiales obtenidos por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de infrarrojo y fisisorción de nitrógeno.
- Llevar a cabo pruebas de sorción, en solución acuosa, de paraquat en los materiales.
- Evaluar la capacidad de retención en soluciones acuosas de paraquat en los materiales para determinar su vialidad como secuestradores de este herbicida.

## Introducción

Los productos agroquímicos que ayudan al agricultor a prevenir las mermas en la producción, por el crecimiento de malezas no deseadas en sus cultivos, propician que la contaminación en suelos y aguas subterráneas en México se incremente debido a la filtración. Por lo tanto, se ve afectada gran parte de nuestro ecosistema por el uso indebido de estos productos agrícolas.

Los herbicidas, agroquímicos que son utilizados para el control de estos agentes externos a la producción, están en contacto con las personas que lo aplican y que también afectan la salud de los mismos, esto por la mala dosificación para combatir una o más plagas, lo que produce cantidades masivas de herbicida en el ambiente y el efecto tóxico en la flora y fauna del lugar.

Es por eso, que en el presente trabajo se estudiaron la formulación de elementos sólidos que permitan la retención de los herbicidas, y así poder disminuir el ingreso de estas sustancias al ambiente.

En este trabajo se planteó una posible solución mediante la síntesis de compósitos a base de SBA-15 y arcillas (hidrotalcita y montmorillonita) para la retención del herbicida paraquat.

En el capítulo uno se describe los antecedentes que se han investigado para los materiales que se emplearon. En el capítulo dos se describen las técnicas de síntesis y caracterización de los compósitos a partir de los materiales precursores propuestos, así como de los resultados de la caracterización de los mismos. Y finalmente, en el capítulo tres se presenta la discusión de la evaluación de los materiales como secuestradores del paraquat, mediante la cuantificación en UV-Vis por el método de derivatización.

# CAPÍTULO 1

# ANTECEDENTES

En este apartado se describen brevemente los antecedentes del proyecto, donde se mencionan los conceptos generales sobre: los herbicidas, el material mesoporoso (SBA-15) y de las arcillas. Asimismo, se describe el proceso de adsorción-desorción, el cual juega un papel importante en el almacenamiento de herbicidas en materiales porosos.

## 1.1 Herbicidas

Un herbicida es un producto químico que es utilizado para impedir el crecimiento de una planta no deseada en los cultivos. Los cuales, si son utilizados adecuadamente proporcionan un control eficiente de maleza a un bajo costo. Actualmente son usados extensivamente en la agricultura, industria y en zonas urbanas (Hartzler& Hanna, 2016). En el siglo XXI, los herbicidas han sido cada vez más sofisticados en el espectro de control de maleza, duración del período de control y selectividad a los cultivos. Aunque los herbicidas son aplicados ampliamente, es probablemente el componente menos entendido de un sistema de manejo integrado de maleza (Carneiro *et al.*, 2015).

De acuerdo con las malezas dominantes se debe elegir el mejor herbicida, además se recomienda no aplicar más de dos veces seguidas el mismo herbicida con el objeto de evitar el cambio de dominio de la flora espontánea hacia las plantas no sensibles al herbicida en cuestión (Carrero J., 2008).

### 1.1.1 Paraquat (Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (V))

El herbicida propuesto para la realización de este trabajo fue el paraquat (**Figura 1.1**), por ser uno de los herbicidas con mayor uso en México y en parte del mundo (IPCS, 2014).

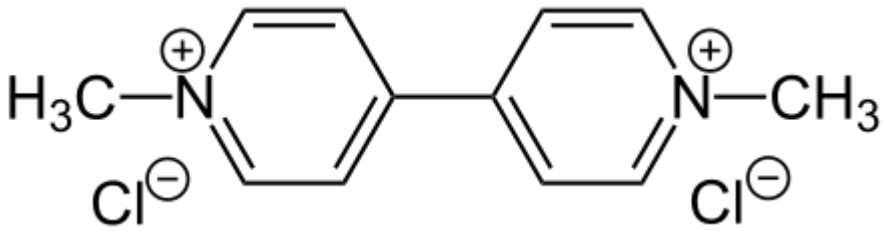


**Figura 1.1** Estructura del paraquat.

De acuerdo al IPCS (International Programme on Chemical Safety, por sus siglas en inglés) el paraquat **(dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (V))** es un herbicida de contacto total

(producto fitosanitario aplicado con la finalidad de controlar la totalidad de las malas hierbas existentes, sin discriminación), de acción rápida y no selectivo, que es usado principalmente para controlar el crecimiento de hiervas de hoja ancha (sierrilla, rabanillo, quelite cenizo, girasol) y otras malezas (zacate gramma, zacate de agua, zacate pitillo, zacate camalote, coquillo, pata de gallo), actuando sobre las células y tejidos vegetales, sin dañar la corteza madura. Algunas de sus propiedades se presentan en la **Tabla 1.1** (IPCS, 2014).

**Tabla 1.1** Propiedades del paraquat

| | | |
|---|---|---|
| **Formula molecular** | $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$ | |
| **Propiedades físicas** | Apariencia | Polvo blanquecino |
| | Densidad | 1.25 g/cm$^3$, sólido |
| | Punto de fusión | 175 - 180 °C (448.15 - 453.15 K) |
| | Punto de ebullición | >300 °C (> 573.15 K) |
| | Masa molecular | 257.16 g/mol |
| **Propiedades químicas** | Solubilidad en agua | Alta 620 g/L(25 °C) |
| **Número de registro:** | 1910-42-5 | |

El mecanismo de acción del paraquat en plantas y varios microorganismos es inhibir el desarrollo por degradación fotoquímicas, se utiliza para cultivos de plantación (plátano, cacao, palma, café, té, etc.) y para algunos cítricos, manzanas, ciruelas. Desafortunadamente, el paraquat es conocido por mostrar algunos efectos nocivos como fibrosis pulmonar, que resulta de la reacción del paraquat con el oxígeno disponible en los pulmones formando radicales libres. Al contacto con el suelo el paraquat se enlaza fuertemente a los minerales tipo arcilla y la materia orgánica, convirtiéndose activo biológicamente. Por su alta solubilidad en agua (620 g/L), el riesgo por contaminación por paraquat es alto, ha sido

detectado en la superficie y aguas potables (Tomlin, 2009). Según normas (SEMARNAT, NOM's) en México, la concentración máxima permitida en aguas potables es de 0.01 mg/L y de 1-3 mg/L para las aguas superficiales; actualmente se usan por encima de 39 ton/año de este herbicida en diferentes cultivos (Hernández et al., 2011). El fenómeno de sorción/desorción de pesticidas en suelos es importante desde el punto de vista ambiental, el proceso de adsorción de pesticidas afecta el transporte, degradación, volatilización y bioacumulación de los compuestos en el suelo. Mientras que otros autores relacionan el proceso de adsorción con el potencial de movilidad del pesticida en suelos (Ait Sidhoum *et al.*, 2013). Es por eso que en el presente trabajo se propone sintetizar una matriz capaz de secuestrar al paraquat basada en el proceso de adsorción.

### 1.2 Adsorción y desorción

El proceso de adsorción es uno de los métodos más usado para la disminución de contaminantes, en el cual ocurre una serie de etapas donde se difunde un fluido (gas o líquido) hasta el seno de un sólido poroso. La adsorción se refiere al fenómeno que se lleva a cabo en la superficie del adsorbente o sorbente. Las sustancias que se depositan en las interfases se llaman adsorbato. Existen bases suficientes como para suponer que el fenómeno de la adsorción se debe a la insaturación del campo de fuerzas de la superficie del adsorbente, o, dicho en otras palabras: es originado por la existencia de un exceso de la energía libre de la superficie (Cheraghali *et al.,* 2013). En el caso contrario, la desorción es el fenómeno mediante el cual se libera adsorbato de la superficie del adsorbente. El uso de materiales porosos que presenten altas capacidades de adsorción puede ser útil para la retención de herbicidas (Somorjai, 2010). Ait Sidhoum *et al*., en 2011 reportaron la remoción del paraquat en agua en una bentonita argelina, donde encontraron la aplicación de un sistema dinámico fácil y barato de diseñar para la eliminación del herbicida (35% de lo sorbido, apróx. 20 mg/g). Mariana dos Santos *et al*., en 2010 diseñaron un sistema de nanopartículas de chitosán y alginato para la sorción en suelos de paraquat, en dicho estudio encontraron que el paraquat se asocia con el suelo mejorando la acción del mismo, reduciendo los impactos negativos causados por el paraquat.

Por lo que, la finalidad de este trabajo es proporcionar un material capaz de presentar propiedades que favorezcan la retención del paraquat y por consiguiente, que la matriz donde se deposite el herbicida no permita la desorción del mismo. Por lo cual, en el siguiente apartado se define la importancia de realizar la unión de dos o más materiales, y la necesidad de utilizar materiales tipo arcillas.

### 1.3 Compósitos

Un compósito es la unión de dos o más materiales en una escala macroscópica para dar una combinación de propiedades que no se puede lograr de otra manera (Gibson, 2016). Por consiguiente, un material nanocompuesto es aquel n el cual la fase dispersa consiste en en partículas distribuidas en una fase matriz, los cuales pueden clasificarse en materiales híbridos, inorgánicos y orgánicos (Askeland & Phulé, 2009). La ventaja de los compósitos es que usualmente exhiben las mejores cualidades de sus materiales precursores. Algunas de las propiedades que pueden mejorar al formar un compósito son: resistencia a la corrosión, resistencia de desgaste, conductividad térmica, peso, área de superficie, entre otras. El objetivo general de este trabajo, es obtener un material que tenga únicamente las características que se necesitan para el secuestramiento del paraquat. Un ejemplo es el encapsulado de SBA-15 con alginato de calcio para la adsorción de plomo (Cheraghali *et al.,* 2013). En el presente trabajo se presenta el estudio de sorción del paraquat en compósitos de SBA-15 y arcillas.

#### 1.3.1 Materiales mesoporosos

Dentro de la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los materiales porosos se dividen según el diámetro de sus poros (dp) en: microporosos (dp < 2.0 nm), mesoporosos (2.0 nm < dp < 50 nm) y macroporosos (dp> 50 nm), **Tabla 1.2**. Esta clasificación se adoptó a partir de 1993, ya que antes de este año, no se conocían materiales mesoporosos ordenados. Los soportes porosos se emplean, entre otras aplicaciones, para preparar catalizadores. Como ejemplo de sólidos porosos se pueden mencionar los siguientes: gel de sílice, alúmina, piedra pómez, carbón, arcillas, zeolitas.

**Tabla 1.2** Categorías en los poros de materiales inorgánicos (Medina, 2005)

| Categoría | Diámetro de poro | Ejemplo | Área Específica (aproximada) |
|---|---|---|---|
| **Microporosos** | < 20 Å (<2 nm) | Zeolitas | 600 $m^2/g$ |
| **Mesoporosos** | 20 Å a 500 Å (2-50 nm) | Materiales M41S | 900 $m^2/g$ |
| **Macroporosos** | >500 Å (>50 nm) | Sílice gel | 350 $m^2/g$ |

Chiola *et al.* (1971) realizaron la primera síntesis de materiales mesoporosos como parte de una patente. En 1992, en la empresa Mobil Oil Corporation, un grupo de científicos lograron obtener un material silíceo ordenado y simétrico (Kresge *et al*., 1992). Estos tipos de materiales se prepararon para incrementar propiedades en las texturas de las Zeolitas (materiales microporosos), es decir, presentar una mayor área superficial específica (700-1000 $m^2/g$), un tamaño de poro controlable (de 3 nm hasta 7.0 nm) y una estructura ordenada (Renzo, 2002), que se obtiene a partir de arreglos orientados por los surfactantes usados en su preparación. Este material obtenido en 1992 se denominó **MCM-41** (por sus siglas en inglés, que significan Mobil Crystalline Material, No. 41), que es uno de los materiales mesoporoso más estudiados hasta ahora. A partir de entonces, se han logrado sintetizar una gran variedad de materiales porosos silíceos tales como el SBA-1, SBA-2, SBA-3, FSM-16, MOM-41, ITQ, entre otros. Como matriz mesoporosa se empleará el material SBA-15 en este trabajo.

El mecanismo para la obtención de materiales mesoporosos como es el SBA-15 (Martínez, 2004) se obtiene en 5 pasos, como se muestra en la **Figura1.3**:

1.- Formación de micelas de surfactantes

2.- Arreglo micelar

3.- Arreglo hexagonal con el precursor de sílice

4.- Condensación de los grupos silanoles

5.- Remoción del surfactante de la estructura, ya sea por calcinación, extracción u otro medio para liberar porosidad.

**Figura 1.2** Mecanismo de formación de materiales mesoporosos (Martínez, 2004).

Al introducir aluminio, galio o zirconio, se puede modificar a los materiales mesoporosos, y se pueden emplear como catalizadores ácidos, por ejemplo en hidrosulfuración, hidroisomerización o alquilación. La adición de elementos como el titanio, cobre, cromo o hierro permite que se utilicen como catalizadores de óxido-reducción. Sin embargo, Cassiers (2002), menciona que la baja cristalinidad de los silicatos y aluminosilicatos mesoporosos con una menor acidez comparados con algunas zeolitas en la misma relación Si/Al, constituyen las principales desventajas (principalmente la reactividad superficial) de esos materiales.

### 1.3.2 SBA-15

El grupo de Stucky (Stucky, 1994) de la Universidad de Santa Bárbara, en California, definió una nueva ruta de síntesis de materiales silíceos empleando copolímeros amfílicos como agentes direccionadores de la estructura. Como ejemplos de estos materiales están las estructuras hexagonales de sílice de la familia denominada SBA, como el material tipo SBA–15.

El SBA-15 (**Figura 1.2**) es un material mesoporoso de estructura hexagonal plana de gran superficie específica (700-900 $m^2/g$), con tamaño de poro de 5.0-7.0 nm, más grande que el de MCM-41; y paredes de sílice con un espesor que va 3.0-6.0 nm, lo que les proporciona mayor estabilidad térmica e hidrotérmica.

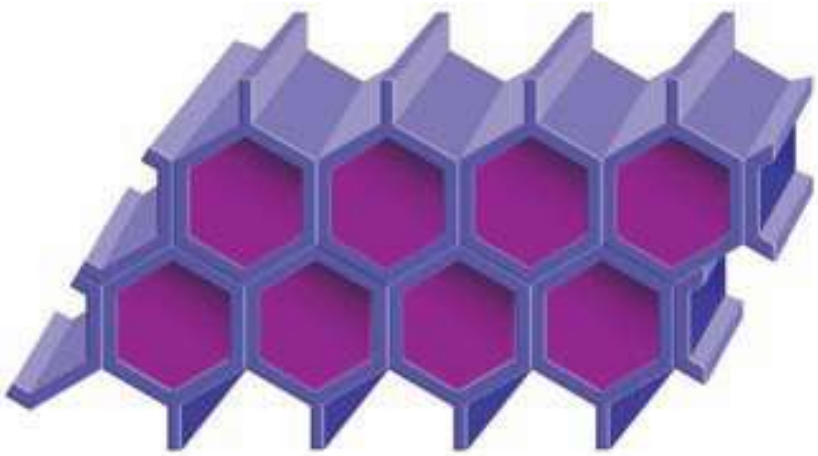

**Figura 1.3** Representación de la estructura del SBA-15 (Stucky, 1994).

La temperatura al momento de la síntesis también juega un papel muy importante en el tamaño de poro del material. En efecto, si se utilizan temperaturas entre 80 y 100°C en la síntesis del SBA-15, se obtendrá un material con un tamaño de poro mayor que si se sintetiza a temperatura ambiente (Zhao*et al.*, 1998). En la síntesis del SBA-15, el agente surfactante tiene dos funciones principales, la primera es dar la forma hexagonal al dióxido de silicio mediante el acoplamiento de un gran número de micelas, mientras que la segunda función es llevar a cabo la hidrólisis en el proceso sol-gel. El agente surfactante empleado se conoce como Pluronic P123 y está constituido por óxidos de polipropileno (PO) (cadena hidrofóbica), unido por sus extremos de óxidos de polietileno (EO) (cadena hidrofílica). La unión de estos polímeros dan como resultado la siguiente cadena polimérica $(EO)_x$-$(PO)_y$-$(EO)_x$ donde x=70 y y=20. Este surfactante puede eliminarse del SBA-15 mediante la calcinación entre los 500 y 550 °C. La fuente de silicio del SBA-15 es generalmente un tetra alcoxisilano, el tetraetil ortosilicato Si $(OC_2H_5)_4$ (TEOS), (Brinker *et al*., 1990), y por último, se emplea ácido clorhídrico como catalizador en el proceso de la hidrólisis.

Debido a la baja reactividad superficial del SBA-15, la introducción de las arcillas favorece la reactividad del área específica del material mesoporoso (700 $m^2/g$), por lo que su estudio teórico es importante.

La necesidad de activar el área superficial del SBA-15, nos lleva a la introducción de un agente que tenga la característica que propicie dicho efecto, a continuación se menciona el

tema de las arcillas, el cual nos permite conocer aquellas propiedades y característica físicas que nos permitan activar al SBA-15 y así cumplir con el objetivo principal del presente trabajo.

### 1.4 Arcillas

Las arcillas son minerales naturales o sintéticos que presentan estructuras laminares con tamaño de partícula finos menores a 2 µm, los cuales forman parte de la familia de los filosilicatos. Estos materiales arcillosos son muy abundantes, económicos y presentan un comportamiento ácido o básico, buena estabilidad térmica, capacidad adsorbente y propiedades catalíticas (Vaccari, 1999; Carretero, 2002; Choy *et al.*, 2007). Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exterior se hidrolizan.

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de su tamaño de partícula (< 2µm), su morfología (filosilicatos) y sus sustituciones isomorfas; de las cuales se pueden mencionar: superficie específica, capacidad de intercambio catiónico, capacidad de adsorción, plasticidad, hidratación, entre otras (García & Suárez, 2014).

Las arcillas se pueden dividir en dos grupos importantes: arcillas catiónicas y arcillas aniónicas, de las cuales, se contemplan para este estudio la montmorillonita e hidrotalcita, debido al intercambio iónico de estas.

#### 1.4.1 Arcillas catiónicas

Una **arcilla catiónica** presentan una estructura laminar conformada por silicatos de aluminio y magnesio hidratados, es decir Al, O, Si, Mg y $H_2O$, principalmente. Por lo general se presentan otros metales en menor proporción, como el hierro. Debido a su porosidad interna y su carga electroestática, se permite la sorción de cationes simples, como el $K^+$, $Mg^{2+}$, y $NH_4^+$, los cuales pueden liberarse o intercambiarse en medio ácido (Prado *et al.*, 2011). Las arcillas

catiónicas presentan capas tetraédricas (T) de óxido de silicio ($SiO_4$) y capas octaédricas (O) de óxido de magnesio ($MgO_6$) (Li *et al.*, 1993). La unión de una capa T con otra tipo O genera una capa T-O, o capa laminar 1:1 o difórmica. Existen arcillas catiónicas que pueden presentar una tercera capa tipo T, resultando una capa T-O-T, es decir del tipo laminar 1:2 o trifórmica, las arcillas del tipo T-O-T pertenecen a la familia de las esmécticas (Vaccari, 1999).

