



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DEL PROCESO DE SORCIÓN DE  
METAMIDOFOS EN MEDIO ACUOSO CON UNA ZEOLITA  
NATURAL MODIFICADA CON  
HEXADECILTRIMETILAMONIO (HDTMA) Y  
DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS  
TERMODINÁMICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA**

**M. EN C. Q. SONIA ALVAREZ GARCÍA**

**DIRIGIDA POR:**

**DR. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA  
DR. FRANCISCO GRANADOS CORREA  
DR. JUAN CARLOS SÁNCHEZ MEZA**



**TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO**

**NOVIEMBRE 2018**

El presente proyecto de investigación con número de registro DSCSQM-0217 se realizó dentro del programa de Doctorado en Ciencias Químicas de la Facultad de Química en la Universidad Autónoma del Estado de México (con apoyo de la beca CONACYT 364190), en colaboración con el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

La parte experimental se desarrolló en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex), como parte del proyecto CONACYT “Proyectos de desarrollo científico para resolver problemas nacionales” con clave 215997; así como en el Laboratorio del Departamento de Química del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) bajo la dirección del Dr. Jorge Javier Ramírez García, Dr. Francisco Granados Correa y Dr. Juan Carlos Sánchez Meza.

*Dedico esta tesis:*

*A quienes siempre han creído en mí,  
Por su infinito amor, comprensión, apoyo y consejo.*

*A quienes, gracias a su ejemplo,  
Soy mejor persona tanto en el ámbito personal como profesional.*

*A quienes dudaron,  
Ya que gracias a ellos conocí mis fortalezas.*

*Principalmente, a quienes, gracias a su experiencia,  
Me enseñaron que la calidad puede ser una realidad.*

# *AGRADECIMIENTOS*

*AL DR. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA*

*Por su incondicional apoyo para el desarrollo de la presente investigación así como para la realización y publicación de los artículos científicos. Por su paciencia y comprensión.*

*AL DR. FRANCISCO GRANADOS CORREA*

*Por su incondicional apoyo para el desarrollo de la presente investigación así como para la realización y publicación de los artículos científicos. Por su paciencia y comprensión.*

*AL DR. JUAN CARLOS SÁNCHEZ MEZA*

*Por su apoyo para el desarrollo de la presente investigación. Por su paciencia y comprensión.*

*AL DR. JAIME FLORES ESTRADA*

*Por compartir su tiempo, conocimiento científico y experiencia para el desarrollo de la presente investigación.*

*A LOS SÍNODALES*

*Por sus observaciones que fortalecieron la presente investigación.*

*A LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO*

*Por el apoyo y facilidades para relizar la presente investigación.*

*AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES*

*Por el apoyo y facilidades para relizar la presente investigación.*

*A CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de Doctorado en Ciencias Químicas.*

# *AGRADECIMIENTOS ESPECIALES*

## *A DIOS*

*Gracias por las bendiciones, fortaleza y salud que me diste a lo largo del camino para alcanzar esta meta.*

## *A MIS PAPIS Y ABUELOS*

*Le agradezco a la vida todas las dichas que tuve a su lado, por ser mi fortaleza; sobre todo por haber estado en mi vida, por ser las guías en mi trayecto y por mostrarme el camino cuando no lo hay.*

## *A MIS PADRES*

*Por su apoyo, amor y comprensión a lo largo de toda mi vida; por sus consejos, por sus sacrificios, por sus esfuerzos y por ser unos guerreros en la vida.*

## *A MI ESPOSO E HIJAS*

*Por su apoyo, paciencia y amor incondicional en todo momento, por ser parte de mi vida, por la paciencia en momentos de ausencia y por llenar mi vida de alegrías, fortaleza y amor cuando más lo he necesitado.*

## *A MI FAMILIA*

*Les agradezco todo el apoyo brindado para culminación del doctorado, por su tiempo, consejos, paciencia y comprensión.*

## *A MISS LOLIS*

*Le agradezco todo el apoyo brindado en los momentos más difíciles en mi vida, por su tiempo, consejos, paciencia y comprensión.*

## *A MIS AMIGOS*

*A Gló, Betzy, Esme, Sam, Evelyn, Lily, Lupita, Dalía, Gisela, Vicky, Denisse, Diana, Josefyn, Vero, Maru, Angie, y Paula por su amistad, apoyo incondicional y por recorrer esta travesía junto conmigo y especialmente a Esmeralda Carmona por ser una heroína en mi vida.*

*A los dueños y a todos los integrantes de Labser y de ARVA por haber sido pieza clave para obtener este logro profesional en mi vida.*

**GRACIAS.**

# CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	10
ÍNDICE DE TABLAS.....	13
TABLA DE ABREVIATURAS.....	15
GLOSARIO DE TÉRMINOS .....	17
RESUMEN.....	19
ABSTRACT .....	24
INTRODUCCIÓN.....	26
<b>I. ANTECEDENTES .....</b>	<b>29</b>
<b>1.1 Contaminación del agua.....</b>	<b>29</b>
<b>1.2 Entrada de los plaguicidas al ambiente.....</b>	<b>30</b>
<b>1.3 Plaguicidas.....</b>	<b>31</b>
1.3.1 Definición de plaguicida.....	31
1.3.2 Propiedades de los plaguicidas .....	32
1.3.3 Clasificación de los plaguicidas .....	35
1.3.4 Disponibilidad de los plaguicidas.....	36
1.3.5 Normatividad Nacional.....	36
1.3.6 Plaguicidas autorizados en México .....	38
1.3.7 Efectos ocasionados por los plaguicidas en la salud .....	39
1.3.8 Efectos de los plaguicidas en el ambiente .....	39
<b>1.4 Plaguicidas organofosforados.....</b>	<b>40</b>
1.4.1 Toxicocinética de los plaguicidas organofosforados.....	41
1.4.2 Efectos ocasionados por los plaguicidas organofosforados en la salud .....	42
<b>1.5 Metamidofos .....</b>	<b>43</b>
1.5.1 Toxicocinética de metamidofos .....	44
1.5.2 Efectos de metamidofos en el ambiente .....	45
1.5.3 Efectos ocasionados por metamidofos en la salud .....	45
<b>1.6 Técnicas de tratamiento para la eliminación de plaguicidas .....</b>	<b>46</b>

<b>1.7 Adsorción</b> .....	<b>48</b>
1.7.1 Fisisorción .....	49
1.7.2 Quimisorción .....	49
1.7.3 Factores que influyen en un proceso de adsorción.....	49
1.7.4 Adsorbentes .....	50
1.7.5 Zeolitas naturales, propiedades y aplicaciones .....	50
1.7.6 Clinoptilolita .....	53
1.7.7 Acondicionamiento de la zeolita natural con cloruro de sodio .....	54
1.7.8 Modificación de la zeolita con surfactantes .....	55
<b>1.8 Métodos analíticos para cuantificación de plaguicidas</b> .....	<b>56</b>
<b>1.9 Cinéticas de adsorción</b> .....	<b>57</b>
1.9.1 Modelo cinético de pseudo primer orden .....	58
1.9.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden .....	59
1.9.3 Modelo cinético de segundo orden.....	59
<b>1.10 Isotermas de adsorción</b> .....	<b>60</b>
1.10.1 Tipos de isotermas de adsorción.....	61
1.10.2 Modelo Lineal .....	63
1.10.3 Modelo de Langmuir.....	63
1.10.4 Modelo de Freundlich .....	65
1.10.5 Modelo de Langmuir-Freundlich .....	66
<b>1.11 Determinación de los parámetros termodinámicos</b> .....	<b>67</b>
<b>II. JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>70</b>
<b>III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	<b>73</b>
<b>3.1 Hipótesis</b> .....	<b>73</b>
<b>3.2 Objetivo general</b> .....	<b>73</b>
<b>3.3 Objetivos específicos</b> .....	<b>73</b>
<b>IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1 Reactivos</b> .....	<b>76</b>
<b>4.2 Preparación de los materiales zeolíticos</b> .....	<b>76</b>
4.2.1 Zeolita natural .....	76
4.2.2 Zeolita acondicionada con NaCl.....	76
4.2.3 Zeolita modificada con diferentes concentraciones de HDTMA .....	77
<b>4.3 Caracterización de las zeolitas</b> .....	<b>77</b>
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	77
4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).....	77
4.3.3 Análisis termogravimétrico (DSC-TGA).....	78