La arcilla catiónica utilizada en este trabajo experimental es la **montmorillonita** ($M_x$ $[Al_{4-x}Mg_x][Si_8O_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$, donde M= $K^+$, $Na^+$, $NH_4^+$, $Ca^{2+}$), la cual es una arcilla natural más abundante en la naturaleza, teniendo cierta preferencia al agua y a moléculas orgánicas. Como es una arcilla octaédrica tipo esméctica, presenta una deficiencia de carga positiva laminar, lo cual genera una importante capacidad de intercambio catiónico (60-120 meq/100g) y por lo tanto, la posibilidad de expansión interlaminar, **Figura 1.4** (Koplogge & Duong, 2005).

Las arcillas comerciales K10 están basadas en una esméctica del tipo montmorillonita de origen natural catiónica sometida a tratamiento ácido con el propósito de aumentar el área superficial de la misma, así como el aumento de los sitios activos.

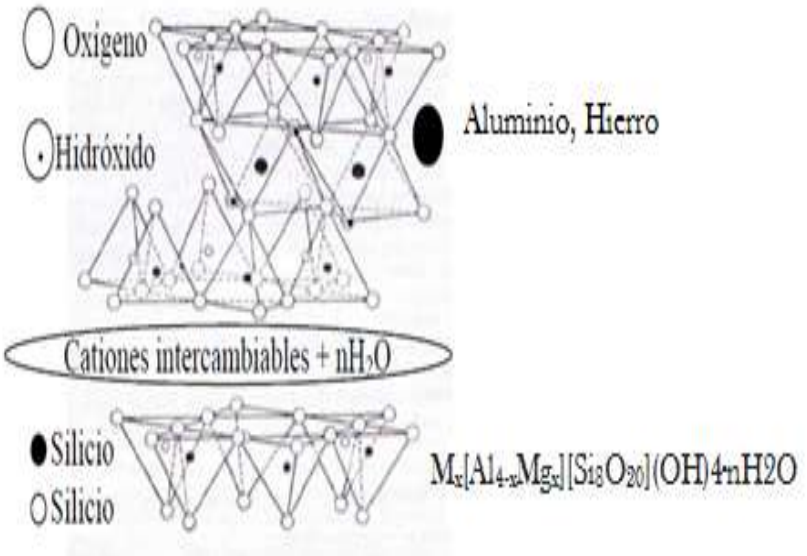


**Figura 1.4** Estructura de la Montmorillonita (García *et* Suárez, 2014)

### 1.4.2 Arcillas aniónicas

Las **arcillas aniónicas** son hidróxidos dobles laminares naturales o sintéticos, en cuyo espacio interlaminar contiene aniones intercambiables (*i.e.* carbonatos, $No^{3-}$, $CO_3^{2-}$) (Vaccari, 1999). Las arcillas de este tipo se pueden sintetizar a partir de una gran variedad de cationes metálicos en medio acuoso, y sus propiedades serán determinadas por la composición y naturaleza de sus precursores.

Para este estudio, se utiliza la arcilla aniónica más común: la **hidrotalcita** ($[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3)\bullet 4H_2O$). La estructura de la hidrotalcita (**Figura 1.5**) es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo ($OH^-$) (Li *et* Duan, 2006; Lima *et al.*, 2004). Estos octaedros forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes de $Mg^{2+}$ se reemplazan por $Al^{3+}$, se forma la hidrotalcita. El método de síntesis empleado recientemente es el método de coprecipitación a pH constante asistido por microondas (Fetter *et al*., 2006), en el cuál una vez llevado el proceso de coprecipitación de las sales metálicas, la solución se somete a irradiación en un reactor de microondas.

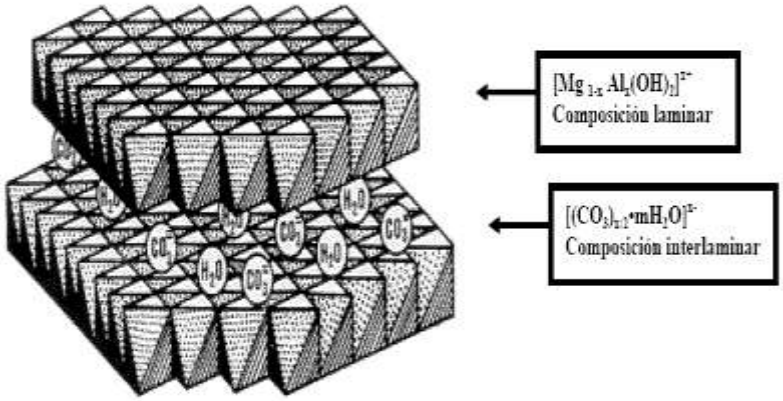


**Figura 1.5** Estructura de la Hidrotalcita

Los compuestos tipo hidrotalcita han sido utilizados como sorbentes de plaguicidas (Legrouri *et al*., 2005; Vinhal *et al*., 2016; Phuong *et al*., 2016) así como catalizadores en catálisis heterogénea (Zhou *et al*., 2016; Ma *et al*., 2016).

En la naturaleza existen numerosos hidróxidos dobles laminares disponibles, pero a menudo es necesario sintetizarlos; por ello, los tres métodos que más se utilizan: precipitación a pH variable, precipitación a pH constante y el método sol–gel (Lima, 2004). El proceso de síntesis determina las propiedades de los compuestos tipo hidrotalcita.

Es por eso que en este trabajo se propone el uso la hidrotalcita Mg-Al y de la montmorillonita-k10 para aumentar la reactividad del material soporte SBA-15 y con el mismo beneficiar el secuestramiento del herbicida paraquat. Por consiguiente, a continuación se explica sobre los materiales que se han utilizado como secuestradores en trabajos anteriores.

### 1.5 Materiales como secuestradores de herbicidas

Estudios anteriores han demostrado que la interacción entre el paraquat y compuestos arcillosos o con capacidad de intercambio iónico se presenta como una alternativa de secuestradores del herbicida. Por ejemplo, en 1996, Rytwo *et a*l., hicieron un estudio donde interactuaron paraquat y diquat con la montmorillonita. En el encontraron que la afinidad entre los herbicidas y la montmorillonita es muy alta por lo cual esta se queda retenida sobre la matriz de la arcilla. En 2004, Dong *et al*., estudiaron la adsorción de paraquat en carbón activado derivado de neumático usado y encontraron que el carbón producido de los neumáticos razonablemente efectivo en comparación del carbón activado natural (85% de remoción) a un pH= 7 y una temperatura de 25 °C. En 2009, Mehdi e*t al*., estudiaron el proceso de adsorción-desorción de paraquat en dos suelos de Malasia y encontraron que las moléculas de paraquat se quedan fuertemente ligadas al suelo, esto por la presencia de arcillas y fracciones orgánicas. En 1968, Weber y Weed, estudiaron la adsorción-desorción de diquat, paraquat y promeotone en dos arcillas minerales: montmorillonita y caolinita, en ese estudio encontraron que el paraquat se desorbe en baja proporción de la montmorillonita (15%) mientras que el diquat alcanza una alta desorción de la arcilla (87%). Estos son algunos estudios sobre la interacción de los compuestos, en los cuales el proceso de remoción del paraquat es mínimo, por lo cual, se podría mejorar las condiciones en las cuales se hace el proceso como son: la temperatura y la concentración de la solución de extracción, así

también de la misma solución, ya que reportan los estudios con $BaCl_2$, $CaCl_2$, $NH_4Cl$, $H_2O$, entre otros.

# CAPÍTULO 2

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

## 2.1 Introducción

En este capítulo, se aborda la metodología para la preparación de los materiales que serán empleados para dar cumplimiento a los objetivos propuestos en este trabajo. Se describen los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización empleados para una hidrotalcita de Mg-Al (HT Mg-Al) y el SBA-15, así como, la caracterización de la montmorillonita K10. También se describe la preparación de los compósitos que resultan de la combinación de estos materiales.

## 2.2 Síntesis de materiales

### 2.2.1 Síntesis de hidrotalcita Mg-Al

La síntesis de la hidrotalcita nitratada de Mg-Al con una relación molar $M^{2+}$:$M^{3+}$ de 2:1, se llevó a cabo mediante la técnica propuesta por Fetter *et al*. (2006), la cual consiste en una coprecipitación asistida por irradiación con microondas. Para ello, se preparó una solución 1.5 M con las sales de los nitratos $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, pureza del 98%) y $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, pureza del 98%). Se preparó otra solución 1.5 M de hidróxido de amonio (a partir de $NH_4OH$, J.T. Baker, pureza del 29%) que fungió como agente precipitante. Cada solución se colocó en buretas separadas, y se agregaron lenta y simultáneamente a un vaso de precipitados que contenía 10 mL de agua destilada. El proceso de coprecipitación se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente, se reguló el flujo de cada bureta, para mantener un pH≈9 durante la adición de las soluciones. Una vez que se agotó la solución de las sales metálicas, la muestra se irradió a 200W por 10 min en un reactor microondas Microwave Cooperative Extractor/Reactor 2000A marca SLB. El equipo usado cuenta con un recipiente tipo bola de 500 mL, un refrigerante y es posible controlar la temperatura del sistema. Posterior a la irradiación, el sólido se separó de la solución y se lavó con abundante agua destilada (aproximadamente 500 mL/g), se dejó precipitar por 24 hrs en un vaso de precipitados. Se decantó la solución y se lavó nuevamente hasta que el pH se mantuvo constante. El sólido se recuperó por decantación y se secó en una estufa a 60°C por 48 horas. Finalmente el sólido resultante se tritura en un mortero hasta obtener un polvo fino, se pesa

y se almacena. Mediante este procedimiento se obtuvieron aproximadamente 5 g de la hidrotalcita nitratada de Mg- Al.

### 2.2.2 Síntesis del SBA-15

La síntesis del SBA-15 se llevó a cabo mediante el método propuesto por Zhao *et al.* (1998) con base en el siguiente procedimiento. En un frasco de polipropilenocon capacidad de 1L, se mezclaron 16g del agente estructurante Pluronic P-123 [Aldrich, 30 % en peso, masa molar ≈ 5800, de $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$, (polióxido de etileno)-(polióxido de propileo)-(polióxido de etileno)], con 474 mL de HCl (2 M, a partir de una solución al 37% de pureza, J.T. Baker) y 26 mL de agua destilada. La mezcla se agitódurante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente hasta disolver completamente el agente estructurante. Posteriormente, se adicionaron lentamente 34.4 mL de tetra-etil-orto-silicato (TEOS $C_8H_{20}O_4Si$, Aldrich, pureza de 98%). La suspensión que resultó se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, con ayuda de una parrilla a 575 rpm. Pasado este tiempo el frasco se coloca en una estufa a 95 °C durante 72 horas. El sólido se obtuvo por decantación del exceso de solución, se lavó con agua destilada en un vaso de precipitados de 4.5L durante 24 horas. Se decantó la solución y se lavó nuevamente hasta que el pH fuera constante. EL sólido se recuperó por decantación y se secó en una estufa a 70 °C durante 48 horas aproximadamente. Por último, el sólido resultante se trituró en un mortero hasta obtener un polvo fino y se pesó. Se obtuvieron aproximadamente 16 g de SBA-15 sin calcinar. Finalmente, la muestra se calcinó durante 6 horas con un flujo de aire para eliminar parte de la materia orgánica. Para ello, se colocaron 3g de SBA-15 en 4 capsulas de porcelana que se introducen en un horno ThermoScientificThermolyne F6028C-60-80. Se programó el equipo para que aumentará la temperatura 1 °C/min hasta alcanzar 550 °C en presencia de aire. Con este procedimiento se obtuvieron aproximadamente 7.5 g de SBA-15 calcinado.

### 2.2.3 Síntesis del compósito SBA-15/K10

Para introducir la montmorillonita K10 en el material mesoporoso SBA-15 calcinado, se efectúa en post-síntesis. El compósito se preparó de tal manera que al final de la síntesis se obtuvo una composición de 75% en peso de SBA-15 calcinado y el 25% en peso de

montmorillonita K10 (Aldrich, pureza del 98%). Para ello, se dispersaron 3.75 g de SBA-15 en 50 mL de agua destilada. La mezcla se mantuvo en agitación por 2 horas. Posteriormente, se agregaron 1.25 g de la arcilla y se dejó en agitación durante 24 horas a 575 rpm. El material obtenido se precipitó y por decantación se eliminó el exceso de agua y el sólido recuperado se secó en una estufa bajo las mismas condiciones que el SBA-15.

### 2.2.4 Síntesis del compósito SBA-15/HT Mg-Al

El compósito de SBA-15 e hidrotalcita, se preparó *in situ* mediante el proceso de coprecipitación de tal manera que al final de la síntesis se obtuvo una composición nominal de 25 % en peso de hidrotalcita (sin calcinar) y 75 % en peso de SBA-15 calcinado. Primeramente, se dispersaron3.75 g de SBA-15 calcinado en un vaso de precipitado con 50 mL de agua destilada bajo agitación constante durante una hora aproximadamente. Asimismo, se preparó una solución 1.5 M con las sales de los nitratos de Mg y de Al, y una solución 1.5 M de hidróxido de amonio que se emplearon en la preparación de la hidrotalcita. Cada solución se colocó en una respectiva bureta y ambas se agregaron lentamente al vaso de precipitado que contiene al SBA-15 disperso en agua destilada. En todo el proceso se mantuvo una agitación constante y durante la coprecipitación de las sales se controló el flujo de cada una de las buretas con el propósito de que el pH se mantuviera constante (pH ≈ 9). Una vez que se agotó la solución de las sales metálicas, la mezcla se irradio a 200W por 10 minutos en el reactor microondas anteriormente descrito. El sólido obtenido se sometió al mismo proceso de lavado descrito para la síntesis de la hidrotalcita. Finalmente, el compósito obtenido se seca a 60°C por 48 horas, el sólido se trituró en un mortero hasta obtener un polvo fino. Obteniéndose aproximadamente 5 g del compósito SBA-15/HT.

Para facilitar la identificación de los materiales utilizado, a continuación, **Tabla 2.1**, se resumen la composición nominal y la nomenclatura usada para cada muestra sintetizada:

**Tabla 2.1** Composición nominal y nomenclatura de muestras

| Muestra | Composición nominal | Nomenclatura |
|---|---|---|
| SBA-15 | 100% | SBA-15 |
| Hidrotalcita Mg-Al | Rel. Molar 2:1 (Mg-Al) | HT Mg-Al |
| Montmorillonita-K10 | 99% | K10 |
| Compósito SBA-15/Hidrotalcita Mg-Al | 75% SBA-15 y 25% hidrotalcita Mg-Al | SBA-15/HT |
| Compósito SBA-15/montmorillonita-k10 | 75% SBA-15 y 25% montmorillonita-k10 | SBA-15/K10 |

## 2.3 Caracterización

Los compósitos, así como sus precursores, la hidrotalcita Mg-Al, la montmorillonita K10 y el SBA-15, se caracterizaron por difracción de rayos X para determinar su cristalinidad y el tipo de estructura. La determinación de los grupos vibracionales se realizó por espectroscopia de infrarrojo y la morfología del material se observó por microscopía electrónica de barrido. El área superficial específica y el tamaño de poro, se obtuvieron mediante fisisorción de $N_2$.

### 2.3.1 Difracción de rayos X

La caracterizaron por difracción de rayos X se llevó a cabo en un equipo Brunker D8 Discover con detector tipo LynxEye a ángulos de escaneo de 0.5 a 4.5 °2$\vartheta$ para ángulos cortos y de 4.5 a 70 °2$\vartheta$ para ángulos grandes.

#### 2.3.1.1 Hidrotalcita Mg-Al

El difractograma de rayos X de la hidrotalcita nitratada de Mg-Al sin calcinar, se muestra en la **Figura 2.1**. Este difractograma presenta los picos característicos de una hidrotalcita nitratada, correspondientes con los planos de difracción (003), (006), (009), (015), (018) y el (110). Dichos picos se identificaron de acuerdo al patrón de referencia (JCPDS 00-014-0191, **Anexo B.1**) correspondiente a una hidrotalcita Mg-Al carbonatada. En el difractograma de la HT Mg-Al, se observó además dos pico de difracción a 18.62 °2$\vartheta$ y 26.5 °2$\vartheta$ que son característicos de la gibsita (JCPDS 01-076-1782, **Anexo B.2**). En efecto, esta hidrotalcita presenta una fase

segregada de hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ o gibsita que cristaliza, durante el proceso de coprecipitación de las sales metálicas, a un pH cercano a la neutralidad (7<pH<8) (Zhou *et al*., 2012). En este caso se utilizó un pH de 9 para la síntesis de las hidrotalcitas por lo que se propició la formación de dicha fase.

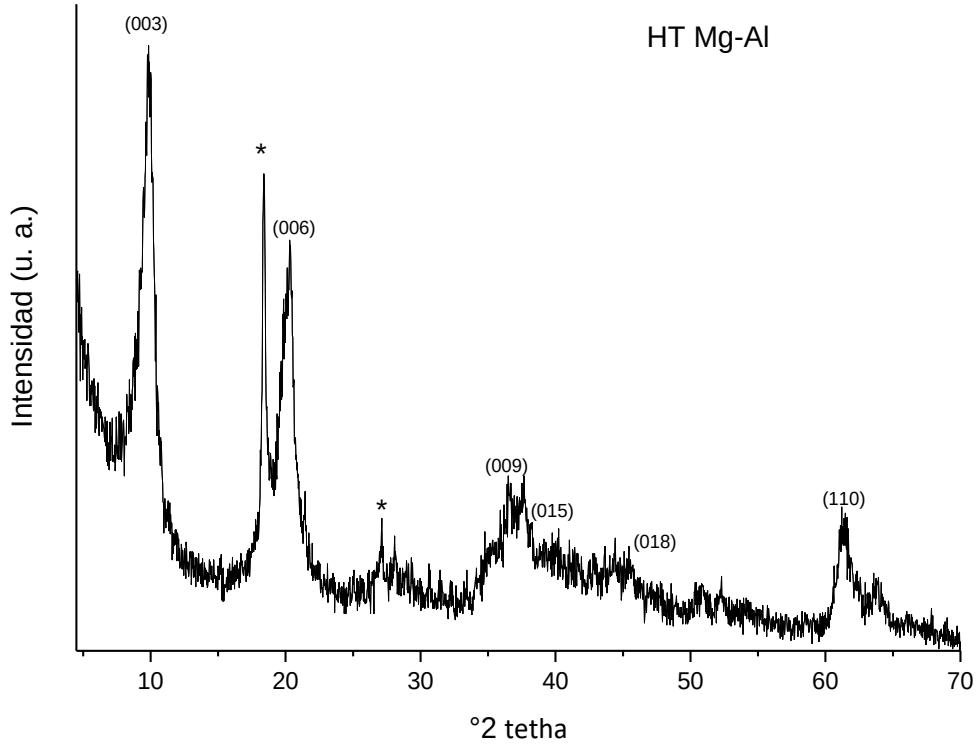


**Figura 2.1** Difractogramade rayos X de la hidrotalcita (*gibsita).

La **Tabla 2-1** presenta las distancias interplanares de los picos más representativos de la hidrotalcita no calcinada empleando una resolución del detector de 1.54 Å y la ecuación de la Ley de Bragg, Ecuación 2.1 (Askeland&Phulé, 2009).

$$sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \qquad \text{Ecuación 2.1}$$

**Donde:**
λ= Es la longitud de onda de los rayos x
n= número de detectores
θ= mitad del ángulo del haz reflectado
$d_{hkl}$= distancia interplanar

**Tabla 2.2** Distancias interplanares de la hidrotalcita Mg-Al.

| Plano de difracción | Grado (°2tetha) | d(Å) | d(nm) |
|---|---|---|---|
| **(003)** | 9.96 | 8.90 | 0.89 |
| **(006)** | 20.50 | 4.33 | 0.43 |
| **(006)'** | 18.62 | 4.76 | 0.48 |
| **(009)** | 36.54 | 2.46 | 0.25 |
| **(015)** | 39.90 | 2.26 | 0.23 |
| **(018)** | 48.09 | 1.89 | 0.19 |
| **(110)** | 61.26 | 1.51 | 0.15 |

La distancia interlaminar $d_{(003)}$ = 8.9Å es característica de las arcillas con nitratos, por lo que se confirma que el nitrato es el componente interlaminar en la hidrotalcita.

La obtención de la hidrotalcita por el método de coprecipitación asistida con microondas reduce el tiempo de síntesis de la muestra, respecto al método convencional, ya que este requiere de 24 horas para lograr la cristalización de la hidrotalcita, mientras que por microondas en 10 minutos se obtiene la estructura requerida para este trabajo.

#### 2.3.1.2 SBA-15

En las **Figuras 2.2 (A)** y **(B)** se muestran los difractogramas de rayos X del SBA-15, para ángulos cortos y ángulos largos, respectivamente. En la **Figura 2.2A**, a ángulo corto, se observa el pico característico del plano de difracción del SBA-15 (100), así como los picos de los planos (110) y (200), estos tres picos corresponden con la estructura hexagonal, cuyo parámetro de red $d_{(100)}$=8.65nm para el plano (100) (Ponomarenko et al., 2010), para los planos (110) y (200) los parámetros de red son de 5.13 nm y 4.55 nm respectivamente. Mientras que para ángulos largos, **Figura 2.2B**, se aprecia un único pico muy ancho entre15 a 35 °2θ, lo que se asocia con la sílice amorfa ($SiO_2$) (Pabón *et al*., 2013).

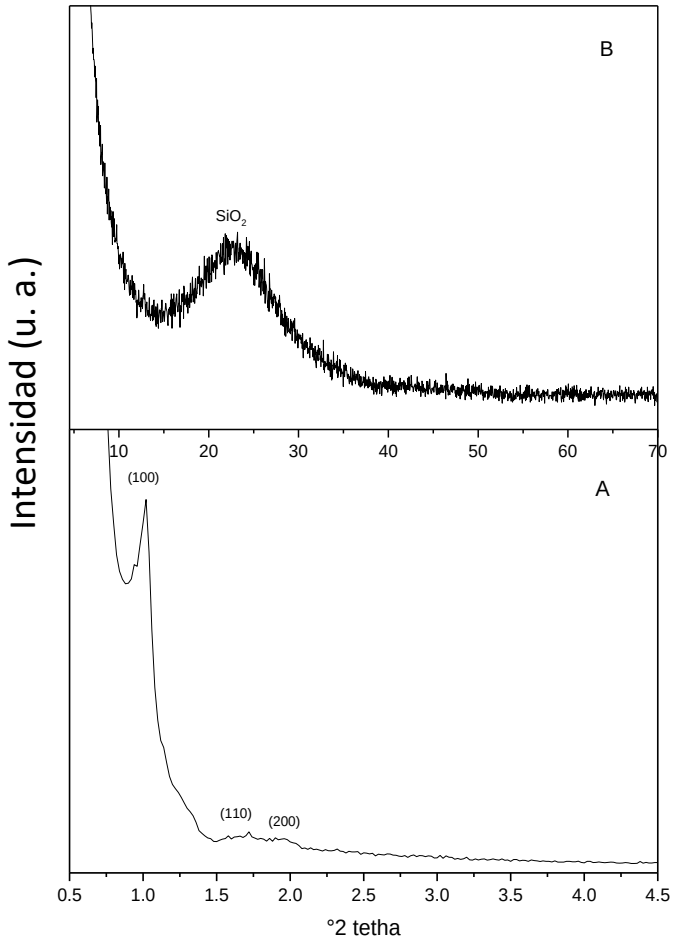


**Figura 2.2** Difractogramas de rayos X del SBA-15: (A) ángulos cortos y (B) ángulos largos.

### 2.3.1.3 MontmorillonitaK10

El difractograma de rayos X de la montmorillonita K10 (Aldrich, pureza de 98%) se presenta en la **Figura 2.3**. Se observan los picos característicos de la montmorillonita correspondientes a los planos (001), (002), (003), (130), (310) y (330), que se identificaron con la ayuda de la ficha JCPDS 00-003-0014 (**Anexo B.3**). Además de las impurezas que comúnmente se encuentran en este tipo de arcilla, la muscovita (M) y el cuarzo (Q), **Anexo B.4 y B.5**, respectivamente.

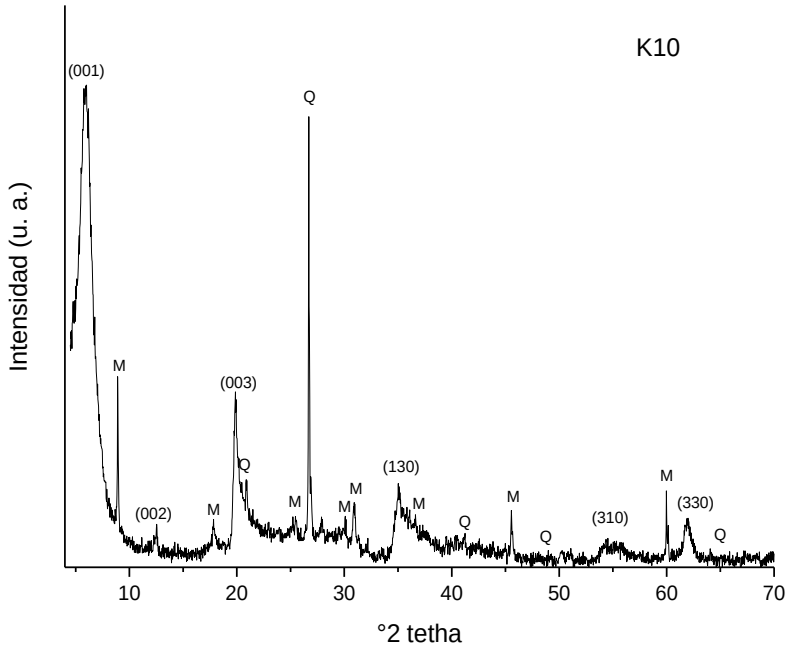


**Figura 2.3** Difractograma de rayos X de la montmorillonita K10 ($^{M}$Muscovita, $^{Q}$Quarzo).

La distancia interlaminar está determinada por el plano (001) y tiene un valor de ≈1.48 nm. Mediante la Ley de Bragg se calcularon las distancias interplanares de los picos característicos de la montmorillonita, **Tabla 2-3**.

**Tabla 2.3** Distancias interplanares de la montmorillonita K10

| Reflexión | Grado (°2 tetha) | d(A°) | d(nm) |
|---|---|---|---|
| **(001)** | 5.98 | 14.77 | 1.48 |
| **(002)** | 12.51 | 7.07 | 0.71 |
| **(003)** | 19.93 | 4.45 | 0.44 |
| **(130)** | 35.09 | 2.56 | 0.26 |
| **(310)** | 54.42 | 1.68 | 0.17 |
| **(330)** | 62.04 | 1.49 | 0.15 |

### 2.3.1.4 Compósitos SBA-15/arcillas

En la **Figura 2.4** se muestran los difractogramas de los compósitos obtenidos con SBA-15, hidrotalcita o montmorillonita-K10, para ángulos pequeños **(A)** y ángulos grandes **(B)**, respectivamente. Para ambos compósitos, se observan los picos de difracción característicos del SBA-15 asociados a los planos de difracción (100), (110) y (200), demostrando que la introducción de las arcillas no modifica la estructura hexagonal del material mesoporoso

SBA-15. A bajos ángulos **(A)** puede observarse que el compósito de SBA-15/K10 presenta un corrimiento hacia la derecha del pico de difracción (100), mientras que el compósito SBA-15/HT no presenta cambios respecto al SBA-15, lo cual confirma el hecho de que el material soporte conserve sus propiedades. El compósito SBA-15/HT, tiene un parámetro de red $d_{100}$=9.11 nm, que difiere del SBA-15, $d_{100}$=8.65 nm. Esto indica que la introducción de la HT incrementa el tamaño de los poros del SBA-15. Además, el pico de difracción del plano (003) que presenta la hidrotalcita no se observa en el difractograma **(A)**, porque se cristaliza en superficie del material mesoporoso de forma "delaminada". Asimismo, a ángulos grandes **(B)**, se aprecia el pico característico de la sílice amorfa similar en todas las muestras, es decir, las láminas de la hidrotalcita pueden localizarse dispersas en la superficie del SBA-15 con pocos nanómetros de espesor, sin que puedan ser detectados por difracción de rayos X. Mientras que, el compósito SBA-15/K10, presenta los picos de difracción característicos de la montmorillonita K10 (001), (002), (003), (130).Así como, los picos de difracción de la muscovita (M) y el cuarzo (Q).

Lo que indica que las partículas de montmorillonita cohabitan con partículas de SBA-15, sin modificar sus propiedades texturales, debido a que el parámetro de red $d_{100}$=8.74 nm, que es casi idéntico al del SBA-15.

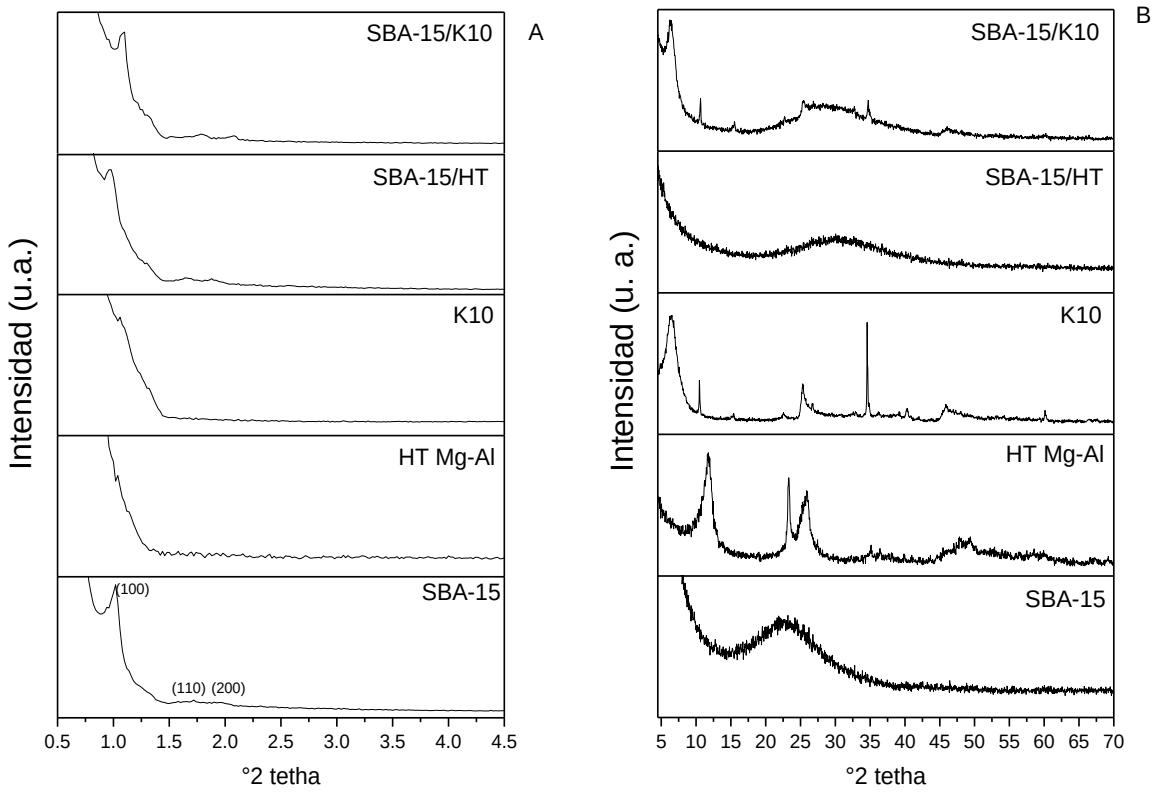


**Figura 2.4** Difractogramas de rayos X de compósitos SBA-15/arcillas**: (A)** ángulos pequeños y **(B)** ángulos largos.

En la **Tabla 2-4** se presentan las distancias interplanares de los compósitos a ángulos cortos, así como del SBA-15. Se puede apreciar que las distancias interplanares de los compósitos son cercanos al del SBA-15, lo que demuestra que no se afecta la estructura inicial del SBA-15.

**Tabla 2.4** Distancias interplanares de compósitos y SBA-15 a ángulos cortos

| Reflexión | SBA-15/HT | SBA-15/K10 | SBA-15 |
|---|---|---|---|
| | d(nm) | d(nm) | d(nm) |
| **100** | 9.1 | 8.74 | 8.65 |
| **110** | 5.22 | 5.19 | 5.13 |
| **200** | 4.59 | 4.52 | 4.55 |

## 2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La caracterización por espectroscopia de infrarrojo se llevó a cabo para los materiales sintetizados mediante el empleo del espectrofotómetro Perkin-Elmer SpectrumOne FTIR serie 74070 con un accesorio de muestreo ATR por sus siglas en inglés, en un rango que comprende de los 4,000 a los 650 $cm^{-1}$.

### 2.3.2.1 Hidrotalcita Mg-Al

Los espectros de infrarrojo (FTIR) de la hidrotalcita Mg-Al, se muestran en la **Figura 2.5**, en ellosse pueden apreciar las vibraciones del grupo $OH^-$ a 3428 $cm^{-1}$, que son los hidroxilos presentes en las capas de la hidrotalcita, también hacen referencia al agua interlaminar. Las vibraciones que se presentan a 1646 $cm^{-1}$ se adjudican al agua presente en las capas de las hidrotalcitas (dos Reis *et al.*, 2004). Las vibraciones presentes a 1030 y 2329 $cm^{-1}$ se atribuyen al $CO_2$ presentes en el cuarto donde se realizó el análisis, mientras que las vibraciones que se presentan a los 1203 y 1355 $cm^{-1}$ se atribuyen a los nitratos ($NO_3^-$) presentes en la capa interlaminar. Las vibraciones a 820 $cm^{-1}$ se atribuyen a la presencia de los cationes metálicos de $Mg^{2+}$ y $Al^{3+}$(Wei*, et al.*, 2005).

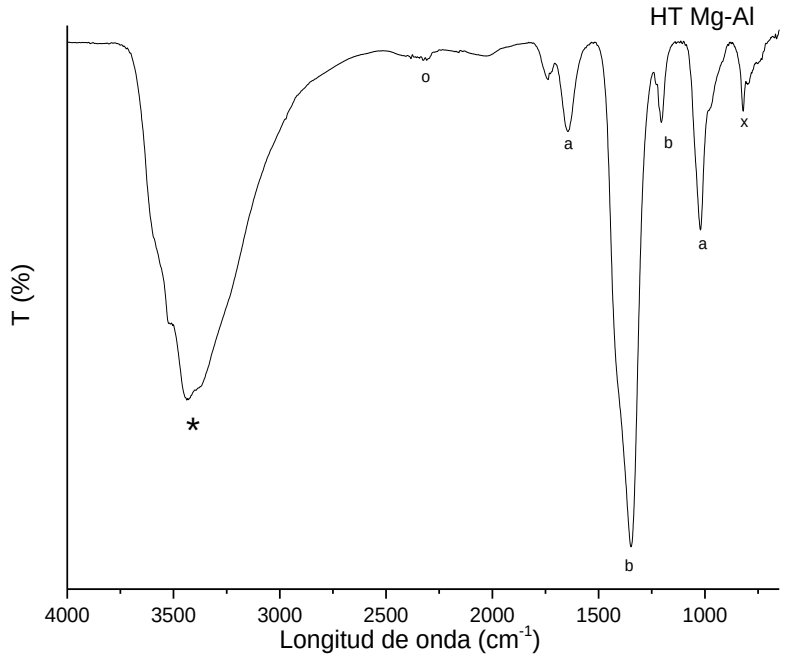


**Figura 2.5** Espectro FTIR de HT Mg-Al **(*$^-$OH y/o $NH_4^+$, °$CO_2$, $^aH_2O$, $^bNO_3^-$ y/o $CO_3^{2-}$, $^xMg^{2+}$ y/o $Al^{3+}$).**

### 2.3.2.2 SBA-15

La **Figura 2.6** muestra el espectro de FTIR del SBA-15. En este espectro se puede apreciar a una vibración de 1050 $cm^{-1}$, los enlaces O-Si-O y/o Si-O (Zhang *et al*., 2011), mientras que la vibración a 806 $cm^{-1}$ hace referencia al estiramiento Si-O-Si y las vibraciones a 1640 $cm^{-1}$ corresponden al estiramiento del grupo Si-OH. Por último, las vibraciones a 2280 $cm^{-1}$ corresponden al $CO_2$ presente en el análisis y la vibración a 2990 $cm^{-1}$ corresponde al $H_2O$, que pudiera deberse a su adsorción del ambiente.