4.3.4 Mediciones de fisisorción de N <sub>2</sub> .....	78
4.3.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	78
4.3.6 Punto de Carga Cero (pH <sub>PCC</sub> ).....	79
<b>4.4 Caracterización del plaguicida metamidofos.....</b>	<b>79</b>
4.4.1. Apariencia.....	79
4.4.2 Identidad por espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	79
4.4.3 Diagrama de distribución de especies.....	79
<b>4.5 Desarrollo del método de cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis.....</b>	<b>80</b>
4.5.1 Análisis de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis.....	80
<b>4.6 Validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis.....</b>	<b>80</b>
4.6.1 Límite de detección y cuantificación.....	81
4.6.2 Linealidad del sistema.....	82
4.6.3 Linealidad del método.....	82
4.6.4 Precisión del sistema.....	82
4.6.5 Exactitud y Repetibilidad.....	83
4.6.6 Precisión del método.....	83
<b>4.7 Experimentos de adsorción de metamidofos.....</b>	<b>84</b>
4.7.1 Selección del material modificado con HDTMA.....	84
4.7.2 Efecto del tiempo de contacto.....	84
4.7.3 Efecto de la concentración inicial del adsorbato.....	85
4.7.4 Efecto de la cantidad de adsorbente.....	85
4.7.5 Efecto del pH en el proceso de adsorción del metamidofos.....	86
4.7.6 Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción del metamidofos.....	86
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>87</b>
<b>5.1 Caracterización de las zeolitas antes de la adsorción de metamidofos.....</b>	<b>87</b>
5.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	87
5.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX).....	89
5.1.3 Análisis termogravimétrico (DSC-TGA).....	92
5.1.4 Mediciones de fisisorción de N <sub>2</sub> .....	94
5.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	100
5.1.6 Determinación del punto de carga cero (pH <sub>PCC</sub> ).....	102
<b>5.2 Caracterización de metamidofos.....</b>	<b>103</b>
5.2.1. Apariencia.....	103
5.2.2. Identidad por Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	103
5.2.3. Diagrama de distribución de especies.....	104
<b>5.3 Desarrollo del método de cuantificación para metamidofos en medio acuoso.....</b>	<b>105</b>
5.3.1 Análisis de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis.....	105
<b>5.4 Validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Visible.....</b>	<b>106</b>

5.4.1 Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LC) para la cuantificación de metamidofos.....	106
5.4.2 Linealidad del sistema de metamidofos para la cuantificación de metamidofos .....	107
5.4.3 Linealidad del método de metamidofos para la cuantificación de metamidofos .....	108
5.4.4 Precisión del sistema para la cuantificación de metamidofos.....	110
5.4.5 Exactitud y Repetibilidad para la cuantificación de metamidofos.....	110
5.4.6 Precisión del Método para la cuantificación de metamidofos .....	111
5.4.7 Criterios de aceptación para la validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Visible.....	112
<b>5.5 Estudios de adsorción de metamidofos .....</b>	<b>113</b>
5.5.1 Experimento de adsorción para la selección de la zeolita modificada con HDTMA con mayor capacidad de adsorción .....	113
5.5.2 Cinética de Adsorción de metamidofos .....	116
5.5.3 Isotherma de Adsorción de metamidofos sin ajuste de pH .....	119
5.5.4 Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción del metamidofos .....	122
5.5.5 Influencia del pH en el proceso de adsorción del metamidofos.....	123
5.5.6 Influencia de la temperatura en el proceso de adsorción del metamidofos.....	124
5.5.7 Determinación de los parámetros termodinámicos .....	127
<b>5.6 Caracterización de la zeolita ZHDTMA25 después de la adsorción de metamidofos (ZHDTMA25-MDP).....</b>	<b>129</b>
5.6.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	130
5.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX) .....	131
5.6.3 Análisis termogravimétrico .....	135
5.6.4 Mediciones de fisisorción de N <sub>2</sub> .....	136
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>139</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>141</b>
<b>PERPECTIVAS .....</b>	<b>142</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>143</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>154</b>
<b>Anexo 1. Artículo científico y carta de aceptación .....</b>	<b>154</b>
<b>Anexo 2. Carta de envío y manuscrito enviado .....</b>	<b>173</b>
<b>Anexo 3. Otros productos generados del proyecto .....</b>	<b>175</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
1	Mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente.	30
2	Estructura química general de un plaguicida organofosforado.	41
3	Estructura química del plaguicida metamidofos.	43
4	Estructuras de una zeólita natural: a) Unidad primaria, b) Unidad secundaria y c) Representación esquemática tridimensional de tetraedros	51
5	Componentes principales en la estructura cristalina de una zeólita tipo clinoptilolita.	54
6	Clasificación de Giles para isotermas de adsorción.	61
7	Clasificación de Isotermas de adsorción.	62
8	Diagrama general de la metodología para el proyecto.	75
9	Diagrama general para la validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos.	81
10	Patrón de difracción de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.	88
11	Imagen MEB de los materiales zeolíticos a una magnificación de 5000x: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.	90
12	Curva termogravimétrica de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10 y (d) ZHDTMA25.	93
13	Isotermas de Adsorción-Desorción de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.	97
14	Distribución del tamaño de poro de los adsorbentes obtenidos por el método BJH para: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.	99

<b>FIGURA</b>	<b>TÍTULO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>15</b>	FTIR de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (f) ZHDTMA100.	101
<b>16</b>	Espectro de FTIR de estándar de metamidofos.	103
<b>17</b>	Diagrama de distribución de especies de metamidofos.	104
<b>18</b>	Espectro de absorción de UV-Visible de producto colorido de metamidofos a diferentes concentraciones.	106
<b>19</b>	Curva de calibración de metamidofos determinada por espectrofotometría de UV-Vis: (a) Institución 1 y (b) Institución 2.	108
<b>20</b>	Relación de cantidad adicionada y cantidad recuperada para metamidofos: (a) Institución 1 y (b) Institución 2.	109
<b>21</b>	Capacidades de adsorción de las zeolitas modificadas con HDTMA en (mg/g), a 20 °C y 24 h de tiempo de contacto.	115
<b>22</b>	Cinética de adsorción de metamidofos con los materiales zeolíticos.	117
<b>23</b>	Isotermas de adsorción de metamidofos presente en medio acuoso con los materiales zeolíticos en estudio.	119
<b>24</b>	Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de metamidofos en medio acuoso con el material ZHDTMA25.	122
<b>25</b>	Efecto del pH en la adsorción de metamidofos en medio acuoso con el material zeolítico ZHDTMA25.	124
<b>26</b>	Isotermas de adsorción de metamidofos presente en medio acuoso con el material ZHDTMA25 a diferentes temperaturas.	125
<b>27</b>	Capacidades de adsorción de metamidofos en medio acuoso a diferentes temperaturas con el material zeolítico ZHDTMA25.	127

<b>FIGURA</b>	<b>TÍTULO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>28</b>	Relación de $\ln K$ vs. $1/T$ en la adsorción de metamidofos en ZHDTMA25.	128
<b>29</b>	Patrón de difracción de: (a) clinoptilolita cálcica, (b) halita, (c) cuarzo, (d) heulandita, (e) HDTMA, (f) ZHDTMA25 y (g) ZHDTMA25 -MDP.	131
<b>30</b>	Imagen MEB del material zeolítico ZHDTMA25 después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas a una magnificación de 5000x: (a) ZHDTMA25-T10, (b) ZHDTMA25-T20, (c) ZHDTMA25-T30 y (d) ZHDTMA25-T40.	132
<b>31</b>	Espectro EDX del material zeolítico ZHDTMA25 después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas:(a) ZHDTMA25-T10, (b) ZHDTMA25-T20, (c) ZHDTMA25-T30 y (d) ZHDTMA25-T40.	135
<b>32</b>	Curva termogravimétrica del material zeolítico ZHDTMA25-MDP.	136
<b>33</b>	Isoterma de Adsorción-Desorción del material zeolítico ZHDTMA25 después de la adsorción de metamidofos.	137
<b>34</b>	Distribución del tamaño de poro del material ZHDTMA25 después de la adsorción de metamidofos.	138

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA</b>	<b>TÍTULO</b>	<b>PÁGINA</b>
1	Clasificación de los plaguicidas de acuerdo con la norma GCM 1991.	35
2	Autoridades competentes en el ciclo de vida de los plaguicidas.	37
3	Plaguicidas prohibidos en otros países y autorizados en México.	38
4	Propiedades químicas y físicas de Metamidofos.	44
5	Métodos más comunes en procesos de tratamiento de aguas residuales.	46
6	Métodos reportados en la literatura especializada para la eliminación de plaguicidas.	47
7	Tipos de Zeolitas encontradas en la República Mexicana.	52
8	Estudios realizados para la determinación de plaguicidas.	57
9	Tipos de adsorción de acuerdo al valor de $R_L$ .	64
10	Porcentaje en peso de Si, Al y O de las zeolitas estudiadas, determinados por Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX).	91
11	Porcentaje en peso de Na, Ca, K, Mg y Fe presentes en las zeolitas estudiadas mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).	92
12	Propiedades texturales de los materiales zeolíticos determinadas por mediciones de fisorción de $N_2$ , las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C durante 2 h.	95
13	Punto de carga cero de los materiales zeolíticos por determinación potenciométrica.	102
14	Resultados obtenidos de los blancos para la determinación del límite de detección y límite de cuantificación de metamidofos.	107
15	Resultados obtenidos para la linealidad del método de metamidofos.	109

<b>TABLA</b>	<b>TÍTULO</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>16</b>	Resultados obtenidos para la precisión del sistema de metamidofos.	110
<b>17</b>	Resultados obtenidos para la exactitud y repetibilidad de metamidofos.	111
<b>18</b>	Resultados obtenidos para la precisión del método de metamidofos.	112
<b>19</b>	Parámetros evaluados para la validación del método de cuantificación de metamidofos por espectrofotometría de UV-Vis a 405 nm.	113
<b>20</b>	Parámetros cinéticos de la adsorción de metamidofos en medio acuoso sobre los materiales zeolíticos en estudio.	118
<b>21</b>	Parámetros obtenidos de las isothermas de adsorción de metamidofos en medio acuoso sin ajuste de pH.	120
<b>22</b>	Capacidades de adsorción de metamidofos con diferentes materiales sólidos adsorbentes.	121
<b>23</b>	Parámetros obtenidos de las isothermas de adsorción de metamidofos en medio acuoso a diferentes temperaturas sin ajuste de pH.	126
<b>24</b>	Parámetros termodinámicos para la adsorción de metamidofos en ZHDTMA25 en medio acuoso a diferentes temperaturas.	129
<b>25</b>	Elementos determinados en EDX para cada uno de los materiales zeolíticos.	133
<b>26</b>	Composición elemental de las zeolitas ZHDTMA25 después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas, mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).	134
<b>27</b>	Propiedades texturales del material después del contacto con metamidofos determinadas por mediciones de fisisorción de N <sub>2</sub> , las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C durante 2 h.	137

## **TABLA DE ABREVIATURAS**

---

$A_{BET}$	Área superficial por el método BET
$\Delta G^\circ$	Energía libre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	Entalpia
$\Delta S^\circ$	Entropía
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CG	Cromatografía de Gases
CICOPLAFEST	Comisión Intersecretarial para el Control y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes, y Sustancias Tóxicas
CLAR	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
CV	Coeficiente de variación
$d_p$	Diámetro promedio de poro
DRX	Difracción de rayos X
DSC-TGA	Análisis termogravimétrico
EDX	Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X
EM	Espectrometría de masas
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
EUA	Unión Europea
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
FTIR	Espectroscopia Infrarroja
HDTMA	Hexadeciltrimetilamonio
HDTMA-Br	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
IPCN	Red Internacional de Control de Plaguicidas
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
$K_{oc}$	Coeficiente de carbono orgánico o de adsorción
$K_{ow}$	Coeficiente de partición octanol-agua
LC	Límite de Cuantificación
LD	Límite de Detección

---

MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
OIT	Organización Internacional del Trabajo
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas
pH <sub>PCC</sub>	Punto de carga cero
$P_v$	Presión de vapor
SAGARPA	Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
SCT	Secretaría de Comunicaciones y Transportes
SE	Secretaría de Economía
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SSA	Secretaría de Salud
STPS	Secretaría del Trabajo y Previsión Social
$V_{Tp}$	Volumen total de poro
ZHDTMA10	Zeolita modificada con HDTMA 10 mM
ZHDTMA100	Zeolita modificada con HDTMA 100 mM
ZHDTMA25	Zeolita modificada con HDTMA 25 mM
ZHDTMA50	Zeolita modificada con HDTMA 50 mM
ZHDTMA75	Zeolita modificada con HDTMA 75 mM
ZN	Zeolita natural
ZN-Na	Zeolita acondicionada con cloruro de sodio 0.1 M

---

## **GLOSARIO DE TÉRMINOS**

<b>Exactitud</b>	Concordancia entre un valor obtenido empleando el método y el valor de referencia.
<b>Límite de cuantificación</b>	Concentración mínima del analito, que puede ser determinada con precisión y exactitud aceptables.
<b>Límite de detección</b>	Concentración mínima del analito en una muestra, que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada.
<b>Linealidad</b>	Habilidad para asegurar que los resultados obtenidos directamente o por medio de una transformación matemática definida, son proporcionales a la concentración del analito, dentro de un intervalo determinado
<b>Persistencia</b>	Capacidad que posee el plaguicida para retener sus propiedades fisicoquímicas y funcionales en el medio en el que se transporta o se distribuye durante un periodo de tiempo limitado después de su aplicación.
<b>Plaguicida</b>	Cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o en animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicios o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos”
<b>Repetibilidad</b>	Precisión de un método analítico, expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas por un solo analista, usando los mismos instrumentos y método.

<b>Vida media</b>	Tiempo (en días, semanas, meses o años) requerido para que la mitad del plaguicida presente después de su aplicación se descomponga en productos de degradación, los cuales pueden ser también tóxicos aún más que el plaguicida original.
<b>Volatilidad</b>	Representa la tendencia del plaguicida a pasar de fase sólida o líquida a fase gaseosa.

## RESUMEN

El uso de plaguicidas ha contribuido de manera importante en la mejora e incremento de la producción de alimentos a nivel mundial. Sin embargo, su uso indiscriminado y sin control ha ocasionado la aparición de plagas resistentes, la contaminación del suelo, aire y principalmente el agua, así como la intoxicación y muerte de diversos organismos vivos. El metamidofos es un plaguicida organofosforado sistémico con actividad insecticida y acaricida, prohibido en muchos países por ser considerado un plaguicida de alta toxicidad ya que presenta efectos adversos al medio ambiente y a la salud humana. En México, es el segundo plaguicida más utilizado. Cabe hacer notar que la mayoría de las publicaciones relacionadas con su determinación cuantitativa utilizan Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) o Cromatografía de Gases (CG) acoplados a espectrometría de masas (EM), estos métodos son sumamente costosos y pocos laboratorios de México cuentan con ellos. Aunado a esto, existen escasos antecedentes de métodos de eliminación para este plaguicida organofosforado, entre los cuales no se encuentra reportada la adsorción. Aun cuando éste ha demostrado ser un método eficiente, de bajo costo y accesible para diversos contaminantes. En años recientes se han investigado una gran cantidad de nuevos materiales sólidos adsorbentes, entre los cuales se incluyen los materiales zeolíticos modificados con diversos surfactantes. En un proceso de adsorción es de suma importancia determinar la naturaleza y el tipo de mecanismo que predomina, esto es posible al evaluar diversos parámetros termodinámicos que intervienen, como son la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ), entropía ( $\Delta S^\circ$ ) y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Debido a la problemática antes mencionada, es importante proponer nuevos métodos para el tratamiento de aguas que contengan este tipo de contaminantes por lo que el presente trabajo de investigación reporta por primera vez, sobre el comportamiento de adsorción de este plaguicida organofosforado en potenciales materiales sólidos adsorbentes que permitan su eficiente eliminación tal como materiales zeolíticos

modificados con un surfactante catiónico, como lo es el HDTMA, con lo cual se abre un panorama muy amplio de investigación en el área Química y Ambiental. Además, se realizó un estudio sistemático sobre el comportamiento de adsorción de metamidofos, en función de diversos parámetros fisicoquímicos tales como el efecto del tiempo de contacto, concentración del plaguicida, cantidad del adsorbente, del pH y de la temperatura de los sistemas sólido/líquidos a estudiar. Finalmente, se determinaron los parámetros termodinámicos para elucidar el mecanismo involucrado en la adsorción.

Para esto, se acondicionó una zeolita natural procedente de un yacimiento de San Luis Potosí con NaCl 0.1 M y posteriormente se modificó con diferentes concentraciones de HDTMA (10, 25, 50, 75 y 100 mM), identificados como ZHDTMA10, ZHDTMA25, ZHDTMA50, ZHDTMA75 y ZHDTMA100. Todos los materiales se caracterizaron por diversas técnicas como son Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX), Análisis termogravimétrico (DSC-TGA), mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>, Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y Punto de Carga Cero (pH<sub>PCC</sub>) con la finalidad de determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, mineralógicas y texturales.

El proporcionar resultados confiables en un método analítico es imprescindible, por lo que se realizó la validación para la cuantificación de metamidofos en medio acuoso en dos instituciones diferentes, donde los parámetros a evaluar fueron: límite de detección, límite de cuantificación, linealidad del sistema y del método, exactitud, repetibilidad, precisión del sistema y del método. El método de cuantificación para metamidofos en medio acuoso se realizó por Espectrofotometría de UV-Vis; mediante un método espectrofotométrico indirecto simple y rápido; este método consiste en una reacción de metamidofos con 4-p-(dimetilamino) benzaldehído en medio alcalino seguido por acidificación y la cuantificación del aducto de condensación de color amarillo formado contra un blanco de reactivos en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm. El método para la cuantificación de metamidofos en medio acuoso por Espectrofotometría de UV-Vis resultó exacto,

preciso y confiable cumpliendo con los criterios de aceptación establecidos por las Guías ICH y la Guía de Validación de Métodos Analíticos editada por el Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México.

Se realizó un estudio de adsorción con los siete materiales sólidos adsorbentes en estudio para seleccionar la zeólita con mayor capacidad de adsorción en sistema en lote. El estudio mostró que el material modificado a concentración de 25 mM presentó la máxima capacidad de adsorción y que además no se presenta una correlación lineal con respecto a la concentración de HDTMA.

Posteriormente se llevaron a cabo experimentos en lote para evaluar el efecto del tiempo de contacto y de la concentración inicial del adsorbato, con los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA25.

Con respecto a la determinación del tiempo de equilibrio en el comportamiento de adsorción de metamidofos, se realizaron las cinéticas de adsorción a pH de equilibrio, 20 °C y 120 rpm durante 72 horas. El tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción fueron de 6 h y  $0.150 \pm 0.023$  mg/g, 6 h y  $0.110 \pm 0.001$  mg/g, 24 h y  $1.028 \pm 0.018$  mg/g para ZN, ZN-Na y ZHDTMA25, respectivamente. Los resultados experimentales se analizaron por diversos modelos cinéticos reportados en la literatura especializada tales como: Modelo cinético de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y segundo orden; aplicando ecuaciones no lineales. Los resultados de las cinéticas de adsorción presentaron mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden.

Así mismo, se evaluó el efecto de la concentración inicial del adsorbato en la adsorción del metamidofos, conocidas como isothermas de adsorción. Los datos obtenidos, se analizaron por diversos modelos de isothermas de adsorción reportados en la literatura especializada tales como: Isotherma de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, aplicando ecuaciones no lineales. Las isothermas de adsorción presentaron mejor ajuste con el modelo de Langmuir, lo que indica que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de metamidofos, no pudiendo migrar las moléculas adsorbidas a

través de la superficie de la zeolita. Asimismo, supone que las moléculas se adsorben en lugares definidos en la superficie y que la energía de adsorción es constante.