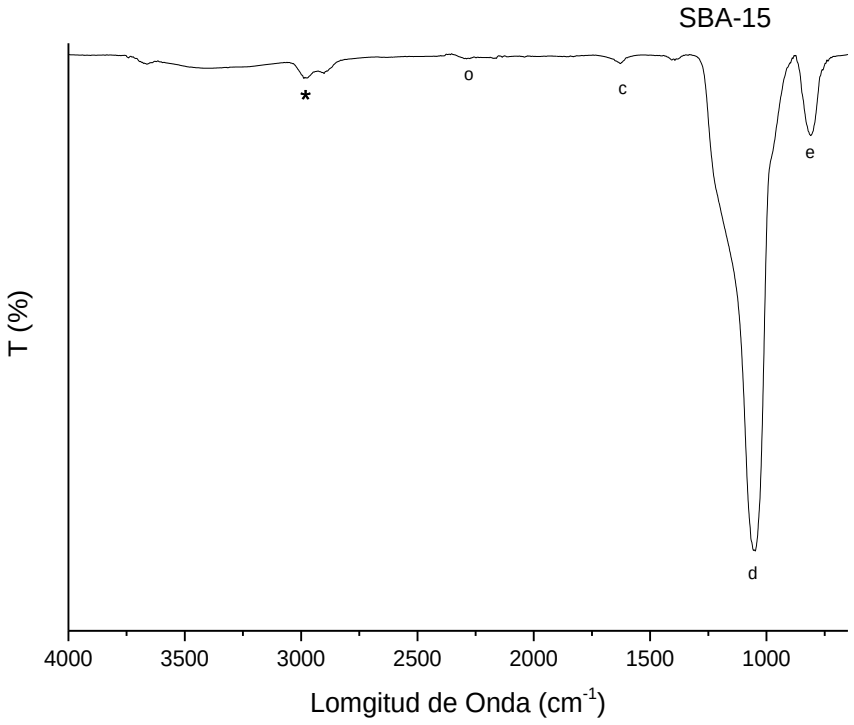


**Figura 2.6** Espectro FTIR de SBA-15 **($^{c}$Si-O-H, $^{d}$O-Si-O y/o Si-O y $^{e}$Si-O-Si, $^{o}CO_2$, $^{*}H_2O$).**

### 2.3.2.3 Montmorillonita K10

La **Figura 2.7** muestra el espectro de FTIR de la montmorillonita K10. En este espectro se puede apreciar a una vibración a 1000 $cm^{-1}$, los enlaces O-Si-O y/o Si-O (Zhang *et al*., 2011), mientras que la vibración a 915 $cm^{-1}$ hace referencia al estiramiento Si-O-Si y las vibraciones a 1636 $cm^{-1}$ corresponden al estiramiento del grupo Si-OH. Por último, las vibraciones a 3625 $cm^{-1}$ corresponden al estiramiento de $Al_2OH$ y la vibración a 3438 $cm^{-1}$ corresponde al $H_2O$.

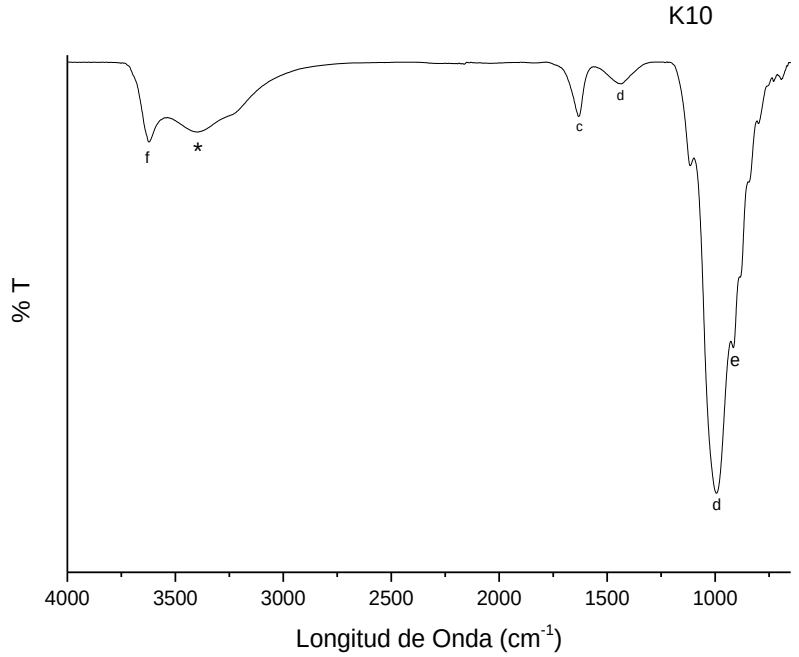


**Figura 2.7** Espectro FTIR de la montmorillonita K10 **([c]Si-O-H, [d]O-Si-O y/o Si-O y [e]Si-O-Si, [f]$Al_2OH$, [*]$H_2O$).**

Por lo que se puede establecer que para el caso de la hidrotalcita Mg-Al, SBA-15 y la montmorillonita-K10

### 2.3.2.4 Compósitos SBA-15/arcillas

En la **Figura 2.8** se muestran los espectros de FTIR de los compósitos de SBA-15/arcillas no calcinados. En estos espectros se puede apreciar a una vibración a 1050-1090 $cm^{-1}$, relacionados con los enlaces O-Si-O y/o Si-O (Zhang *et al*., 2011), mientras que la vibración a 800-820 $cm^{-1}$ hace referencia al estiramiento Si-O-Si y las vibraciones a 1750 $cm^{-1}$ corresponden al estiramiento de los $CO_3^{2-}$, que puede atribuirse a los carbonatos presentes en el agua de lavado. Las vibraciones a 820-850 $cm^{-1}$ son atribuyen a la presencia de cationes metálicos de la hidrotalcita, $Mg^{2+}$ y $Al^{3+}$. Asimismo, las vibraciones a 1640 $cm^{-1}$ que hacen referencia a los al estiramiento del Si-OH presente en la montmorillonita K10 y el SBA-15, se puede apreciar en el compósito de SBA-15/HT que la vibración correspondiente al $H_2O$ (3420-3440 $cm^{-1}$) de la HT se ve disminuida, esto debido al proceso de secado en la estufa, mientras que la vibración a 2330 $cm^{-1}$ correspondiente al $CO_2$ en la HT, se aprecia en ambos compósitos y esto se puede deber al $CO_2$ presente en el ambiente. La vibración correspondiente al Al-OH (3625 $cm^{-1}$) que se observa en la montmorillonita K10, ya no es tan

apreciable en el compósito con SBA-15. Por último, las vibraciones a 3350-3450 $cm^{-1}$ corresponden al estiramiento del $H_2O$. Finalmente se observa que los compósitos preparados mantienen las mismas bandas de vibración Si-O-Si y Si-O-OH del material precursor de SBA-15, así como, las vibraciones correspondientes a los cationes metálicos de la hidrotalcita.

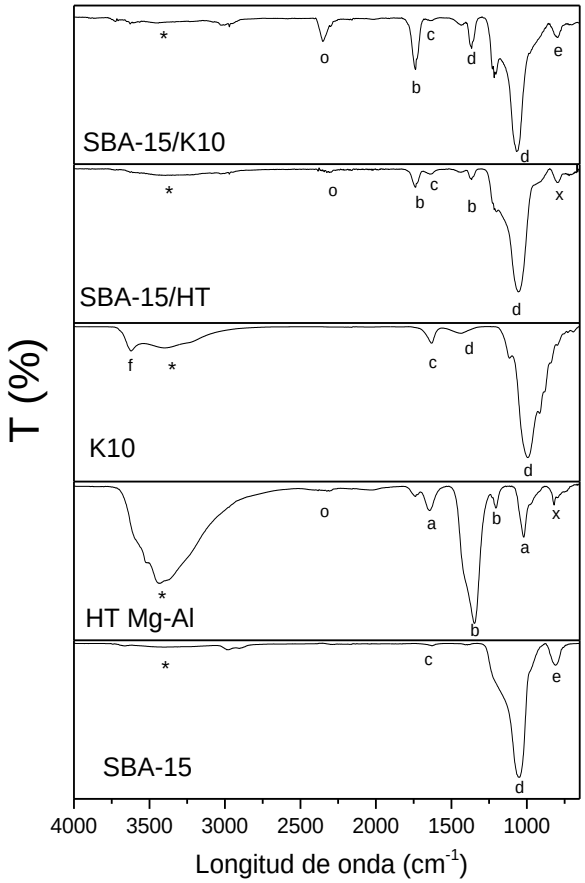


**Figura 2.8** Espectro FTIR de los compósitos SBA-15/HT y SBA-15/K10 ($^{b}NO_3^-$ **y/o** $CO_3^{2-}$, $^{c}$**Si-O-H,** $^{d}$**O-Si-O y/o Si-O y** $^{e}$**Si-O-Si,** $^{f}Al_2OH$, $^{*}H_2O^-$, $^{x}Mg^{2+}$ **y/o** $Al^{3+}$, $^{\circ}CO_2$).

## 2.3.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los materiales precursores, así como de los compósitos, se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para ello, se empleo un equipo JEOL JSM-6610LV con detector de dispersión de energía de rayos X (EDS), para lo cual los materiales se adhirieron a un portamuestra por medio de una cinta de carbono de doble cara, las mediciones que se emplearon fueron en aumentos de 1000, 1500, 5000 y 10000x.

### 2.3.3.1 Hidrotalcita Mg-Al

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de las hidrotalcitas de Mg-Al, se muestran en la **Figura 2.9**, en ellas se pueden apreciar las morfologías de los compuestos tipo hidrotalcitas sintetizados. Mostrando agrupamiento y tamaños variables de partículas que van de 10 µm a 100 µm. Observándose aglomerados desordenadas tipo hojuelas, características de las hidrotalcitas (Cocheci *et al.*, 2010).

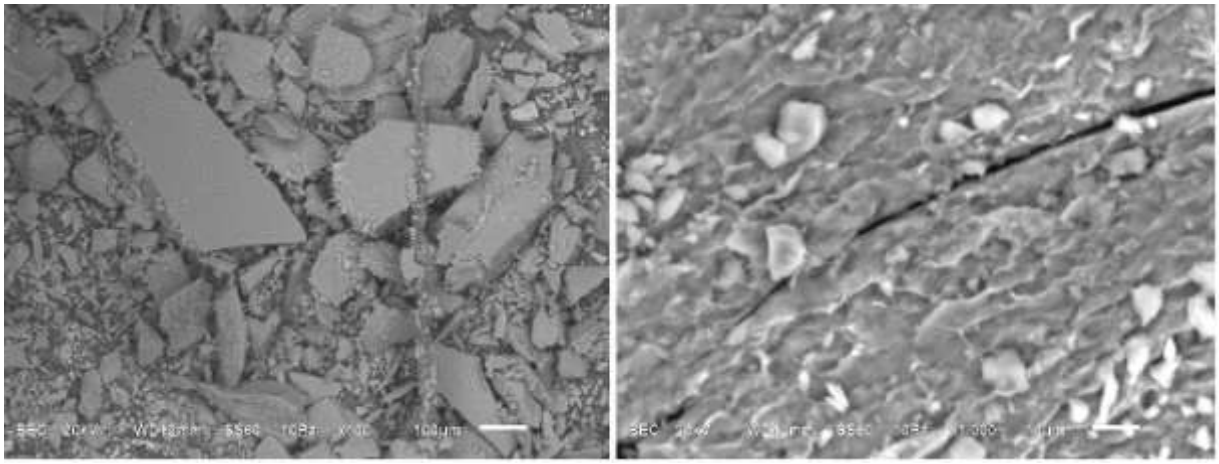

**Figura 2.9** Micrografías de la HT Mg-Al.

### 2.3.3.2 SBA-15

En la **Figura 2.10** se presentan las micrografías del SBA-15, en las cuales se puede apreciar aglomerados característicos del material mesoporoso, estás presentan superficies lisas y con morfología globular facetada, que van de 1 a 10 µm el tamaño de las partículas.

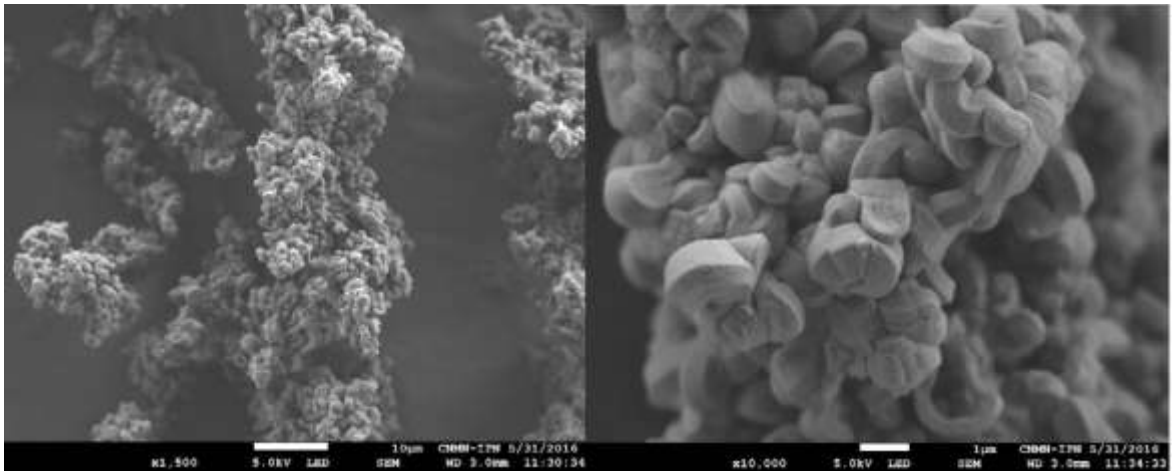

**Figura 2.10** Micrografías del SBA-15.

### 2.3.3.3 Montmorillonita K10

En la **Figura 2.11** se presentan las micrografías de la montmorillonita K10, en las cuales se puede apreciar hojuelas laminares que es características de este tipo de material, estas superficies laminares tienen un tamaño de partícula de 1 µm.

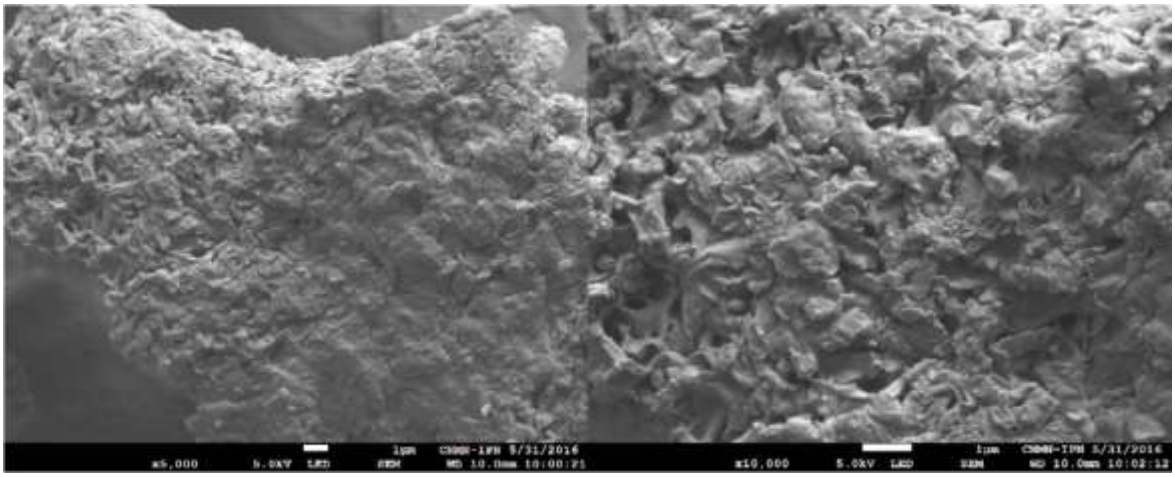

**Figura 2.11** Micrografías de la montmorillonita K10.

### 2.3.3.4 Compósitos SBA-15/arcillas

En la **Figura 2.12** se presentan las micrografías de los compósitos SBA-15/HT y SBA-15/K10, en ambos materiales se puede apreciar aglomerados característicos del material mesoporoso, que tienen un tamaño de partícula de 1 a 10 µm. Pero, en el compósito con montmorillonita se pueden apreciar hojuelas laminares características de la arcilla, lo cual se debe a que la síntesis que se utilizó para obtener el compósito fue por mezcla mecánica, es decir, se aprecia por MEB, separadamente, la morfología de ambos materiales. Mientras que el compósito con hidrotalcita no se logra apreciar la morfologíade la arcilla, lo que indica que estas partículas pequeñas podrían estar dispersas y delaminadas en la superficie y/o en el interior de los poros del SBA-15 (Zhang*, et al.*, 2011).

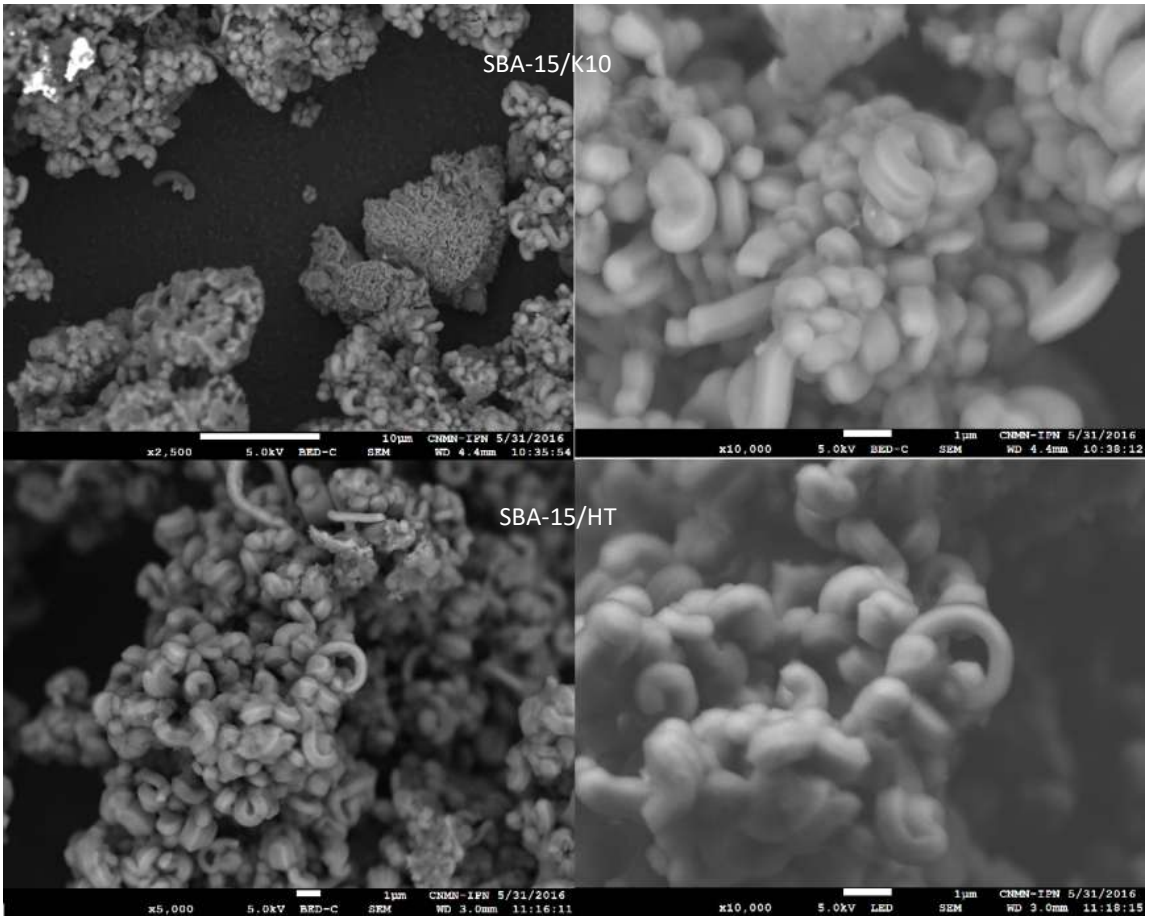


**Figura 2.12** Micrografías de los compósitos SBA-15/HT y SBA-15/K10.

### 2.3.4 Fisisorción de Nitrógeno

El análisis para la determinación del área superficial específica y distribución del tamaño de poro de los materiales, se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Para dicho análisis se pesan 0.2 g del material tipo hidrotalcita ó 0.05 g de material compósito y/o SBA-15. Se realizó un pretratamiento, para desgasificar el material, a 80 °C durante 2 h, seguido de un calentamiento a 150 °C durante 6 h. El área específica superficial se calculó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Naderi, 2015) y la distribución del diámetro de poro se determinó por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Liu *et al*., 2013) aplicando a la isoterma de desorción de $N_2$. Las áreas micro y mesoporosa y sus correspondientes volúmenes de poro se obtuvieron por el método *t*-Plot empleando la ecuación de Harkins y Jura.

### 2.3.4.1 SBA-15, hidrotalcita Mg-Al, Montmorillonita K10 y compósitos SBA-15/arcillas

Las isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ y la distribución del diámetro de poro de los materiales se muestran en la **Figura 2.13 (A)** y **(B)**, respectivamente.

Las isotermas obtenidas del SBA-15 de los dos compósitos, corresponden a una isoterma tipo IV, que se caracteriza por la presencia de una histéresis H1 a una presión relativa $P/P_0$ entre 0.5 y 0.8, este comportamiento se asocia a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos del SBA-15 con tamaños superiores a los 5 nm.

La isoterma obtenida del SBA-15, corresponde con la reportada por Zhao *et al.* (1998), asimismo la histéresis corresponde al tipo de adsorción que presentan los materiales mesoporosos con estructura hexagonal 2D (Li *et al.*, 2004). La isoterma de la hidrotalcita Mg-Al corresponde a una isoterma de tipo IV, y presenta una histéresis tipo H3 a una presión relativa $P/P_0$ entre 0.4 y 1.0, que son características de las arcillas (Prinetto *et al*., 2000). La histéresis de tipo H3, es característica de una porosidad heterogénea de orden mesoporoso (Bergadá *et al*., 2007). Mientras que la montmorillonita presenta una isoterma tipo IV con una histéresis tipo H3 a una presión relativa $P/P_0$ entre 0.4 y 1.0, característica de materiales con una porosidad tipo rendija que propician las estructuras laminares de las arcillas. La similitud en las isotermas de los compósitos con respecto a la isoterma del SBA-15, indica que la adición de las arcillas no altera la estructura mesoporosa del SBA-15, por los métodos de introducción *in situ* y mecánica.

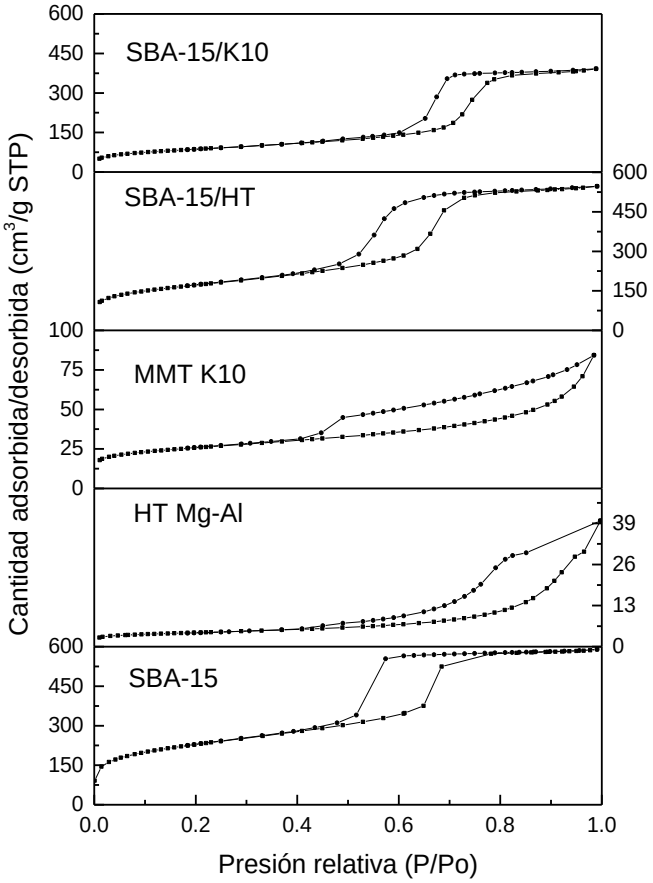


**Figura 2.13** (A) Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$

Con la distribución de poros de los materiales, **Figura 2.13B**, el SBA-15 y los compósitos presentan diámetros de poro promedios entre 6.0 nm, 6.4 y 7.6 nm, **Tabla 2-4.** Asimismo, se observa que el diámetro del poro se ve beneficiado al introducir las arcillas en el material mesoporoso, la hidrotalcita presenta diámetros de poro muy variables entre 2.6 y 44.22 nm, mientras que la montmorillonita presenta un diámetro de poro de 3.9 nm. Sin embargo el área específica de las arcillas (16 $m^2/g$ y 92 $m^2/g$, respectivamente) es más pequeña que la presentada por el SBA-15 (787$m^2/g$) y por los compósitos (601 $m^2/g$ y 301 $m^2/g$, respectivamente). En efecto, el área superficial específica disminuye un 24 % en el compósito con HT, esto se puede deberse al método de introducción (*in situ*) de la hidrotalcita lo cual provoca la obstrucción de los poros y la poca adsorción del $N_2$ en el análisis. Mientras que con la introducción mecánica de la montmorillonita un 62 %, lo que posiblemente haga que

el material se vuelva poco poroso y no permita la libre adsorción del $N_2$, estos resultados son respecto a la presentada por el SBA-15. El volumen total de poro del SBA-15 es mayor al volumen que presentan los compósitos (10 % y 36 %, respectivamente), con este resultado se puede confirmar el decrecimiento de las áreas BET en el análisis.

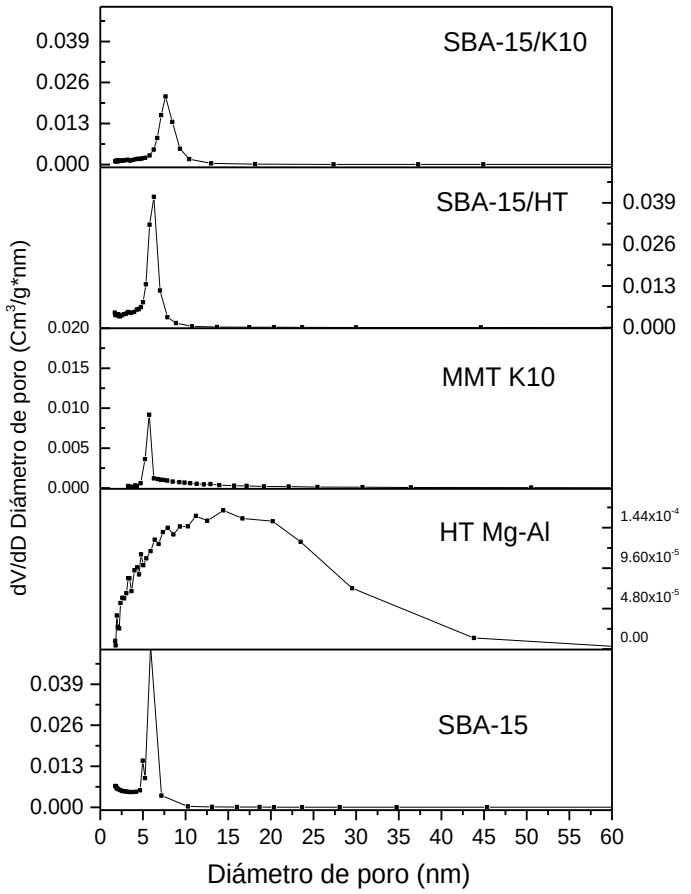


**Figura 2.13** (B) Diámetro de poro.

En la **Tabla 2-4** se muestran todos los resultados de las características texturales de los diferentes materiales empleados en este estudio.

**Tabla 2-5** Características texturales de los compósitos y sus precursores.

| Características | Unidades | SBA-15 | HT Mg-Al | MMT K10 | SBA-15/HT | SBA-15/K10 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_{BET}$ | $m^2/g$ | 787 | 16 | 91 | 601 | 301 |
| $A_{mic}$ | | 199 | 4 | 33 | 81 | 34 |
| $A_{meso}$ | | 563 | - | - | 480 | 222 |
| $A_{ext}$ | | 25 | 12 | 58 | 40 | 45 |
| Vtot | $cm^3/g$ | 0.96 | 0.06 | 0.13 | 0.87 | 0.62 |
| $V_{mic}$ | | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.02 |
| $V_{meso}$ | | 0.87 | 0.05 | 0.12 | 0.83 | 0.60 |
| $Ø_{por}$ | nm | 5.00 | 10 | 6.00 | 6.20 | 5.40 |
| $d_{100}$ | | 8.65 | - | - | 9.1 | 8.74 |
| EM | | 4.98 | - | - | 4.30 | 4.70 |

$S_{BET}$ = Área superficial específica = $A_{mic}$ + $A_{meso}$ + $A_{ext}$, $A_{mic}$ = Área microporosa, $A_{meso}$ = Área mesoporosa$A_{ext}$ = Área externa, $V_{tot}$ = Volumen total, $Ø_{por}$= Diámetro promedio de poro, EM =Espesor de muro = $[(2d_{100}/(3^{0.5}))- Ø_{por}]$.

Los materiales sintetizados y caracterizados que cumplieron con las propiedades necesarias para lograr el objetivo principal del presente trabajo serán evaluados en solución acuosa de paraquat para conocer el porcentaje de secuestramiento.

# CAPÍTULO 3

# ESTUDIO DE LOS MATERIALES COMO SECUESTRADORES DE PARAQUAT

## 3.1 Introducción

En este capítulo se describe la evaluación del secuestramiento de paraquat en fase acuosa en los materiales, dicha evaluación se realizó en los **Laboratorios de Edafología Experimental y de Cromatografía del Instituto de Geología de la UNAM**. Para ello se preparó una solución a 50 ppm de paraquat (marca Aldrich, grado analítico) a partir de una solución conocida de paraquat. Con esta solución se prepararon estándares (0.24, 0.4, 1.2, 5.6 y 10 ppm) y se cuantificaron para construir una curva de calibración con ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis (Evolution 201, Marca ThermoScientific). La adsorción de paraquat se llevó a cabo en los materiales en un sistema Bach en una relación 2:1, esto quiere decir que por cada 20 mg de sólido se utilizó 10 mL de solución de herbicida, mediante un equipo de agitación orbital (SHAKER SK-71, marca Lab. Companion), **Figura 3.1**. Finalmente el secuestramiento se cuantificó mediante un proceso de derivatización con ditionito de sodio (marca J.T. Baker) en un equipo de espectrofotometría UV-Vis.

**Figura 3.1** Agitador orbital SHAKER SK-71.

A continuación se describen más los procedimientos para la cuantificación de secuestramiento del paraquat.

## 3.2 Solución patrón de paraquat

Se preparó una solución patrón de paraquat (marca Aldrich, grado analítico) a 50 ppm a partir de una solución madre de 2056 ppm, para lo cual se utilizó cloruro de amonio ($NH_4Cl$, marca J.T. Baker, pureza del 99%) al 2.5% en peso como disolvente.

## 3.3 Curva de calibración

La curva de calibración se realizó a partir de cinco soluciones estándares de paraquat, como se muestra en la **Tabla 3.1**, que se obtuvieron de la solución patrón de 50 ppm, cuyas concentraciones se determinaron con la Ecuación 3-1, para un rango de 0.24 a 10 ppm.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \qquad [3\text{-}1]$$

Donde,

C: es la concentración (ppm)

V= es el volumen (mL)

**Tabla 3.1** Diluciones para preparar los estándares para la curva de calibración de paraquat

| Volumen utilizado (mL) | Concentración obtenida (ppm) |
|---|---|
| 0.048 | 0.24 |
| 0.08 | 0.4 |
| 0.24 | 1.2 |
| 1.12 | 5.6 |
| 2.0 | 10 |

Los estándares se prepararon en matraces volumétricos de 10 mL, en ellos se vierte el volumen necesario de la solución patrón, **Tabla 3.1**, y posteriormente se aforó a 10 mL con agua destilada. Se procedió a preparar una solución de ditionito de sodio ($Na_2S_2O_4$, marca Aldrich, pureza >80%) al 0.8% en peso, diluida en una solución de NaOH (0.1 M, marca J.T. Baker, pureza de 98%), la cual es usada como derivatizante de color. Para ello, se tomaron 8

mL de los estándares y se agregó 2 mL de la solución de ditionito de sodio y finalmente se procedió a leer la absorbancia a una longitud de onda (λ) de 394 nm en un equipo espectrofotómetro UV-Vis, Evolution 201 marca ThermoScientific, **Figura 3.2**.

**Figura 3.2** Espectrofotómetro UV-Vis Evolution 201.

Los datos obtenidos del espectrofotómetro UV-Vis, **Figura 3.3**, se ajustaron mediante el método de regresión lineal, con el cual se obtiene el coeficiente de correlación de Pearson igual a 0.9997. Se puede apreciar una linealidad de la absorbancia con respecto a la concentración, lo que significa que los estándares fueron preparados de manera correcta. La curva de calibración obtenida permite evaluar la cantidad de material retenido por adsorción en los materiales sintetizados.

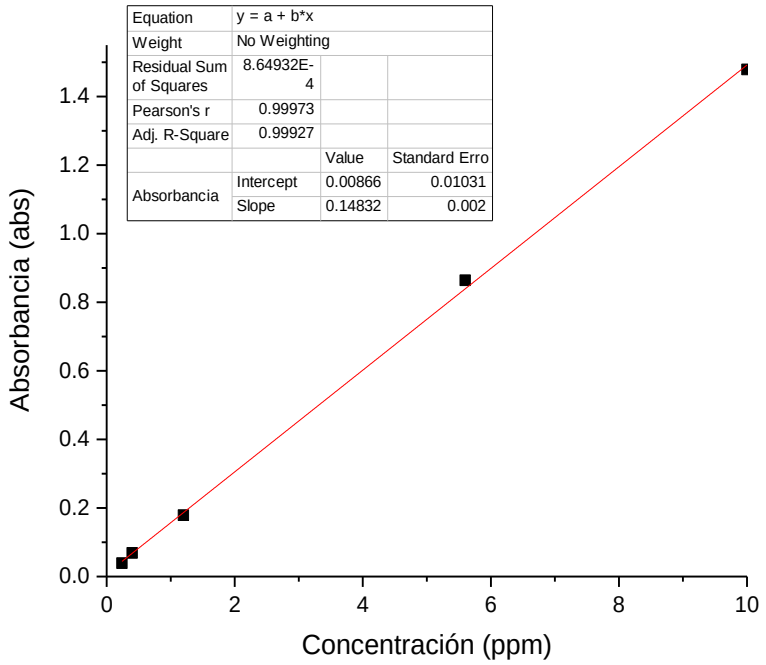


**Figura 3.3** Curva de calibración a concentraciones de 0.24-10 ppm

Una vez obtenida la calibración del equipo se procedió a realizar el estudio de los materiales con la solución de paraquat a 50 ppm.

## 3.4 Estudio del secuestramiento de paraquat en materiales

El estudio del secuestramiento del paraquat en los materiales se realizó en un sistema Bach a través de tubos falcón de 15 mL etiquetados con el nombre del material y el tiempo de contacto. Se pesaron 20 mg de cada material en cada uno de los tubos. Los materiales evaluados en el proceso de adsorción de paraquat fueron: SBA-15, HT Mg-Al, K10, SBA-15/HT Mg-Al y SBA-15/K10. A cada tubo se le agregó 10 mL de la solución de paraquat de 50 ppm. Los frascos se agitaron con ayuda de un orbital (SHAKER SK-71, marca Lab. Companion) a 120 rpm de tal manera que el contacto entre el material y la solución sea mayor y eficiente durante el análisis. Durante el proceso se midieron tiempos de contacto (1, 5, 10, 15, 30 y 60 min). Los tiempos fueron cortos debido a que se toma de referencia el tiempo de sorción de paraquat en la montmorillonita (Rytwo *et al.*, 1996). En efecto, después de 60 min en agitación no existe mayor retención de paraquat en la arcilla. Al termino de cada tiempo de

contacto, se separó la solución del sólido mediante una jeringa de 5 mL acoplada a un filtro acrodisco (NY de 0.45 µm) para eliminar los sólidos que pudieran estar presentes, las muestras se pusieron en refrigeración para posteriormente ser analizadas en el espectrofotómetro UV-Vis.

Una vez obtenidos los sobrenadantes de todos los sistemas de adsorción de cada uno de los materiales, se procedió a realizar la medición mediante espectrofotometría UV-Vis. Se tomaron alícuotas de 0.8 mL para los materiales SBA-15, SBA-15/K10 y la HT Mg-Al, las cuales se aforaron a 5 mL con una solución de cloruro de amonio al 2.5%, 5 mL para el compósito SBA-15/HT Mg-Al y de 8 mL para la montmorillonita y se colocaron en tubos de ensayo. Posteriormente, se preparó una solución 0.8% en peso de ditionito de sodio como se menciona en la **Sección 3.3**, para derivatizar el color en las muestras. Se agregaron 2 mL de la solución de ditionito de sodio al 0.8% a cada uno de los tubos de ensayo y se procedió a leer en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 394 nm.

Las absorbancias obtenidas fueron analizadas para presentar los perfiles de adsorción mediante la ecuación de la recta obtenida de la regresión lineal en la curva de calibración.

$$y = mx + b \qquad [3\text{-}2]$$

$$y = 0.148x + 0.008 \qquad [3\text{-}3]$$

Una vez interpretados los datos, en la **Figura 3.4**, se muestran los perfiles de adsorción para el paraquat a una concentración de 50 ppm a tiempos cortos, empleando las muestras: SBA-15, HT Mg-Al, K10, SBA-15/HT Mg-Al y SBA-15/K10, el cual determina la cantidad de secuestro que presenta cada determinado material.

Al comparar los materiales precursores con los compósitos, se puede apreciar que el SBA-15 por la poca reactividad que presenta su superficie no tiene mucha retención de paraquat (≈16%), mientras que la HT Mg-Al al tener un área superficial de contacto pequeña, no secuestra de manera efectiva al herbicida (≈2%). La montmorillonita-K10 al contrario presenta mayor retención del herbicida (≈99%), esto debido al alto intercambio catiónico que

tiene en su superficie de contacto, mientras que los compósitos presentaron un comportamiento similar a la montmorillonita-K10, pero mayor a sus otros precursores (SBA-15 e HT Mg-Al), por lo que se puede decir que existe un efecto coadyuvante en la formación de los compósitos. En efecto en la adsorción a tiempos cortos, **Figura3.4**, se puede apreciar que los materiales K10 y el SBA-15/HT Mg-Al, con cerca del 99% de paraquat secuestrado, presentan un comportamiento similar y con lo cual una mayor adsorción del paraquat.

Mientras que los precursores, hidrotalcita y el SBA-15, presentaron una menor adsorción del paraquat, aproximadamente 2 y 16% respectivamente, el compósito SBA-15/K10 se puede apreciar como un material intermediario en la adsorción del paraquat (≈83%). En la **Tabla 3.2**, se muestran los tiempos máximos y el porcentaje de adsorción de cada uno de los materiales.