Finalmente, el efecto de la cantidad de adsorbente, pH y temperatura se evaluaron solo con el material ZHDTMA25 ya que presentó mayor capacidad de adsorción en comparación con el material ZN y ZN-Na, en un sistema en lote.

La cantidad de adsorbente es un parámetro muy importante en un estudio de adsorción, por lo que el estudio se realizó con una concentración de 15 mg/L de metamidofos, y se varió la cantidad de adsorbente ZHDTMA25 (0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 y 0.12 g). El incremento de la cantidad de adsorbente permite un mayor porcentaje de adsorción de metamidofos, de lo cual se deduce que se presenta un mayor número de sitios de interacción con el metamidofos y menos efectos de desorción. Con base a lo anterior, se confirmó que 0.10 g fue la cantidad de adsorbente idónea para los experimentos de adsorción.

Para evaluar el efecto del pH en la adsorción de metamidofos, se realizaron experimentos de adsorción sólo con el material ZHDTMA25 en contacto con una solución de metamidofos de 15 mg/L a diferentes valores de pH (2 a 11). La máxima capacidad de adsorción de metamidofos se obtuvo a un pH de 6.0.

Para evaluar el efecto de la temperatura, se realizaron isotermas de adsorción a diferentes temperaturas (283 K, 293 K, 303 K y 313 K); sólo con el material ZHDTMA25. La capacidad de adsorción de metamidofos disminuye con el incremento de temperatura.

Y de acuerdo con los parámetros termodinámicos obtenidos, la adsorción de metamidofos sobre el material ZHDTMA25 fue un proceso exotérmico y no espontáneo.

Con base a lo anterior se concluye que la modificación con HDTMA de la zeolita natural de San Luis Potosí permitió la adsorción de metamidofos en medio acuoso de manera eficiente por lo que podría emplearse como un método

alternativo de eliminación. Con la finalidad de que pueda ser aplicado en un futuro cercano en los invernaderos del sector florícola en el Estado de México ya que actualmente el metamidofos es uno de los principales plaguicidas utilizados y es considerado como un plaguicida altamente tóxico y no se cuenta con un método alternativo de eliminación. Contribuyendo así en el área ambiental del Estado.

## ABSTRACT

Worldwide, the pesticides use has contributed significantly to the improvement and increase of food production. However, its indiscriminate and uncontrolled use has caused the emergence of resistant pests, soil pollution, air and mainly water, as well as the intoxication and death of various living organisms. Methamidophos is a systemic organophosphate pesticide with insecticidal and acaricide, banned in many countries for being considered a high toxicity pesticide due to adverse effects on the environment and human health. However, in Mexico, it is the second most widely used pesticide. It should be noted that most publications related to its quantitative determination uses High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) or Gas Chromatography (GC) coupled to Mass Spectrometry (MS), these methods are extremely expensive and few laboratories in Mexico count on them. In addition, the conventional methods of elimination for this type of pollutants have not been proven effective, so, over the last decade, researchers have focused on methamidophos elimination by diverse methods, among which adsorption is not reported yet. This is an efficient, low-cost and accessible method for various pollutants; and in recent years, many new adsorbing materials have been investigated, including modified zeolitic materials with various surfactants. Evaluating the thermodynamic parameters involved, such as enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ), entropy ( $\Delta S^\circ$ ) and free Gibb energy ( $\Delta G^\circ$ ) are useful for determining the nature and type of mechanism that predominates in an adsorption process.

Due to the aforementioned problems, it is important to propose new methods for the treatment of water containing this type of pollutants so this research report for the first time, on this pesticide adsorption behavior in potential adsorbent materials that allow their efficient disposal such as zeolitic materials modified with a cationic surfactant, as is HDTMA, thus opening a very wide research panorama in this area. This research carried out a systematic study on methamidophos

adsorption behavior on the studied zeolitic materials, depending on diverse physicochemical parameters such as the contact time effect, and methamidophos concentration; likewise, the HDTMA-modified zeolitic material with greater adsorption capacity was selected, and only in this material was evaluated the adsorbent amount, pH effect and temperature effect of the solid/liquid systems to study and were determined thermodynamic parameters.

# INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son sustancias y/o subproductos que se usan solos, combinados o en mezclas para la protección de los cultivos y productos agrícolas ya que se usan para combatir, destruir, repeler o mitigar: virus, bacterias, hongos, nematodos, ácaros, moluscos, insectos, plantas no deseadas, roedores, entre otros [1]. Recientemente el uso de plaguicidas se ha incrementado como consecuencia de una gran demanda de alimentos a nivel mundial. Sin embargo, la alta toxicidad y la persistencia de muchos plaguicidas, entre ellos los organofosforados, causan graves daños inmediatos a los individuos expuestos y un efecto negativo a largo plazo en el medio ambiente, así como la aparición de nuevas plagas resistentes, la reducción de la diversidad biológica y la bioacumulación [2]. Por lo tanto, los plaguicidas son altamente susceptibles y no biodegradables, específicamente el metamidofos es un plaguicida organofosforado sistémico con actividad insecticida y acaricida, el cual es ampliamente usado en diversas actividades agrícolas [3]. El metamidofos, es considerado un plaguicida de alta toxicidad el cual presenta efectos adversos en la salud humana aún en concentraciones bajas, y puede permanecer en cuerpos de agua durante mucho tiempo debido a su alta solubilidad. Específicamente el problema de la contaminación de las aguas con metamidofos, se debe principalmente al consumo indiscriminado de este plaguicida en muchas actividades agrícolas, a la mala disposición de los envases o productos caducos y a la inexistencia o a la insuficiencia de los sistemas actuales de tratamiento para disminuir la concentración de estos compuestos orgánicos en medio acuoso.

El objetivo de la presente investigación fue el evaluar la capacidad de adsorción de metamidofos en medio acuoso con una zeolita natural tipo clinoptilolita modificada con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) en un sistema en lote.

El contenido del presente trabajo de investigación está dividido en cinco capítulos:

En el **Capítulo I**, se presentan los antecedentes sobre temas relacionados con la contaminación del agua con plaguicidas, su entrada al ambiente, propiedades fisicoquímicas, clasificación y sus efectos tanto en el ambiente como en la salud. Se enfoca principalmente en el analito en estudio que es el metamidofos, donde se incluye un panorama de sus propiedades fisicoquímicas y efectos tóxicos. Por lo que se abordan diversas técnicas de tratamiento aplicadas, donde resalta la técnica de adsorción con materiales zeolíticos y algunos de los tratamientos a los cuales pueden ser expuestos. Además, se mencionan diversas técnicas analíticas reportadas en la literatura especializada para la cuantificación de plaguicidas en agua destacando la problemática y los resultados obtenidos. Finalmente, se aborda la aplicación de diversos modelos matemáticos en cinéticas e isothermas de adsorción, así como los principales parámetros termodinámicos que pueden ser de utilidad en un proceso.

En el **Capítulo II**, se menciona la justificación de este proyecto de investigación.

En el **Capítulo III**, se mencionan la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos de este proyecto de investigación.

El **Capítulo IV**, se presenta el desarrollo experimental; en el cual se incluye, en primera instancia, un diagrama de la metodología general donde se aprecian todas las actividades que se llevaron a cabo; posteriormente se describen con más detalle cada una de ellas, tales como los reactivos, el acondicionamiento y la modificación de los materiales adsorbentes y los métodos de caracterización utilizados en el desarrollo experimental. Se describe, en este mismo capítulo, la validación del método analítico para el metamidofos, los experimentos de adsorción y la determinación de los parámetros termodinámicos.

En el **Capítulo V**, se presentan los resultados obtenidos en cada una de las etapas experimentales y la discusión de éstos, para finalizar con las

conclusiones, recomendaciones, perspectivas, las referencias consultadas y anexos.

# I. ANTECEDENTES

## **1.1 Contaminación del agua**

El agua es uno de los recursos más importantes debido a que es indispensable para realizar todas las funciones vitales [4, 5].

El indiscriminado crecimiento demográfico, las actividades del ser humano y el rápido establecimiento o expansión de numerosas industrias, trae como consecuencia un aumento en el uso del agua que a su vez genera aguas residuales tanto de uso doméstico como industriales. Por consiguiente, esto se ha convertido en un problema que puede afectar negativamente a la salud humana y al ambiente [6].