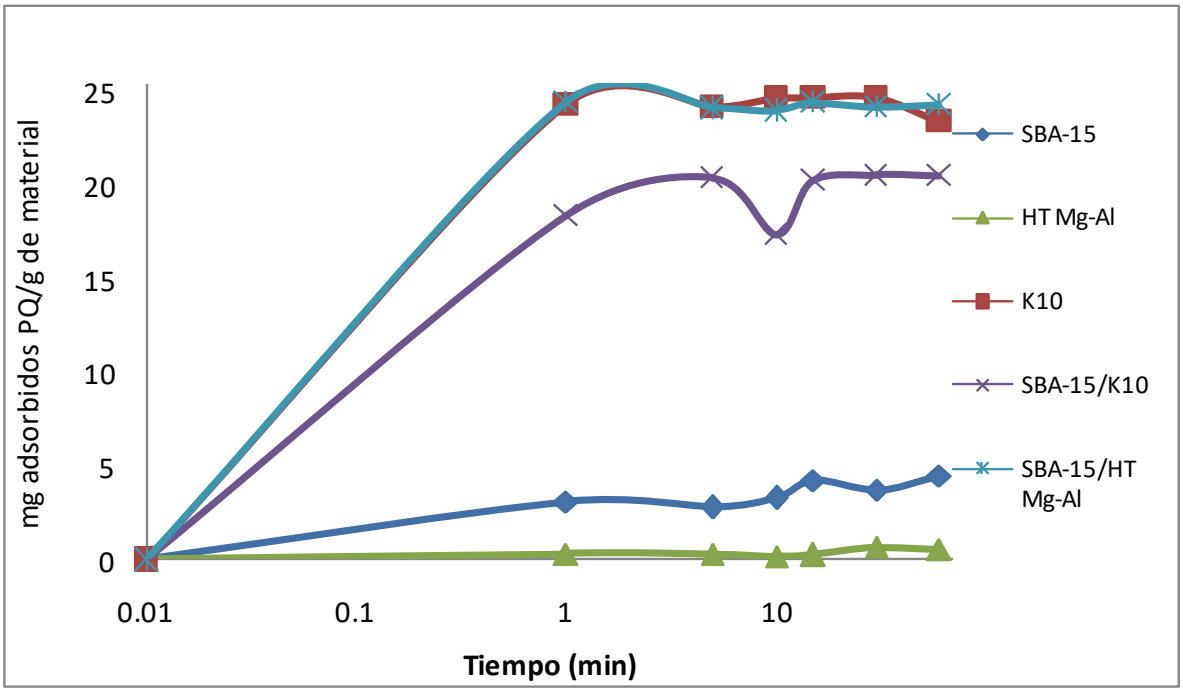


**Figura 3.4** Perfil de secuestramiento de paraquat en materiales.

**Tabla 3.2** Tiempo, concentración y porcentaje de secuestramiento de paraquat en materiales

| Material | Tiempo de contacto | mg PQ/g de material | % sorbido |
|---|---|---|---|

| | | | |
|---|---|---|---|
| **SBA-15** | 15 | 4.28 | 17.13 |
| **K10** | 15 | 24.76 | 99.97 |
| **HT Mg-Al** | 15 | 0.68 | 2.72 |
| **SBA-15/K10** | 15 | 20.61 | 82.45 |
| **SBA-15/HT Mg-Al** | 15 | 24.51 | 98.12 |

En conclusión, a tiempos cortos, todas las muestras presentan diferentes capacidades de retención del paraquat, aunque se destaca que al combinar el SBA-15 con la K10 este aumenta considerablemente el porcentaje de retención al igual que la HT Mg-Al, por lo que, los compósitos a base SBA-15/arcillas nos pueden permitir ser una matriz que retenga al herbicida en una aplicación real y nos ayude a controlar la contaminación por el mismo.

## 3.5 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

Con el fin de corroborar que efectivamente el paraquat se encuentra secuestrado en los materiales, los sólidos que fueron sometidos a un proceso de secado en un equipo Liofilizador FreeZone (-50 °C) marca Labconco, para no alterar el sistema y destruir las muestras,y posteriormente junto con el paraquat (marca Aldrich, 100% de pureza) fueron analizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer SpectrumOne FTIR serie 74070, con un accesorio de muestreo ATR por sus siglas en inglés, en un rango que comprende de los 4,000 a los 650 $cm^{-1}$. La finalidad de este análisis es comprobar la presencia del herbicida mediante las bandas de los grupos vibracionales del paraquat en cada uno de los materiales.

### 3.5.1 Paraquat

En la **Figura 3.5** se muestra el espectro FTIR del paraquat grado analítico que fue usado para realizar las soluciones que se utilizaron para el estudio del secuestramiento del herbicida en los materiales a base de SBA-15, HT Mg-Al y montmorillonita K10. En dicho espectro se aprecian las bandas de los grupos vibracionales de mayor intensidad a 851, 1640, 3012 y 3336 $cm^{-1}$ y de menor intensidad a 699, 800, 1194, 1238, 1279, 1363, 1450, 1514, 1574, 1730, 1875, 1982, 2130 y 2869 $cm^{-1}$. Estas bandas son características del paraquat grado

analítico. Las vibraciones relacionadas a estas bandas corresponden con los compuestos aromáticos C=C, alquenos y alcanos C-H (Dinis et al., 2008), así como las vibraciones del estiramiento del NH (3336 $cm^{-1}$) que también se pueden asociar al paraquat.

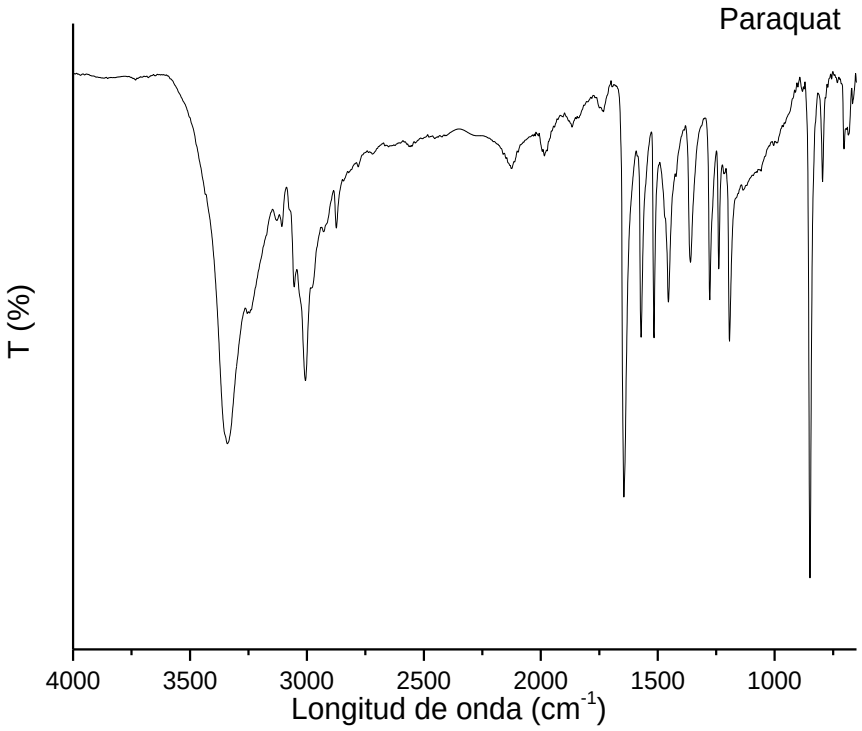


**Figura 3.5** Espectro IR del paraquat.

### 3.5.1 SBA-15, hidrotalcita Mg-Al, Montmorillonita K10 y compósitos SBA-15/arcillas

En la **Figura 3.6A y Figura 3.6B**, se muestran los espectro FTIR de los materiales sin el paraquat y después del proceso de secuestramiento del paraquat. En la **Figura 3.6A** se pueden apreciar las bandas características de cada uno de los materiales precursores como son el Si-OH y el Si-O-Si del SBA-15, asimismo de los compósitos los cuales se mencionaron en la **Sección 2.3.2.4** del presente trabajo, así también se puede apreciar que en el caso de los compósitos de SBA-15/K10 y SBA-15/HT desaparece la banda correspondiente al grupo vibracional del $CO_2$.

Mientras que en la **Figura 3.6B** se muestra el espectro FTIR de los materiales que contienen paraquat, después del proceso de secuestro del mismo. En dicho espectro se aprecian algunas bandas adicionales a las mencionadas en la **Sección 2.3.2.4**, una de ellas en el caso del SBA-15 y los compósitos se aprecia un incremento en el pico que representa la vibración a 1641-1643 $cm^{-1}$, que está asociado al enlace Si-OH, pero también al estiramiento de los compuestos aromáticos C=C. En el caso de la montmorillonita y de la HT Mg-Al se aprecia una banda a los 1740 $cm^{-1}$ que representa un estiramiento en los compuestos aromáticos C=C.

Asimismo, se puede apreciar que para el caso del SBA-15, SB-15/HT y el SBA-15/K10 un incremento en la banda a 3330-3340 $cm^{-1}$, que representan el estiramiento del NH, mientras que en la montmorillonita a esa misma banda se ve un decremento, esto podría deberse a que el paraquat se encuentre totalmente entre las laminas de la arcilla.

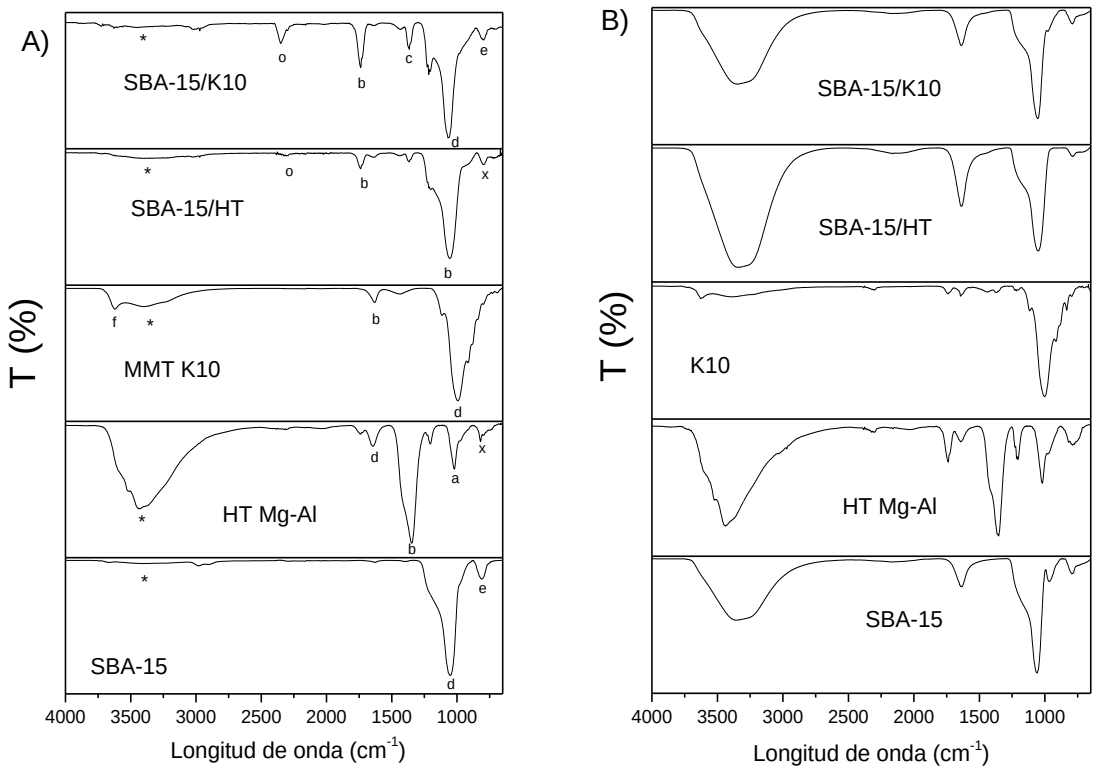


**Figura 3.6** Espectro FTIR de los materialesSBA-15, HT, K10, SBA-15/HT y SBA-15/K10: A) Sin paraquat y B) Espectro FTIR del proceso de secuestramiento de paraquat

Se puede observar que los materiales presentan vibraciones características del paraquat, por lo que con esta técnica se pudo comprobar que los materiales proporcionan el secuestramiento del herbicida.

## 3.6 Estudio de la desorción de paraquat en materiales

Para comprobar el secuestramiento del paraquat en cada uno de los materiales, los sólidos que se sometieron al proceso de adsorción, fueron estudiados por el proceso de desorción del paraquat. Para lo cual, se llevó a cabo con el empleo de dos soluciones. Una con cloruro de calcio ($CaCl_2$ 8 mM) para simular las propiedades del agua de riego en suelos agrícolas y otra con cloruro de amonio ($NH_4Cl$ al 40%).

Para determinar el tiempo de equilibrio de desorción de paraquat se pesaron 20 mg de cada uno de los precursores y de los compósitos con el paraquat previamente adsorbido y se colocaron en tubos de ensayo. Posteriormente, se adicionaron 2 mL de cloruro de calcio 8 mM. Los tubos se colocaron en un agitador orbital (SHAKER SK-71, marca Lab. Companion) y se tomaron alícuotas para ser analizadas mediante espectrofotometríaUV-Vis a 10 y 20 min. A partir de estos resultados se determinó que los ciclos de desorción en sistema Batch para llevar a cabo las extracciones serían de 20 minutos (SBA-15 e HT Mg-Al) y 30 min (K10, SBA-15/HT Mg-Al y SBA-15/K10). Es decir, se analiza la solución y se determina así la capacidad de liberación de herbicida en cada material.

### 3.6.1 Desorción de paraquat con cloruro de calcio

Al realizar la desorción de la paraquat con $CaCl_2$8 mM, **Figura 3.7** y **Figura 3.8**, se observó que los precursores y compósitos con base 25% en peso de K10 e HT Mg-Al, respectivamente, no liberan al paraquat (ca. 0%). Todos los materiales se sometieron a 10 ciclos de desorción, a sus determinados tiempos de contacto.

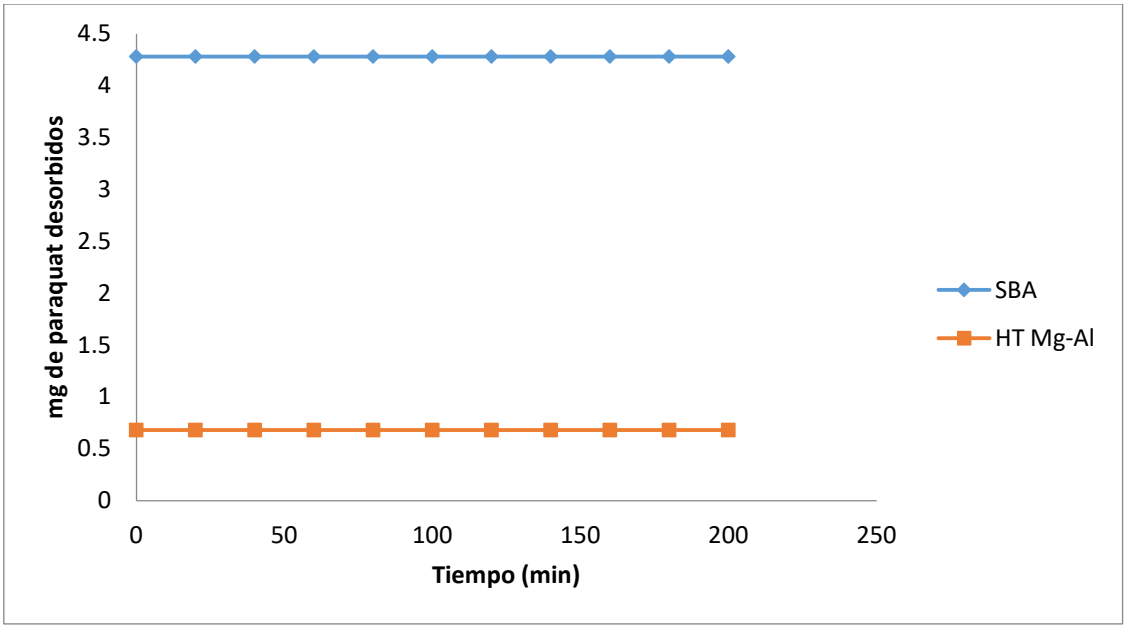


**Figura 3.7** Perfiles de desorción de paraquat con $CaCl_2$ 8mM, contenida en el SBA-15 e HT Mg-Al en ciclos de 20 $min^{-1}$.

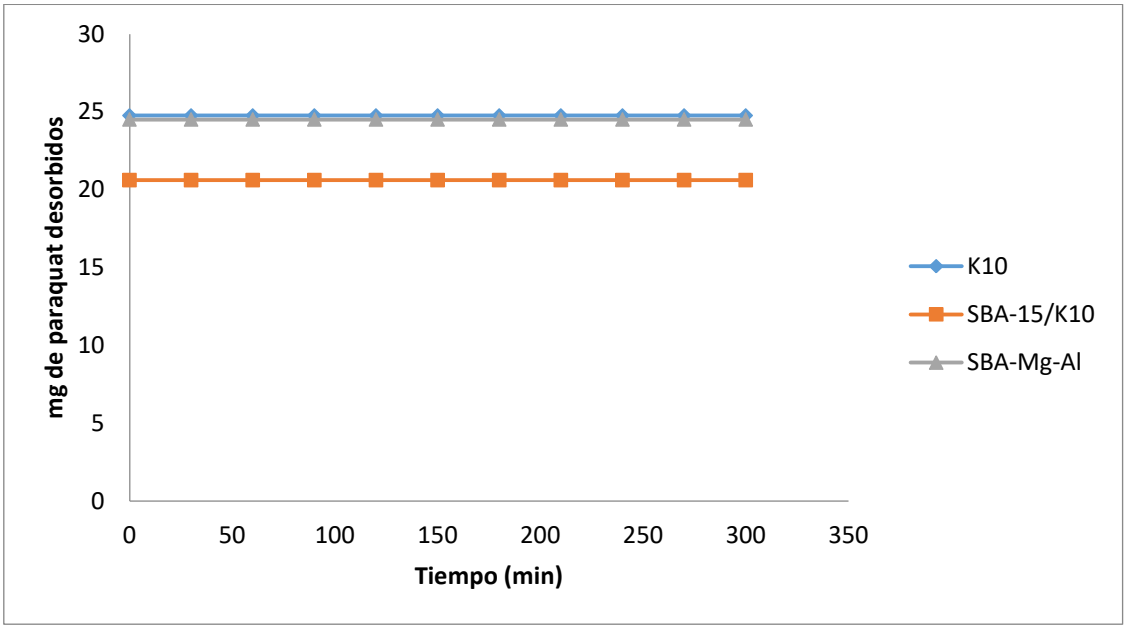


**Figura 3.8** Perfiles de desorción con cloruro de calcio de paraquat contenida en la K10 y compósitos en ciclos de 30 $min^{-1}$.

### 3.6.2 Desorción de paraquat con cloruro de amonio

Posteriormente, con respecto a los resultados obtenidos de la desorción con $CaCl_2$ 8 mM, se procedió a realizar un segundo proceso de desorción en las arcillas K10 y bentonita (Bent),

**Figura 3.9**, esto para corroborarlo que en la literatura se menciona, que el paraquat es muy afín a las arcillas, estos materiales son la misma arcilla cambiando únicamente sus características superficiales. Se utilizó una solución de $NH_4Cl$ (40%) como desorbente, el tiempo de contacto fue de 60 minutos mayor al proceso de desorción con $CaCl_2$ 8mM (20 y 30 minutos) y finalmente se realizaron 10 ciclos de desorción.

Con el $NH_4Cl$ después de varios ciclos de desorción se puede apreciar que no se libera el paraquat para ninguno de los materiales, esto se puede deber a dos cosas, que el paraquat sea muy afín a metales ($Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Si^{2+}$) y al intercambio catiónico ($Na^{+}$, $Ca^{2+}$). Con el resultado obtenido se comprobó que el paraquat es fuertemente secuestrado en la superficie del material adsorbente.

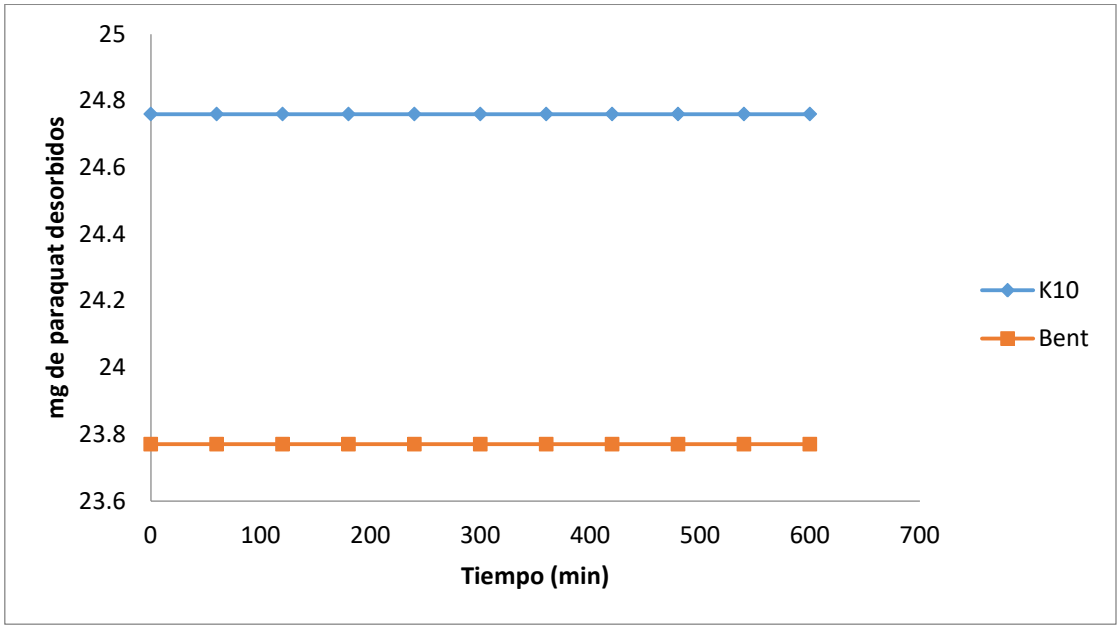


**Figura 3.9** Perfiles de desorción de paraquat con $NH_4Cl$ (40%) contenida en la montmorillonita K10 y la bentonita en ciclos de 60 $min^{-1}$.

Con base a los resultados del estudio de sorción-desorción, se demuestra que los materiales con mayor afinidad a secuestrar al paraquat son la montmorillonita y los compósitos con las arcillas, debido a que se estudio la desorción de cada uno de ellos con una solución de $CaCl_2$ 8 mM y $NH_4Cl$ al 40%, y se comprobó que la interacción entre las matrices y el herbicida es muy alta.

## Conclusiones

Se lograron sintetizar compósitos basados en SBA-15 y arcillas por el método de coprecipitación e irradiación de microondas a pH constante (pH=9) y agitación mecánica en postsíntesis del SBA-15. Los compósitos sintetizados tienen una composición nominal del 75% en peso de SBA-15 y 25% en peso de arcillas.

La caracterización mediante las técnicas propuestas corroboró que se obtuvieron los materiales que se plantearon en los objetivos del presente trabajo, proporcionando información sobre la estructura y composición de los mismos. Los difractogramas de rayos X de los compósitos muestran una gran similitud al del SBA-15, asimismo que el compósito de SBA-15/HT Mg-Al no presenta los picos característicos de la HT debido a la delaminación del compuesto tipo hidrotalcita presentando una alta dispersión en la superficie del SBA-15. Mientras que para el compósito SBA-15/K10 se aprecian los picos característicos de la K10, así como de sus impurezas (cuarzo y muscovita). En ambos difractogramas de los compósitos se aprecia un pico ancho que es característico de la sílice amorfa (entre 15 a 40 °2$\vartheta$) del SBA-15.

Los compósitos poseen las vibraciones características de sus materiales precursores que se observaron en el espectro FTIR. En ambos compósitos se observaron las vibraciones más definidas, es decir, fue posible visualizar las vibraciones de las arcillas.

En las imágenes MEB se observó que los compósitos presentaron características morfológicas similares al SBA-15. Sin embargo, en el compósito de SBA-15/HT no se observó la presencia de partículas similares a las de la hidrotalcita, esto se pudo deber a la alta dispersión de la hidrotalcita sobre el material mesoporoso. Mientras que, para el compósito de SBA-15/K10 se pudo apreciar partículas grandes similares a las de la montmorillonita, esto se pudo generar debido al tipo de síntesis que se utilizó para obtener el material.

El área superficial obtenida de los compósitos fue inferior a la del SBA-15 (24% para el compósito con HT y 62% para el compósito con montmorillonita) y mayor al de las arcillas que fue resultado de la introducción de las arcillas y que fueron depositadas dentro de los canales del SBA-15.

En el análisis del secuestramiento de paraquat en los materiales se muestra que la montmorillonita por su alto intercambio catiónico es más adecuado para retener al herbicida, mientras que la formación de compósitos ayuda a aumentar la retención del herbicida, respecto a los precursores (SBA-15 e HT Mg-Al) donde no es tan afín a ser atrapado.

## Perspectivas

Dado que en el presente trabajo sólo se analizó la sorción-desorción de un solo herbicida, todavía queda por proponer un método para la capto-liberación del mismo, mediante la introducción de un procedimiento que permita la encapsulación con alginato de calcio y la búsqueda de un solvente que extraiga mediante un sistema de bombeo en columna al paraquat.

Como perspectiva del trabajo, se pretende generar una técnica de cuantificación mediante HPLC para los procesos de sorción-desorción del herbicida, así como plantear un método de cuantificación para el herbicida glifosato a las mismas condiciones que se emplearon para el paraquat.

Asimismo, estudiar el proceso de sorción-desorción mediante columnas empacadas con suelo, y arena que permitan la movilidad del herbicida.

Todo este trabajo no sólo involucra las instalaciones y personal de la Facultad de Ingeniería Química, sino también de laboratorios como el de Nanomateriales del IPN y el de Geología de la UNAM, para poder así aportar soluciones a los problemas que se presentan en campo y los agricultores, y poder contar con mejores cultivos de los alimentos que consumimos.

## Referencias


Aguilar, G. (1985). Adsorción y Catálisis. (U. A. de Puebla, Ed.) (1st ed., pp. 9–23).

AitSidhoum, D., Socías-Viciana, M. M., Ureña-Amate, M. D., Derdour, a., González-Pradas, E., &Debbagh-Boutarbouch, N. (2013). Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite. Applied Clay Science, 83-84, 441–448. doi:10.1016/j.clay.2013.07.007

Badui, S. "Química de los Alimentos". (1993) Pearson Educación. 3ra Edición: México, D.F.

Blanco Alvárez, J., &LinarteLazcano, R. (1976). Catálisis: Fundamentos y AplicacionesIndustriales. (Trillas, Ed.) (pp. 53–54).

Barczak, M., Michalak-Zwierz, K., Gdula, K., Tyszczuk-Rotko, K., Dobrowolski, R., &Dąbrowski, A. (2015). Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. Microporous and Mesoporous Materials, 211, 162–173. doi:10.1016/j.micromeso.2015.03.010

Baumann, P. A., P. A. Dotray and E. P. Prostko. (1998). Herbicide mode of action and injury symptomology. Texas Agriculture Extension Service. The Texas A&M University System. SCS-1998-07. 10 p.

Brinker C J, Brow R K, Tallant D R y Kirkpatrick R J. (1990). Surface structure and chemistry of high surface area silica gels. J. Non-Crystal. Solid 120 (1-3):26-33.

Buhler, D.D. (1998). Tillage systems and weed population dynamics and management. pp: 223-246. *In:* J.L. Hatfield, D.D. Buhler and B.A Stewart, eds. Integrated Weed and Soil Management. Ann Arbor Press. Chelsea, MI.

Campbell, M. Farrel, S. (2004) "Bioquímica". Thomson. 4ta Edición. México, D.F.

Carneiro, R. T. A., Taketa, T. B., Gomes Neto, R. J., Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., de Moraes, M. A., … Fraceto, L. F. (2015). Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. Journal of Environmental Management, 151, 353–360. doi:10.1016/j.jenvman.2015.01.005

Carpentier, J., Lamonier, J. F., Si ert, S., Zhilinskaya, E. A., & Abouka s, A. (2002). Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene. Applied Catalysis A: General, 234(1–2), 91-101. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00201-6

Carretero M I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. Applied Clay Science 21 (3-4):155-163.

Caseley, J.C. (1996). Herbicidas. *In:* Labrada, R., J. C. Caseley y C. Parker, eds. Manejo de malezas para países en desarrollo. Estudio FAO Producción y Protección Vegetal 120. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, Italia. http://www.fao.org/docrep/T1147S/t1147s0e. htm#TopOfPage

Cassiers, K., Linssen, T., Mathieu, M., Benjelloun, M., Schrijnemakers, K., Van Der Voort, P., Cool, P., and Vansant, E. F. (2002). A detailed study of thermal, hydrothermal, and mechanical stabilities of a wide range of surfactant assembled mesoporous silicas. Chemistry of Materials 14(5):2317-2324.

Cheraghali, R., Tavakoli, H., & Sepehrian, H. (2013). Preparation, characterization and lead sorption performance of alginate-SBA-15 composite as a novel adsorbent. ScientiaIranica, 20(3), 1028–1034. doi:10.1016/j.scient.2013.05.013

Choy J-H, Choi S-J, Oh J-M y Park T. (2007). Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. AppliedClayScience 36 (1-3):122-132.

Cocheci, L., Barvinschi, P., Pode, R., E., P.,& E.M., S. (2010). Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption de wastewater. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara, 55*(1), 40-45.

Dinis-Oliveira, R. J., de Pinho, P. G., Ferreira, A. C. S., Silva, A. M., Afonso, C., de Lourdes Bastos, M., ... & Carvalho, F. (2008). Reactivity of paraquat with sodium salicylate: formation of stable complexes. *Toxicology*, *249*(2), 130-139.

dos Reis, M. J., Silvério, F., Tronto, J., & Valim, J. B. (2004). Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO3 layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65*(2–3), 487-492. DOI:10.1016/j.jpcs.2003.09.020

Economics, F., & Żak, A. (2016). Plant Protection Products Versus Changes in The Natural Environmet and Their Impact on the Human Health. *Plant Protection Products Versus Changes in Yhe Natural Environmet and Their Impact on the Human Health (April 14, 2016). Problems of Agricultural Economics*.

Fetter, G., Rivera, J. A., & Bosch, P. (2006). Microwave power effect on hydrotalcite synthesis. *Microporous and mesoporous materials*, *89*(1), 306-314.

Garcia, E., Suárez, M., Curso de ingeniería de Minas y Petróleo. Las arcillas: propiedades y uso. www.uclm.es/users/higueras/yymm/**arcillas**.htm, consultado 24 octubre de 2014.

Gibson, R. F. (2016). *Principles of composite material mechanics*. CRC press.

Gunsolus, J. L. and W. S. Curran. (1996). Herbicide mode of action and injury symptoms. North Central Extension Publication 377. 14 p.

Guzmán-Vargas, A., Santos-Gutiérrez, T., Lima, E., Flores-moreno, J. L., Oliver-Tolentino, M. A., &Martínez-Ortíz, M. D. J. (2015). Efficient KF loaded on MgCaAlhydrotalcite-like compounds in the transesterification of Jatrophacurcas oil, 643. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.029

Grillo, R., Clemente, Z., Oliveira, J. L. De, Campos, E. V. R., Chalupe, V. C., Jonsson, C. M., Fraceto, L. F. (2015). Chitosan nanoparticles loaded the herbicide paraquat: The influence of the aquatic humic substances on the colloidal stability and toxicity. Journal of Hazardous Materials, 286, 562–572. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.021

Grillo, R., Pereira, A. E. S., Nishisaka, C. S., de Lima, R., Oehlke, K., Greiner, R., &Fraceto, L. F. (2014). Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: An environmentally safer alternative for weed control. Journal of Hazardous Materials, 278, 163–171. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.05.079

Hartzler, R. G., & Hanna, H. M. (2016). Selecting Nozzles for Postemergence Herbicides.

Hernández-Antonio, A., & Hansen, A. M. (2011). Uso de plaguicidas en dos zonas agrícolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos. *Revista internacional de contaminación ambiental*, *27*(2), 115-127.

Hurtado, M., Hernandez, M., Dupeyron, D., Rieumont, J., Rodriguez, C., Cuesta, E., &Sardiña, C. (2007). Síntesis y comportamiento de un material polimérico aplicado como recubrimiento en un fertilizante de liberación controlada. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, *8*(4), 275–286.

Inagaki S, Fukushima Y y Kuroda K. 1993. *Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate*. Chemical Comunications (8) p. 680-682.

Jones, Robert M. (1999). Mechanics of composite materials. Materials Science & Engineering Series. Second Edition: 2-6p.

Kresge, C. T. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquidcrystal template mechanism. Letters to Nature 359, 710-712.

Legrouri, A., Lakraimi, M., Barroug, A., De Roy, A., & Besse, J. P. (2005). Removal of the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc–aluminium–chloride layered double hydroxides. *Water research*, *39*(15), 3441-3448.

Li, D., Koike, M., Chen, J., & Nakagawa, Y. (2014). Science Direct Preparation of Ni e Cu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomasstar. *International Journal of HydrogenEnergy*, *39*(21), 10959–10970. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.062

Li, Y., Zhang, W., Zhang, L., Yang, Q., Wei, Z., Feng, Z., & Li, C. (2004). Direct synthesis of Al−SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach. *The Journal of Physical Chemistry B, 108*(28), 9739-9744. DOI: 10.1021/jp049824j

Li, F., y Duan, X. (2006). "Layered Double Hydroxides: Applications of Layered Double Hydroxides". *Struct. Bond*, 193.

Li L, Liu L, Ge Y, Xu R, Rocha J y Klinowski J. (1993). Structural studies of pillared saponite. Journal of Physical Chemistry 40:10389–10393.

Lima, E. (2004). "Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria". *Materiales Avanzados,* vol. 2: 31.

López-Vizcaíno, R., Risco, C., Isidro, J., Rodrigo, S., Saez, C., Cañizares, P. & Rodrigo, M. A. (2016). Scale-up of the electrokinetic fence technology for the removal of pesticides. Part II: Does size matter for removal of herbicides?. *Chemosphere*, *166*, 549-555.

M. Naderi. Chapter Fourteen – Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET), *Prog. Filtr. Sep*., (2015) 585.

Ma, Y., Wang, Q., Zheng, L., Gao, Z., Wang, Q., & Ma, Y. (2016). Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. *Energy*, *107*, 523-531.

Martín-Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones.

Mason, Timothy J. (1997). Ultrasound in synthetic organic chemistry. Chemical Society Reviews, Vol 26: 443-451.

Michalik, A., Serwicka, E. M., Bahranowski, ., Gaweł, A., Tokarz, M., & Nilsson, J. (2008). Mg,Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes. *Applied Clay Science, 39*(1–2), 86-97. DOI: 10.1016/j.clay.2007.04.012

Mohd Ibrahim, K. R., Eghbali Babadi, F., & Yunus, R. (2014). Comparative performance of different urea coating materials for slow release. Particuology, 17, 165–172. doi:10.1016/j.partic.2014.03.009

Nunes, A. Luis, & Vidal, R. Antonio. (2016). Leaching of the S-metolachlor herbicide associated with paraquat or glyphosate in a no-tillage system. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, *46*(3).

Pabón, G. E., Borja, O. S. M., Ordóñez, L. J., & Ramírez, V. A., (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA*, 19(1), 123-132.

Pachapur, V. L., Larios, A. D., Cledón, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2016). Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils. *Science of The Total Environment*, *563*, 933-943.

Paredes, S. P., Valenzuela, M. A., Fetter, G., & Flores, S. O. (2011). TiO2/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72(8), 914–919. doi:10.1016/j.jpcs.2011.03.017

Pérez, E., Ayele, L., Getachew, G., Fetter, G., Bosch, P., Mayoral, A., &Díaz, I. (2015). Removal of chromium (VI) using nano-hydrotalcite/SiO2 composite. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(3), 1555–1561. doi:10.1016/j.jece.2015.05.009

Peterson, D. E., C. R. Thompson, D. L. Regehr and K. Al-Khatib. (2001). Herbicide mode of action. Kansas State University. C-715. 24 p.

Phuong, N. T. K., Beak, M. W., Huy, B. T., & Lee, Y. I. (2016). Adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides. *Chemosphere*, *146*, 51-59.

Prado, B., Mora L., Millán, L. y Sampieri, A., (2011). Síntesis de captadores y liberadores de fertilizantes a partir de nanomateriales arcillosos. Mundo Nano. Vol. 4, No. 1. Pág. 74-84.

Retzinger, E. J. and C. Mallory-Smith. (1997). Classification of herbicides by site of action for weed resístanse management strategies. Weed Technology 11:384-393.

Riley, P., Cotter, J., Contiero, M., Watts, M. (2011). Tolerancia a herbicidas y cultivostransgénicos. Greenpeace International, Greenpeace Research Laboratories y GM Freeze. 2-20 pp.

Ross, M. A. and C. A. Lembi. (1985). Applied Weed Science. Burgess Publishing Co. Minneapolis, MN. 340p.

Sampieri, A., Fetter, G., Pfeiffer, H., & Bosch, P. (2007). Carbonate phobic (Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds. *Solid State Sciences, 9*(5), 394-403. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.014

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2001). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 10th Edition. Office of Solid Waste and Emergency Response. http://www.epa.gov/TIO.

Vaccari A. 1999. Clays and Catalysis: A Promising Future. Applied Clay Science 14:161-198.