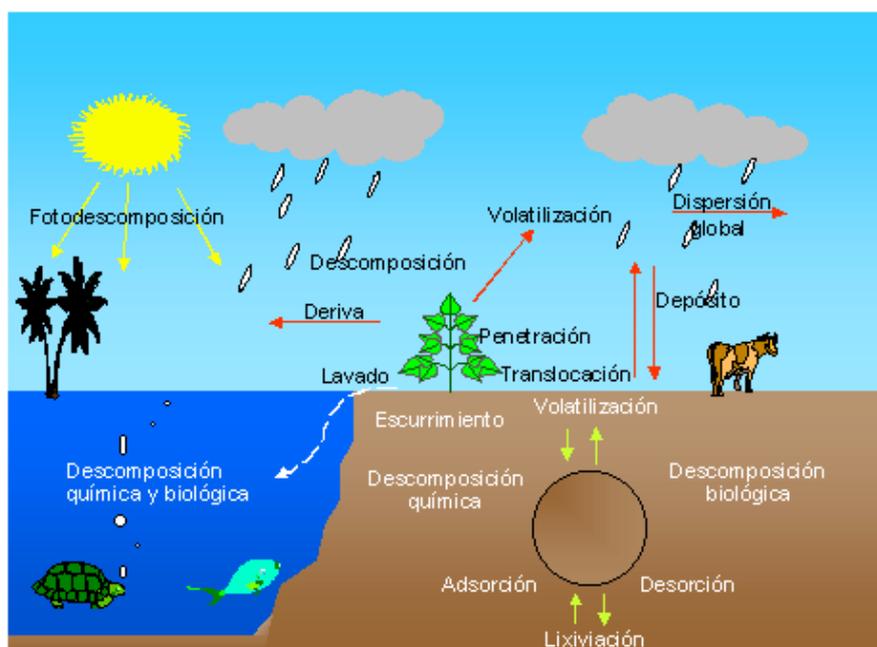
Hoy en día, existe un especial interés en los llamados “contaminantes emergentes” debido a que tienen diversos orígenes y naturaleza química [7, 8]. En la mayoría de los casos, no cuentan con una regulación ambiental y no se cuenta con conocimiento suficiente sobre su presencia en el agua, por lo que, podrían traer consecuencias en el medio ambiente y principalmente riesgo para la salud. Entre los contaminantes emergentes se encuentran los plaguicidas [9-11].

Se estima que 1.5 millones de toneladas de plaguicidas son manufacturados cada año, representando una ganancia de alrededor de 30 billones de dólares. El uso de plaguicidas hasta la fecha ha aumentado 50 veces desde 1950 y actualmente hay miles de productos plaguicidas sintéticos hechos de más de 1.000 productos químicos diferentes y combinaciones de estos. Así, el mercado de plaguicidas se ha convertido en multimillonario; el costo comercial estimado que el mercado mundial de plaguicidas presenta un incremento en 2008 en un 29% con respecto al nivel de 2007 de 40.7 a 52.4 billones de dólares (un

aumento sin precedentes que se produjo en un momento cuando la crisis financiera mundial estaba en su apogeo [12].

### 1.2 Entrada de los plaguicidas al ambiente

Los posibles efectos tóxicos que los plaguicidas ha sido un tema de interés en los últimos años, por lo que cada vez más investigadores evalúan el riesgo ambiental de éstos con la ayuda de los llamados índices de toxicidad [13], es por eso que es de suma importancia el conocer los mecanismos de transporte y la transformación que sufren en el ambiente, tal como se muestra en la Fig. 1; como puede observarse, la presencia de plaguicidas en el medio ambiente suele estar vinculada con la contaminación difusa procedente de la escorrentía de los campos agrícolas después su aplicación. Sin embargo, no hay que subestimar su presencia en aguas residuales urbanas [14].



Fuente: Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)

**Fig. 1** Mecanismos de transporte y transformación de plaguicidas en el ambiente.

Para determinar claramente el comportamiento de un plaguicida en el ambiente es necesario conocer las propiedades físicas y químicas de la molécula del plaguicida y a su vez el mecanismo de transporte, además de las características y la geografía del lugar en el que se le encuentra [15]. En México cada año se desechan aproximadamente 60 millones de envases de agroquímicos, estos envases representan un volumen de 6,700 toneladas, que en su mayoría son abandonados cerca de las zonas de cultivo, provocando serios problemas de contaminación y afectando la sustentabilidad de las actividades agrícolas. Por otra parte, en 1996, se creó el Programa Nacional de Recolección de Envases Vacíos de Agroquímicos y Afines “**Campo Limpio**” que tiene como objetivo sensibilizar y capacitar a los productores del campo en la técnica de triple lavado, recolectar los envases vacíos, confinarlos en centros de acopio y disponer de ellos de manera segura son pocos los estados donde se aplica. Cabe mencionar que en algunos estados de la República Mexicana aún existe desconocimiento de los volúmenes actuales, y la dificultad para deshacerse de los envases o de los plaguicidas en desuso o mal estado [16].

### **1.3 Plaguicidas**

#### 1.3.1 Definición de plaguicida

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) define a un plaguicida como “Cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o en animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicios o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos” [17].

### 1.3.2 Propiedades de los plaguicidas

Las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas son de mucha importancia debido a la interacción química y física sobre la plaga y el medio ambiente, lo que permite conocer sus efectos benéficos y negativos. Entre estas propiedades se encuentran: su estructura química, volatilidad, presión de vapor ( $P_v$ ), Constante de Henry, solubilidad, el coeficiente de partición octanol-agua ( $K_{ow}$ ), el coeficiente de adsorción ( $K_{oc}$ ), persistencia y vida media.

- a) **Estructura química:** Entre las características del plaguicida que están asociadas con la mayor adsorción se encuentran una alta masa molecular, la tendencia a formar iones y la presencia de grupos funcionales que incrementen la afinidad de la molécula con la superficie del suelo encuentra [15].
- b) **Volatilidad:** En realidad, todos los compuestos orgánicos son volátiles en cierto grado, esto depende de la presión de vapor, el estado físico en que se encuentre y de la temperatura ambiental. Se mide a partir de la constante de Henry que depende de la presión de vapor en estado líquido y de la solubilidad en agua. Por lo tanto, representa el reparto del plaguicida entre la fase líquida del suelo y la atmósfera encuentra [15].
- c) **Presión de vapor ( $P_v$ ):** Es una medida relacionada con la volatilidad de un plaguicida en estado puro. La presión de vapor se incrementa cuando se incrementa la temperatura y disminuye cuando disminuye la temperatura. Se expresa en unidades como Pascales (Pa), milímetros de mercurio (mmHg), libras por pulgada cuadrada ( $\text{lb/pulg}^2$ ) y en atmósferas (atm). *Criterio: Cuando los plaguicidas tienen una  $P_v < 1.0 \times 10^{-8}$  Pa tienen bajo potencial para volatilizarse y con  $P_v > 1.0 \times 10^{-3}$ , tienen alto potencial para volatilizarse encuentra [15].*
- d) **Constante de la Ley de Henry:** Indica la tendencia que tiene un plaguicida a volatilizarse del agua o suelo húmedo. Se calcula con la

presión de vapor, solubilidad en agua y peso molecular del plaguicida. El plaguicida se disolverá principalmente en agua cuando tenga una alta solubilidad con relación a su presión de vapor.

*Criterio: Un plaguicida tiene un potencial elevado para volatilizarse del suelo húmedo cuando tiene un alto valor de la Ley de Henry y un valor bajo de la Ley de Henry indica un mayor potencial de lixiviación del plaguicida [18].*

e) **Solubilidad:** Determina la máxima concentración de un plaguicida a disolverse en un litro de agua y por lo general tiene un rango de 1 a 100,000 mg/L; así mismo es la que condiciona la dinámica en la fase líquida; los plaguicidas con mayor carácter contaminante son poco solubles en agua. *Criterio: Cuando un plaguicida tiene baja solubilidad en agua, tiene afinidad al suelo y acumularse en éste. Cuando tiene alta solubilidad en agua, puede tener afinidad por el agua y se puede transportar a mantos acuíferos facilitando su biodegradación [18].*

f) **Coeficiente de carbono orgánico ( $K_{oc}$ ):** También se le conoce como Coeficiente de adsorción suelo/agua o Coeficiente de adsorción. Es una medida que indica la tendencia de un compuesto orgánico a ser retenido por los suelos o sedimentos. Es específico para cada plaguicida y es sumamente independiente de las propiedades del suelo; los valores del  $K_{oc}$  van de 1 a 10000000.

*Criterio:  $K_{oc} > 1000$  indica que el plaguicida puede fijarse en el suelo, sedimento, biota o materia orgánica, puede moverse en aguas superficiales y la exposición puede ser por cadena alimenticia.  $K_{oc} < 1000$  indica que el plaguicida se distribuye en cuerpos de aire o agua, no se fija a la materia orgánica del suelo y la exposición puede ser por inhalación; si el coeficiente de adsorción del plaguicida es pequeño, indica una alta movilidad en suelo [19].*

g) **Coeficiente de Partición ( $K_{ow}$ ):** Es la medida de cómo debe distribuirse un plaguicida entre dos fases en equilibrio (por ejemplo, en dos líquidos

inmiscibles: octanol y agua); así que proporciona un valor de la polaridad del plaguicida.

*Criterio:  $K_{ow}$  alto, el plaguicida se fija a la materia orgánica, sedimento y biota, puede acumularse en la grasa de los animales y la exposición al plaguicida es por la cadena alimenticia. Si el  $K_{ow}$  es bajo, el plaguicida no se fija en la materia orgánica, puede moverse en aguas superficiales, acuíferos y aire; la exposición al plaguicida es por inhalación [18].*

- h) **Persistencia:** Es la capacidad que posee el plaguicida para retener sus propiedades fisicoquímicas y funcionales en el medio en el que se transporta o se distribuye durante un periodo de tiempo limitado después de su aplicación.

*Criterio: ligeramente persistente < 4 semanas, poco persistente 4-26 semanas, moderadamente persistente 27-52 semanas, altamente persistente 1-20 años y permanentes > 20 años [19].*

- i) **Vida media:** Es el tiempo (en días, semanas, meses o años) requerido para que la mitad del plaguicida presente después de su aplicación se descomponga en productos de degradación, los cuales pueden ser también tóxicos aún más que el plaguicida original. La degradación del plaguicida depende de varios factores como temperatura, pH del suelo, clima, microorganismos presentes en el suelo, exposición solar, agua y oxígeno. Si su vida media y su persistencia es mayor a la frecuencia con la que se aplican, los plaguicidas tienden a acumularse tanto en los suelos como en la biota. La molécula de cualquier plaguicida en contacto con el suelo o agua, con el tiempo tiende a sufrir una degradación influenciada por microorganismos, actividad química, pH, clima, y contenido de materia orgánica del suelo, entre otros [16].

### 1.3.3 Clasificación de los plaguicidas

De acuerdo con la norma GCM 1991, en la "Reglamentación técnico-sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas" se establecen una serie de clasificaciones, como se muestra en la [Tabla 1](#).

**Tabla 1.** Clasificación de los plaguicidas de acuerdo con la norma GCM 1991.

Origen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Naturales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sintéticos</li> </ul>
Acción específica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insecticidas</li> <li>• Acaricidas</li> <li>• Fungicidas</li> <li>• Nematicidas</li> <li>• Herbicidas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ovicidas</li> <li>• Molusquicidas,</li> <li>• Rodenticidas</li> <li>• Larvicidas</li> </ul>
Naturaleza química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arsenicales</li> <li>• Carbamatos</li> <li>• Derivados de cumarina</li> <li>• Derivados de urea</li> <li>• Dinitrocompuestos</li> <li>• Organoclorados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Organofosforados</li> <li>• Organometálicos</li> <li>• Piretroides</li> <li>• Tiocarbamatos</li> <li>• Triazinas</li> </ul>
Formulación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polvos</li> <li>• Líquidos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gases</li> <li>• Comprimidos</li> </ul>
Persistencia	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ligeramente persistente &lt; 4 semanas</li> <li>• poco persistente 4-26 semanas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• moderadamente persistente 27-52 semanas</li> <li>• altamente persistente 1-20 años</li> <li>• permanentes &gt; 20 años</li> </ul>
Toxicidad	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Clase Ia: <i>Extremadamente peligroso</i>, <math>DL_{50}</math> (mg/kg) &lt; 5</li> <li>• Clase Ib: <i>Altamente peligroso</i>, <math>DL_{50}</math> (mg/kg) 5 – 50.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Clase II: <i>Moderadamente peligroso</i>, <math>DL_{50}</math> (mg/kg) 50 – 500.</li> <li>• Clase III: <i>Ligeramente peligroso</i>, <math>DL_{50}</math> (mg/kg) &gt; 500.</li> </ul>

Fuente: Catálogo Oficial de Plaguicidas, CICOPLAFEST, 2007

#### 1.3.4 Disponibilidad de los plaguicidas

En la actualidad, más de mil plaguicidas están disponibles y se utilizan ampliamente alrededor del mundo. Adicionalmente, centenares de compuestos todavía permanecen en los hogares a pesar de que ya no se fabrican o comercializan para la protección de los cultivos. Estas sustancias juegan un papel importante como causas de intoxicaciones accidentales por plaguicidas [20].

#### 1.3.5 Normatividad Nacional

Las normas técnicas que regulan diferentes aspectos durante el ciclo de vida de los plaguicidas se determinan según el procedimiento establecido por la Ley Federal de Metrología y Normalización, pasando a ser Normas Oficiales Mexicanas cuando son de carácter obligatorio, y Normas Mexicanas cuando son voluntarias.

Desde 1987, se creó la Comisión Intersecretarial para el Control y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes, y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST). Esta comisión está formada por seis secretarías de estado: la Secretaría de Salud (SSA) -que la preside actualmente-; la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA); la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT); la Secretaría de Economía (SE), y en los últimos años se integraron la Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS) y la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT).

Cada dependencia que integra CICOPLAFEST debe coordinarse para el ejercicio de sus atribuciones con respecto a plaguicidas, que le confiere por la Ley de Metrología y Normalización, la Ley General de Salud, la Ley de Sanidad Fitopecuaria, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente y demás disposiciones legales aplicables. Una de sus tareas es elaborar el Catálogo Oficial de Plaguicidas que contiene la lista de los plaguicidas prohibidos, restringidos y los que están autorizados para su venta y uso en

México. En México diversas autoridades federales tienen competencia para la regulación y control de los plaguicidas, en materia agrícola, de salud, medio ambiente, transporte, comercio y trabajo; en la mayoría de los casos en un solo aspecto a controlar intervienen más de una Secretaría, como se muestra en la [Tabla 2](#).

**Tabla 2.** Autoridades competentes en el ciclo de vida de los plaguicidas.

Fases del ciclo de vida de los plaguicidas	Instancias responsables
Importación y exportación	SAGARPA/SSA/SEMARNAT/SECOFI/SHCP
Registro	SSA
Proceso y uso	SEMARNAT/SSA/SAGAR/STPC
Almacenamiento	SSA/SCT/STPS
Transporte	SCT/SSA/SEMARNAT/STPS
Comercialización	SAGAR/SECOFI/SSA
Efectividad biológica	SAGARPA
Establecimiento de Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas (LMR) en productos agrícolas	SSA/SAGARPA
Control de residuos en productos agrícolas	SSA
Control de calidad de plaguicidas	SSA
Descargas al agua	SEMARNAT/SSA/SEDEMAR
Emisiones al aire	SEMARNAT/SSA
Residuos peligrosos	SEMARNAT/SSA/SCT
Ambiente laboral	STPS/SSA
Salud ocupacional	SSA/STPS
Salud Ambiental	SSA
Saneamiento e impacto ambiental	SEMARNAT

Fuente: SEMARNAT, 2007

En cada uno de los plaguicidas del Catálogo se indica, la categoría toxicológica, los efectos adversos a la salud y medio ambiente, los cultivos en los que está autorizado, la formulación, los días de intervalo necesarios a respetar después de cada aplicación, y los límites máximos de residuos permitidos. Aunado a esto,

la SAGARPA elabora un Manual de Plaguicidas dirigido al personal técnico del campo, donde señala los plaguicidas recomendados para cada una de las plagas posibles en los cultivos, las dosis adecuadas para su aplicación, los intervalos de seguridad y los límites máximos de residuos. Ambos documentos tienen una difusión muy limitada y no se pueden consultar electrónicamente, lo que constituye un obstáculo importante para que el público tenga acceso a esta información [21]. En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 muestra los límites máximos permisibles para algunos plaguicidas y sus residuos en agua potable. Sin embargo, el metamidofos no se encuentra considerado [22].

### 1.3.6 Plaguicidas autorizados en México

El Catálogo Oficial de Plaguicidas, publicado anualmente por la CICOPLAFEST, contiene la lista y las especificaciones de uso de los plaguicidas autorizados y su categoría toxicológica. Lista 21 plaguicidas prohibidos para su importación, fabricación, formulación, comercialización. Además, menciona los plaguicidas de uso restringido en México, entre los cuales se encuentra el metamidofos. Existen en el país 37 plaguicidas que han sido prohibidos en otras partes del mundo, según información [23], como se muestra en la [Tabla 3](#).

**Tabla 3.** Plaguicidas prohibidos en otros países y autorizados en México.

Alaclor	DDT*	Forato	Metoxicloro	Paratión metílico	Vamidotión
Aldicarb	Dicofol	Fosfamidón	Mevinfos	Pentaclorofenol	2,4-D
Azinfos metílico	Diurón	Kadetrina	Monocrotofos	Procloraz	
Captafol	Endosulfán	Linuron	Ometoato	Quintoceno	
Carbarilo	Fenvalerato	Maneb	Oxyfluorfen	Sulprofos	
Captan	Ferban	<b>Metamidofos*</b>	Paraquat	Triazofos	
Clordano	Fonofos	Metidatión	Pirazofoz	Tridemorf	

\* Plaguicidas de uso restringido. Fuente: Pesticide Action Network (PAN), 2001.

### 1.3.7 Efectos ocasionados por los plaguicidas en la salud

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), salud se define como el estado de completo bienestar físico, mental y social. Los efectos de salud se dividen en mortalidad y morbilidad, que corresponden al número de muertes por unidad de población por unidad de tiempo y al número de casos no fatales de enfermedades reportables, respectivamente. Muchos de los plaguicidas, entre ellos los organofosforados, son de alta toxicidad y causan graves efectos inmediatos a los individuos expuestos. Los pesticidas organofosforados son inhibidores de la colinesterasa y se pueden absorber por todas las vías: oral, inhalatoria, dérmica, conjuntival, vaginal y rectal. En el caso de fosforados orgánicos que poseen en su estructura grupos paranitrofenilos, es posible encontrarlos en la orina de los pacientes, metabolitos como el p-nitrofenol. Sus metabolitos pueden almacenarse principalmente en los tejidos adiposos, riñón, hígado y glándulas salivares; su excreción se realiza por vía renal en forma relativamente rápida [1]. Es importante mencionar, que las intoxicaciones agudas de los trabajadores pueden afectar a individuos que debido a sus condiciones de pobreza y enfermedad están en riesgo especial. La mayoría de los plaguicidas empleados en la agricultura moderna tienen acción teratogénica y afectan los sistemas nervioso, endocrino e inmunológico, considerándose generadores potenciales de enfermedades como cáncer, asma e infertilidad, entre otras [24].

En México existen unos ocho millones de trabajadores agrícolas y hay miles de intoxicaciones por año [25, 26], entre los cuales el más común es el envenenamiento por plaguicidas organofosforados; los estados con mayor incidencia de morbilidad son el Estado de México, Michoacán, Jalisco, Veracruz, Puebla, Morelos, Chiapas, Sinaloa y Guanajuato [27].