Velasco Rodríguez, E. (2010). **"**síntesis de SBA-15 como soportes de catalizadores de oro sba-15 funcionalizado con especies de titanio Para la oxidación de co". BUAP. Pág. 16-19.

Vinhal, J. O., Lima, C. F., & Cassella, R. J. (2016). Sorption of the herbicides diquat and difenzoquat from aqueous medium by polymeric resins in the presence of sodium dodecylsulfate: Kinetic and mechanistic study. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, *51*(7), 482-489.

Wang, X., Lü, S., Gao, C., Xu, X., Zhang, X., Bai, X., Wu, L. (2014). Highlyefficientadsorption of ammoniumontopalygorskitenanocomposite and evaluation of itsrecovery as a multifunctionalslow-releasefertilizer. ChemicalEngineeringJournal, 252, 404–414. doi:10.1016/j.cej.2014.04.097.

Wang, T., Ren, J., Qu, G., Liang, D., & Hu, S. (2016). Glyphosate contaminated soil remediation by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma and its residual toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, *320*, 539-546.

X. J. Liu, Y. F. Shi, M. A. Kalbassi, R. Underwood, Y. S. Liu, Sep. *Purification Tech*. 116 (2013) 95.

Wagner, V., Antunes, P. M., Irvine, M., & Nelson, C. R. (2016). Herbicide usage for invasive non-native plant management in wildland areas of North America. Journal of Applied Ecology.

Yuan, G. (2014). Anorganoclay formula fortheslowrelease of soluble compounds. AppliedClayScience, 100, 84–87. doi:10.1016/j.clay.2014.04.005.

Zhao D, Peidong Y, Qisheng H, Bradley F C y Galen D S. (1998). Topological construction of mesoporous materials. Current Opinion in Solid State and Materials Science 3 (1):111-121.

Zhang, F.-A., Song, C., & Yu, C.-L. (2011). Effects of preparation methods on the property of PMMA/SBA-15 mesoporous silica composites. *J Polym Res, 18*(6), 1757-1764. DOI: 10.1007/s10965-011-9582-x.

Zhou, W. Y., Tian, P., Sun, F. A., He, M. Y., & Chen, Q. (2016). Highly efficient transformation of alcohol to carbonyl compounds under a hybrid bifunctional catalyst originated from metalloporphyrins and hydrotalcite. *Journal of Catalysis*, *335*, 105-116.

# ANEXOS

## A. Propiedades físicas del contaminante

### A.1 Paraquat

| Paraquat | No. CAS : 75365-73-0 |
|---|---|
| Paraquat dichloride hydrate | |
| Sinónimos : 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride<br>Gramoxone<br>Methyl viologen dichloride<br>Paraquat dichloride<br>Formula : $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$ xH2O<br>Peso molecular : 257.16 g/mol | |

| **Propiedades físicas** | **Clasificación Toxicológica:** |
|---|---|
| **Aspecto físico**<br>Color: Verde<br>Olor: Olor similar a la piridina<br>**Presión de vapor:** 2,3 x 10-13 Pa (25ºC) (TGAI)<br>**Punto de fusión:** El punto de fusión> 360ºC (TGAI)<br>**Punto de ebullición:** La sal se descompone a altas temperaturas<br>**Solubilidad en agua a VEINTE POR CIENTO (20º).** | PARAQUAT ha sido categorizado como producto CLASE II por OMS.<br><br>**Clasificación HMIS/NFPA**<br>Peligro para la salud: 4<br>Peligro Crónico para la Salud:<br>Inflamabilidad: 0<br>Peligro Físico 0 |

## B. Patrones de referencia

### B.1 Hidrotalcita carbonatada

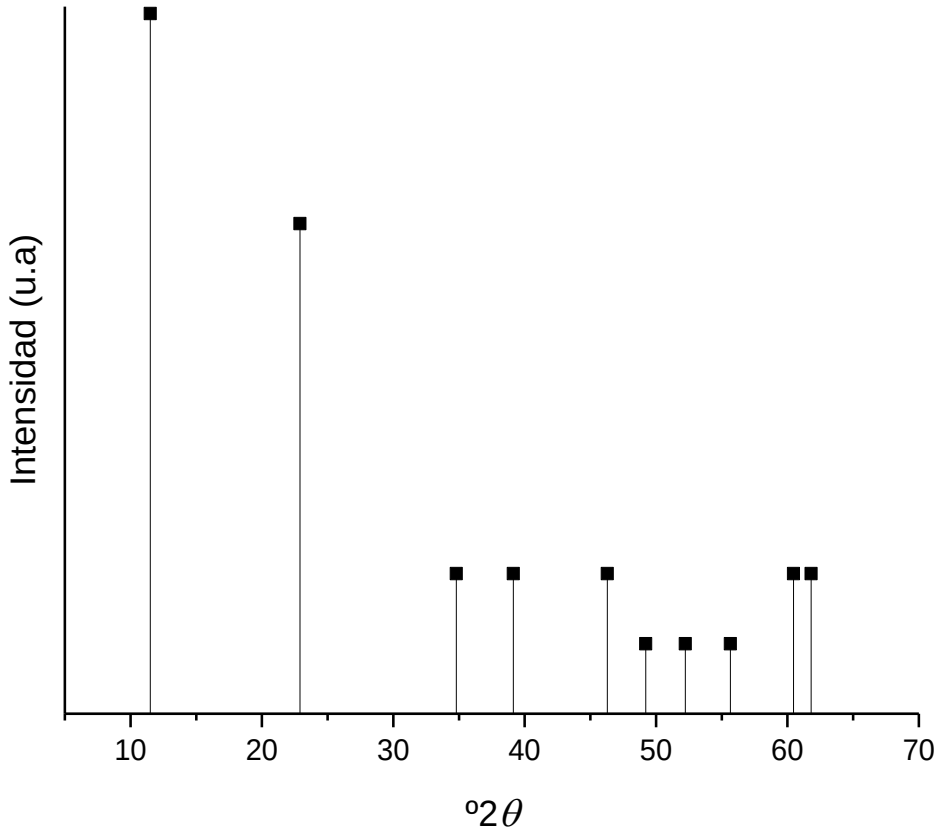


**Figura B.1 Patrón de referencia 00-014-0191 correspondiente a la hidrotalcita carbonatada ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}•4H2O$).**

**B.2 Gibsita**

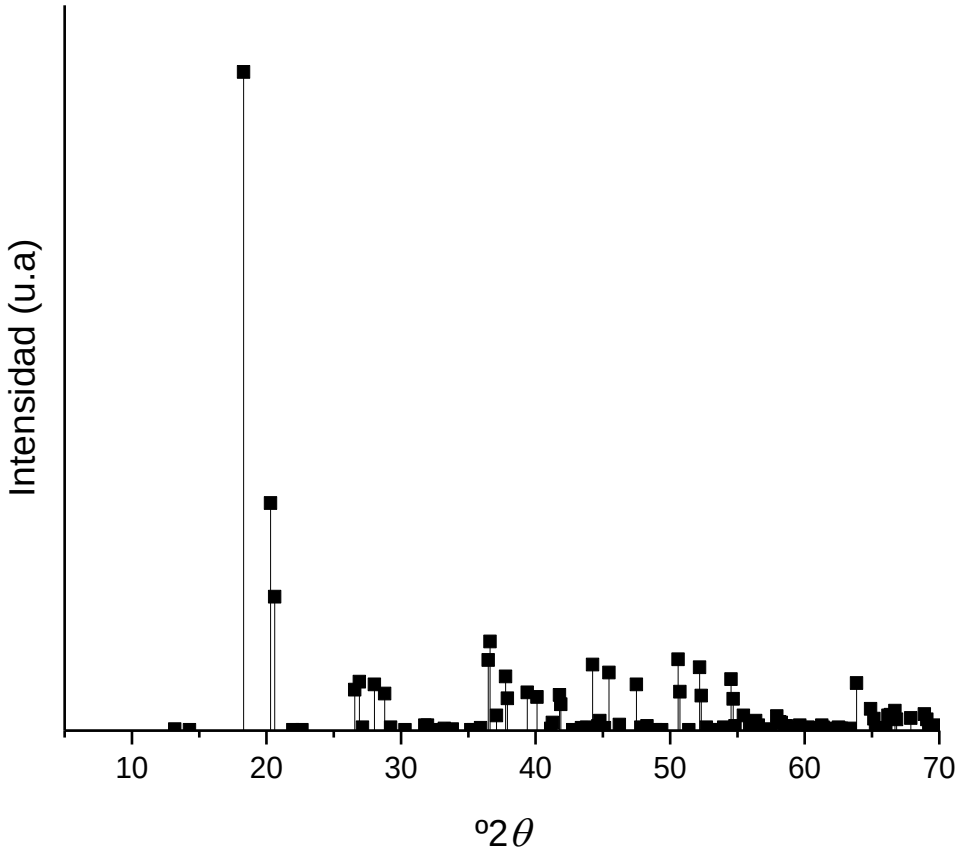


**Figura B.2 Patrón de referencia 01-076-1762 correspondiente a la gibsita ($Al(OH)_3$).**

**B.3 Montmorillonita**

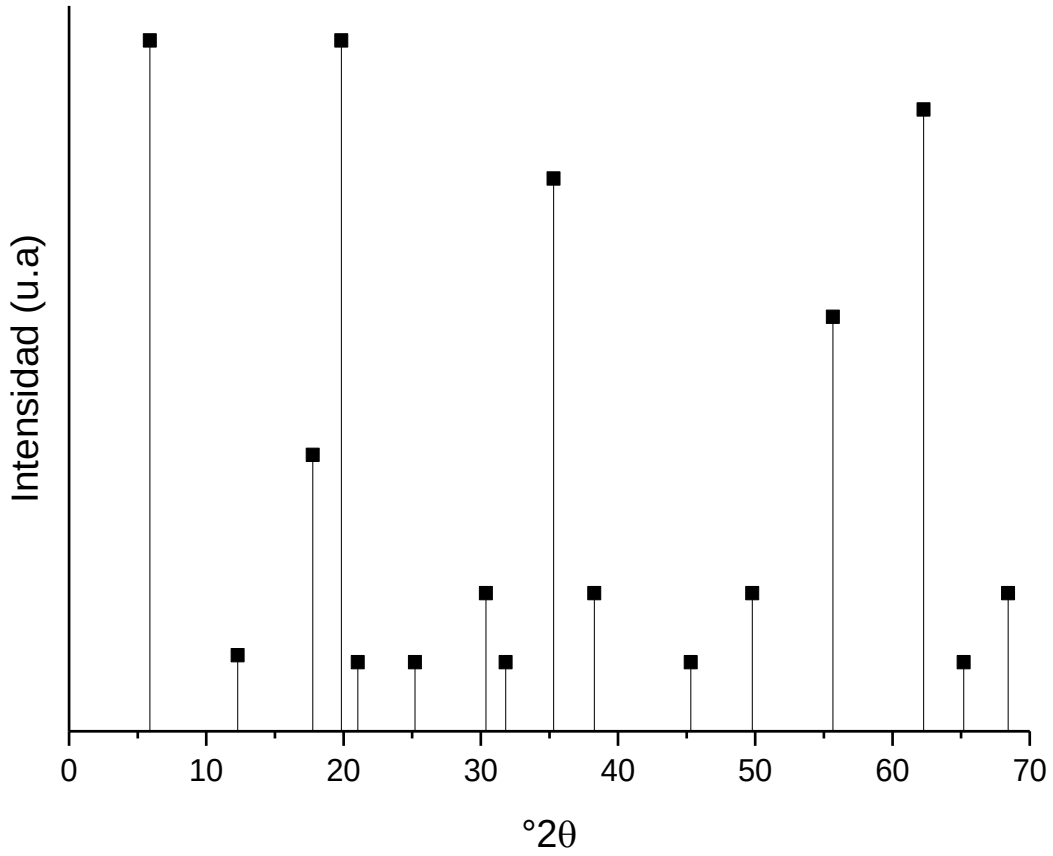


**Figura B.3 Patrón de referencia 00-003-0014 correspondiente a la montmorillonita ($MgOAl_2O_35SiO_2xH_2O$).**

**B.4 Muscovita**

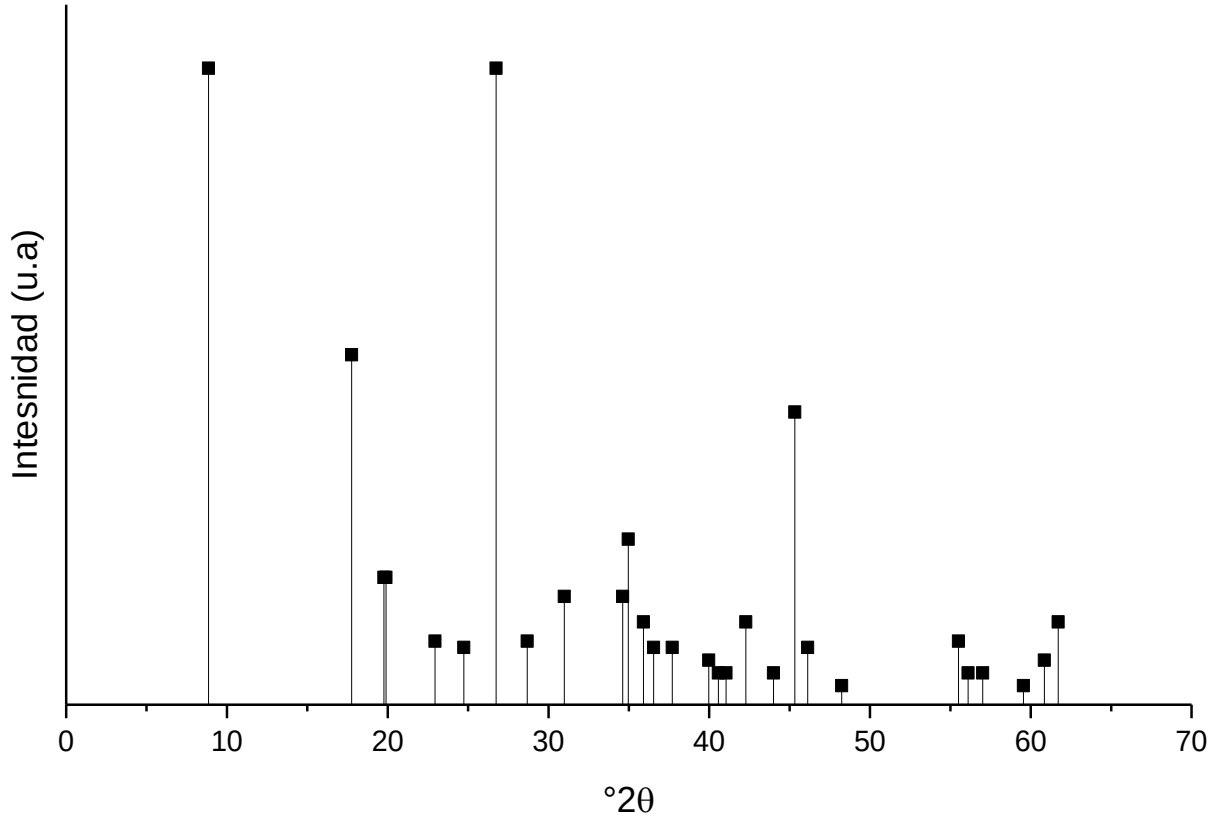


**Figura B.5 Patrón de referencia 00-007-0042 correspondiente a la Muscovita (K, Na)(Al, Mg, Fe )$_2$(Si$_3$Al)O$_{10}$(OH)$_2$).**

**B.5 Cuarzo**

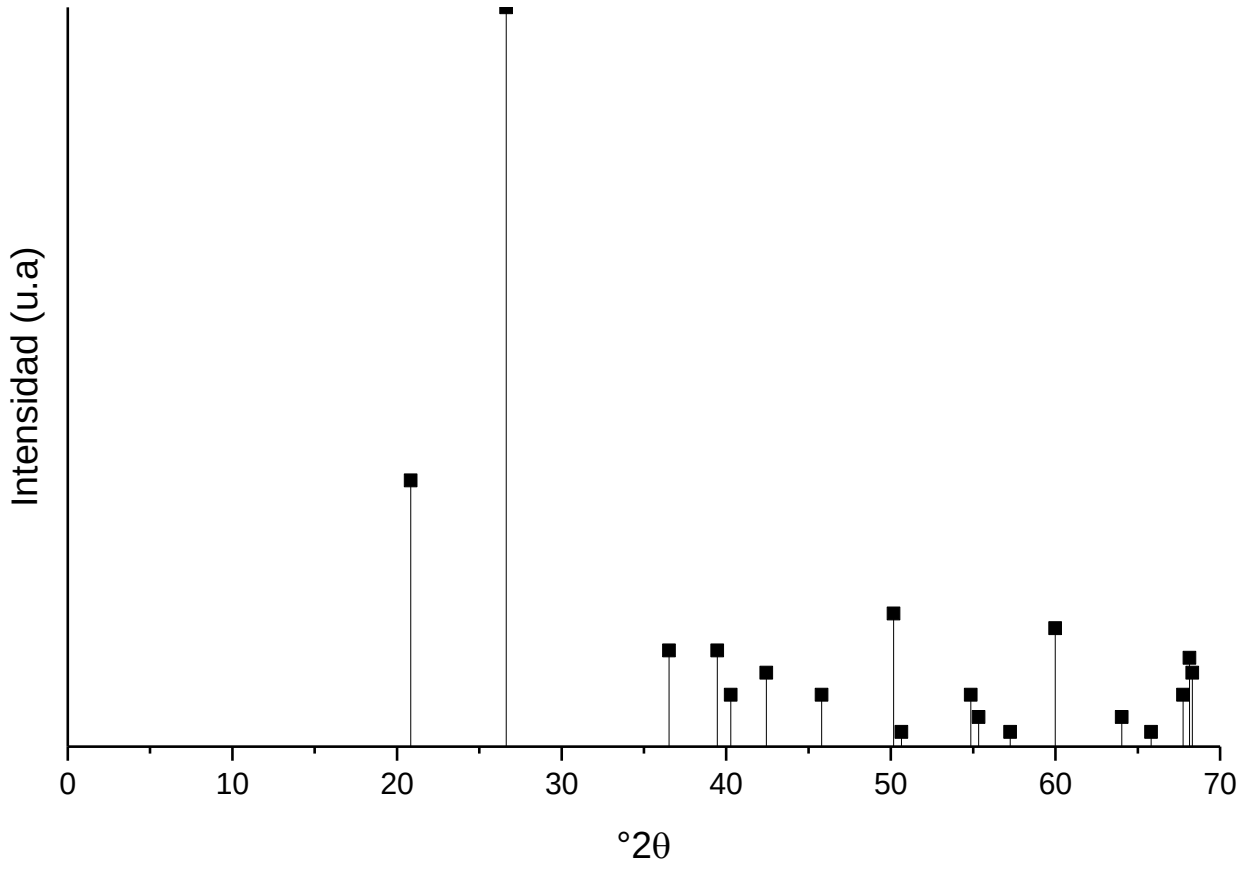


**Figura B.4 Patrón de referencia 00-005-0490 correspondiente a la cuarzo ($SiO_2$).**