### 1.3.8 Efectos de los plaguicidas en el ambiente

Los plaguicidas actúan a corto plazo sobre el ambiente cercano al lugar donde se aplicó y causan, por un lado, la contaminación inmediata de suelos, aguas

superficiales y subterráneas y aire y, por otro, la muerte de organismos a los que no se deseaba afectar, como los insectos enemigos naturales de las plagas o los que se consideran benéficos. Así mismo, los plaguicidas causan también la muerte de los organismos susceptibles entre los que constituyen la plaga y afectan momentáneamente el equilibrio fisiológico de todos los organismos expuestos a ellos, incluido los seres humanos. También deben incluirse las mortandades de aves y peces. Cuando la aplicación de plaguicidas es frecuente, dichos efectos son recurrentes y además de la alteración inmediata y temporal del ecosistema se generan efectos adversos a largo plazo, aunque los plaguicidas no sean persistentes ni sus aplicaciones continuas, causan desequilibrios ecológicos sucesivos que alteran los controles naturales y, con el tiempo, favorecen el desarrollo de las plagas.

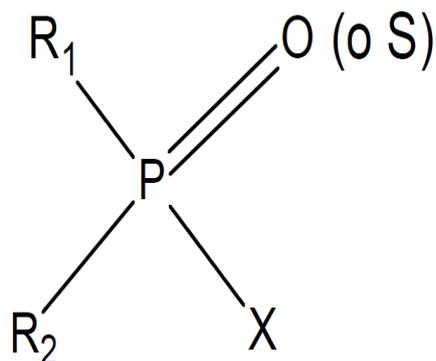
Entre los efectos a largo plazo en el ambiente es el desarrollo de resistencia en los organismos plaga y la aparición de nuevas plagas o de plagas secundarias, que los suelos y los mantos freáticos se contaminen de manera irreversible, lo que tiene consecuencias graves en las zonas en las que el agua para consumo humano, la reducción de la diversidad biológica y la bioacumulación y biomagnificación de los residuos de plaguicidas persistentes. La mayoría de estos efectos están asociados con la persistencia de las sustancias [28].

Una de las causas probables de la contaminación de plaguicidas en agua se le atribuye al uso indiscriminado en muchas actividades agrícolas, la mala disposición de los envases o productos obsoletos y la ausencia o inadecuación de los sistemas de tratamiento existentes para reducir la concentración de estos compuestos orgánicos en agua medio [29].

#### **1.4 Plaguicidas organofosforados**

Los plaguicidas organofosforados son compuestos orgánicos con una estructura química caracterizada por un átomo de fósforo pentavalente, el cual es tetra coordinado. Algunos compuestos tienen un átomo de oxígeno unido al fósforo por doble enlace y dos sustituyentes de éster. En los tionofosforados al átomo de

fósforo se le une un azufre por doble enlace y uno de los otros dos oxígenos puede ser reemplazado por otro azufre. El sustituyente X, es un buen grupo saliente y puede ser: un grupo que contiene nitrógeno cuaternario, un átomo de flúor u otro halógeno, un grupo ciano o tiociano, o un grupo alquilo, alcoxi, alquiltio, arilo o heterociclo (Fig. 2) [30].



**Fig. 2** Estructura química general de un plaguicida organofosforado [30].

Entre los organofosforados más representativos se encuentran: fenitrotión, dimetoato, diclorvos, triclorfon, **metamidofos**, clorpirifos, diazinon, etión, fentión y cumafós entre otros. Se utilizan como insecticidas, nematicidas, herbicidas, fungicidas, armas químicas, plastificantes y fluidos hidráulicos en la industria [31].

#### 1.4.1 Toxicocinética de los plaguicidas organofosforados

La toxicocinética se relaciona con los procesos que limitan la velocidad de absorción, distribución, metabolismo y excreción.

a) **Absorción:** Puede ser por vía oral, dérmica o inhalatoria. En general, una absorción por inhalación va acompañada de una absorción dérmica característica de una exposición ocupacional. La absorción dérmica es lenta y se facilita su ingreso al organismo debido a su propiedad lipofílica, así como de su formulación.

b) **Distribución y metabolismo:** Se distribuyen de forma rápida en el organismo y se acumulan en el tejido adiposo, hígado, riñones, músculo y glándulas salivares. Atraviesan la barrera hematoencefálica y la placentaria. Las rutas de metabolización son altamente específicas y dependen del grupo funcional sustituyente X unido a la estructura del éster. Así mismo, la vida media puede variar de horas a días dependiendo de la configuración química de cada plaguicida organofosforado, de su absorción y distribución.

c) **Eliminación:** Se eliminan por vía urinaria cuando su biotransformación ha generado metabolitos hidrosolubles, sin embargo; se han adelantado estudios donde la liposolubilidad de los plaguicidas organofosforados hace que permanezcan más de 48 horas en el organismo probablemente a causa de una redistribución desde el tejido adiposo hacia la sangre, incluso cuando se han tratado los síntomas iniciales [32].

#### 1.4.2 Efectos ocasionados por los plaguicidas organofosforados en la salud

Estos compuestos actúan por la fosforilación de la enzima acetilcolinesterasa, inhibiendo su capacidad de hidrolizar la acetilcolina, por lo que se acumula en el sistema nervioso.

Entre los diferentes síntomas por intoxicación aguda, pueden distinguirse tres formas:

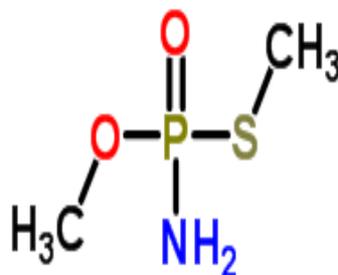
a) **Síndrome muscarínico** (por estimulación de las glándulas y fibras musculares lisas): actúa sobre el sistema nervioso autónomo lo que causa vómito, sudoración profusa, diarrea, salivación excesiva, lagrimeo, contracción de pupilas, cefalea, mareos, palidez, incontinencia urinaria, incontinencia rectal y broncoespasmo.

b) **Síndrome nicotínico** (por acción sobre las fibras musculares estriadas): causan calambres de los músculos abdominales y de las extremidades, temblores, bradicardia y trastornos del ritmo cardíaco.

c) **Síndrome neurológico** (por sobreestimulación de otras neuronas): causa irritabilidad, conducta psicótica, pérdida brusca de la conciencia y convulsiones. La muerte puede ocurrir por depresión respiratoria, edema pulmonar o bradicardia extrema [33].

### 1.5 Metamidofos

El metamidofos (Fig. 3) es un pesticida organofosforado sistémico con actividad insecticida y acaricida por ingestión y contacto, de buena acción residual, es absorbido por vía radical y foliar, se emplea en la agricultura desde 1970. Tiene efecto repelente sobre los adultos de aleiródidos (*aleyrodidae* = mosquitas blancas), impidiendo la puesta de huevos. Interfiere la transmisión de los impulsos nerviosos por inhibición de la acetilcolinesterasa. Su actividad puede durar hasta 3 semanas [20].



**Fig. 3** Estructura química del plaguicida metamidofos [20].

En México, el metamidofos es el segundo pesticida más utilizado [34]; según la reglamentación mexicana sobre plaguicidas, el metamidofos es un plaguicida restringido. Sin embargo, en otros países está en la lista de pesticidas altamente peligrosos de la International Pesticides Control Network (IPCN) [35].

Debido a sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 4), el metamidofos se considera un plaguicida semi-volátil, no se acumula en la cadena alimenticia y tejido adiposo; es moderadamente persistente y puede contaminar el agua superficial

[36, 37]. La vida media del metamidofos es < 5 días en suelo anaerobio, > 41 días en suelo aerobio, 27-52 días en agua, > 14 días por hidrólisis [38].

**Tabla 4.** Propiedades químicas y físicas de Metamidofos.

Identidad	Cristales incoloros
Fórmula	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> PS
Peso molecular	141.1 g/mol
Nombre químico	O, S-dimetilfosfamidotioato
Nombre IUPAC	Amino-metilsulfanil-fosforil-oxymetano
Tipo químico	Organofosfato
Densidad	1300 kg/m <sup>3</sup> ; 1.3 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	44.5 °C (material puro)
Solubilidad	En agua > 200 g/L a 20 °C Sumamente soluble en alcoholes y cetonas, poco soluble en éter y éter de petróleo
Log K <sub>ow</sub>	-0.8
K <sub>oc</sub>	20.92 mg/L
Presión de vapor	4.7 mPa (3.5x10 <sup>-5</sup> mmHg) (25 °C)
Reactividad	Estable con un pH de 3-8
Constante de Henry	8.64 x10 <sup>-10</sup> mmHg.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> (1.6 x10 <sup>-6</sup> Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ) a 25 °C
Toxicidad	LD <sub>50</sub> oral en ratas 13 mg/Kg LD <sub>50</sub> dérmica en conejos 110 mg/Kg

Fuente: Elaboración propia

#### 1.5.1 Toxicocinética de metamidofos

a) **Absorción:** Al ser parte de los plaguicidas organofosforados, puede ser por vía oral, dérmica o inhalatoria.

b) **Distribución y metabolismo:** No existen reportes sobre su distribución y metabolización en los seres humanos.

c) **Eliminación:** Se elimina por vía urinaria cuando su biotransformación ha generado su metabolito O, S-dimetilhidrógeno fosforotioato (O, S-DMPT) como biomarcador de exposición del metamidofos en orina [39].

### 1.5.2 Efectos de metamidofos en el ambiente

La presencia de residuos de pesticidas en el agua depende de las propiedades fisicoquímicas del plaguicida, de las características del suelo y de las condiciones climáticas [24, 40], existe evidencia de la presencia de metamidofos en una concentración de 92.77 ng/L a  $107 \pm 8.0$  µg/L en aguas fluviales y superficiales de Mérida, Venezuela [35, 37]. El cambio climático tiene un efecto relevante en su comportamiento y en su destino ambiental, ya que induce en mayor concentración, frecuencia de aplicación y su mezcla con otros ingredientes activos para mejorar su efectividad en los cultivos [41].

### 1.5.3 Efectos ocasionados por metamidofos en la salud

La OMS estima que alrededor de un 30% de todas las muertes a nivel mundial, se cometen por autointoxicación con plaguicidas, y la mayoría de ellos tiene lugar en zonas rurales agrícolas de países de ingresos bajos y medianos [42].

Por otro lado, un estudio médico cuidadoso reveló que algunos de los trabajadores expuestos a metamidofos mostraron intoxicación aguda y dolor de cabeza, irritaciones de la piel y de la mucosa nasal, así como náuseas cuando estaban en contacto con el pesticida. Se ha encontrado que tienen efectos negativos sobre los efectos reproductivos, un estudio reportó bajos niveles de esperma en los hombres que estuvieron expuestos a metamidofos. La exposición ocupacional a una mezcla de plaguicidas provocó un aumento significativo en el nivel de los daños del ADN [26].

## 1.6 Técnicas de tratamiento para la eliminación de plaguicidas

El objetivo del tratamiento de aguas residuales consiste en eliminar los contaminantes del agua o modificarlos concentrándolos en lodos residuales, todo esto para restaurar la calidad del agua, ya que los contaminantes son perjudiciales para la salud humana, para el entorno acuático y terrestre [43].

Estos sistemas normalmente se dividen en etapas encaminadas, en primer lugar, a la recolección del agua, posteriormente a la remoción de los contaminantes que son biodegradables y de mayor tamaño, seguidos de los de menor tamaño y los no biodegradables, continúa la aplicación de algún método de desinfección para la eliminación de microorganismos patógenos en el efluente y finalmente la separación de los lodos residuales. Las fases en las que se remueven o degradan los contaminantes del agua son el pretratamiento, el tratamiento primario, el tratamiento secundario y el tratamiento terciario o avanzado. Los métodos que se utilizan en cada uno de dichos tratamientos pueden ser físicos, biológicos o químicos, en los que se aplica algún reactivo para la conversión de contaminante [4].

Es urgente el desarrollo de tecnologías simples, de bajo costo y eficientes para la eliminación in situ de estos contaminantes en el ambiente. Actualmente estas tecnologías no existen o son ineficaces y son extraordinariamente caras. Como ejemplo, la FAO ha calculado que eliminar una tonelada de plaguicidas cuesta entre 3500 y 4000 dólares. Según Pinedo, 2010, los métodos más comunes en el tratamiento de aguas residuales se muestran en la Tabla 5 [44].

**Tabla 5.** Métodos más comunes en procesos de tratamiento de aguas residuales.

Pretratamiento	Tratamiento Primario	Tratamiento Secundario	Tratamiento Terciario
Cribas	Sedimentación	Lodos activados	Adsorción
Desmenuzadores	Flotación	Lagunas de aireación	Intercambio iónico
Desarenadores	Neutralización	Lagunas de estabilización	Ósmosis inversa
		Filtros biológicos	Electrodialisis
		Biodiscos	Desinfección

Fuente: Pinedo, 2010.

Existen diversos métodos para la eliminación de plaguicidas como se muestra en la [Tabla 6](#), entre los cuales destacan: degradación fotocatalítica, foto-Fenton combinada y oxidación biológica, procesos avanzados de oxidación, degradación aeróbica, membranas de nanofiltración, ozonación, coagulación, extracción de fluidos, extracción en fase sólida y adsorción.

**Tabla 6.** Métodos reportados en la literatura especializada para la eliminación de plaguicidas.

Método	Plaguicida	Matriz	%	Referencias
Adsorción	atrazina	Agua residual	39.0	[45]
Fotodegradación	amitrol	agua	86.8	[46]
Adsorción	malation	Agua acondicionada	90.0	[47]
Catálisis heterogénea	clorpirifos imidacloprid	Agua residual	96.0	[48]
Oxidación anódica	metamidofos	Agua	40.0	[49]

Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, los métodos reportados para la eliminación de metamidofos en la literatura especializada son escasos, sólo se han considerado los tratamientos por procesos de oxidación avanzada y procesos por biodegradación. Entre los métodos reportados por procesos de oxidación avanzada se encuentran: con degradación fotocatalítica por irradiación UV en presencia de nano-TiO<sub>2</sub> donde se reporta el 83.55 % de eliminación [50], degradación en presencia de Nano-TiO<sub>2</sub> Catalizador Dopado con Re<sup>1</sup> con 64.4 % de eliminación y 90.39 % de eliminación bajo irradiación UV, por degradación bajo irradiación UV con 96.0 % de eliminación [51], por oxidación anódica [52], por electro oxidación usando

electrodos de Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub> [49] ambos sin % de eliminación; por reacción de Fenton con 98.0 % de eliminación [53] y con metamidofos comercial en suspensión acuosa de titanio [54].

Con respecto a los tratamientos biológicos reportados se encuentran: el tratamiento con una molécula metilo trófica facultativa, identificada como MAP-1 de *Hyphomicrobium* degradó completamente 3.0 mg/L de metamidofos en 84 horas en condiciones óptimas (pH 7.0, 30 °C); una cepa identificada como 1s-69 de *Pseudomonas aeruginosa* degradó metamidofos en 7 días con 92.0 % de eliminación [38]. Sin embargo, otro estudio reportado, donde se utilizó *Burkholderia sp.* FDS-1 y *Stenotrophomonas sp.* G1 no pudo degradar al metamidofos; lo cual se puede explicar por la existencia de diversos factores que pueden afectar a las condiciones de degradación, como son la temperatura, pH, propiedades fisicoquímicas del plaguicida y la localización de las enzimas catabólicas [55].

### **1.7 Adsorción**

La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase [56]. La adsorción es un método eficaz para la descontaminación del agua; considera una de las mejores técnicas para la reutilización del agua en términos de costo inicial, flexibilidad y simplicidad de diseño, facilidad de operación e insensibilidad a los contaminantes tóxicos y que no da lugar a la formación de sustancias dañinas [57]; proporciona una tecnología atractiva cuando el adsorbente es barato y fácil de usar. Aunque este método de eliminación ha sido eficiente para diversos contaminantes, incluyendo los plaguicidas, en particular no ha sido considerado para metamidofos; y podría ser un método alternativo de eliminación. Atendiendo a la naturaleza de las fuerzas que provocan la adsorción, se puede distinguir la fisorción y quimisorción.

### 1.7.1 Fisorción

Comúnmente conocida como adsorción física, se debe principalmente a fuerzas de van der Waals. Las moléculas tanto del adsorbato como del adsorbente no comparten ni transfieren electrones, es decir, mantienen su individualidad. El proceso es reversible y no específico [58].

### 1.7.2 Quimisorción

Comúnmente conocida como adsorción química, en este tipo de adsorción se producen verdaderos enlaces químicos y es un fenómeno específico e irreversible. Es un proceso que se favorece por el incremento de temperatura [58].

En la adsorción sólido-líquido intervienen fuerzas de interacción, tales como: adsorbente-adsorbato, adsorbente-disolvente, adsorbato-disolvente y adsorbato-adsorbato. Es por eso por lo que la afinidad de un adsorbente por un adsorbato no depende sólo de la naturaleza de las interacciones entre ambos, sino también de la naturaleza del disolvente en el que el adsorbato se encuentra disuelto.

### 1.7.3 Factores que influyen en un proceso de adsorción

Entre los principales factores que influyen en un proceso de adsorción se encuentran:

- a) **Naturaleza del material sólido adsorbente:** Cuando un material sólido adsorbente tiene una mayor área superficial, mayor será la retención del adsorbato. La naturaleza química de la superficie influirá en los enlaces que se formen entre éste y el adsorbato y, por otro lado, sus propiedades texturales influirán tanto en la cantidad total de adsorbato retenida en el equilibrio como en la cinética de adsorción [59].

- b) **Naturaleza del adsorbato:** La solubilidad del adsorbato, su estructura química, o su naturaleza iónica son parámetros a tener en cuenta en un proceso de adsorción [60].
- c) **pH:** El pH de la fase líquida afecta tanto al material sólido adsorbente como al adsorbato. Por otra parte, el pH determina también el grado de disociación del adsorbato, de manera que se puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (especies en forma iónica) o su retención en la fase sólida (especies en forma neutra) [58].
- d) **Temperatura:** La adsorción es un fenómeno exotérmico, por lo que un aumento en la temperatura da lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. Pese a que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, algunos autores han observado que en algunos casos se produce el fenómeno contrario [61].
- e) **Naturaleza del disolvente:** Influye en las interacciones con el adsorbato. El grado de adsorción de un adsorbato varía dependiendo del disolvente en el que se encuentre disuelto. Otro factor importante es la tensión superficial del disolvente, que influye en el contacto entre el sólido y el líquido, y determinará la superficie eficaz para la adsorción [58].

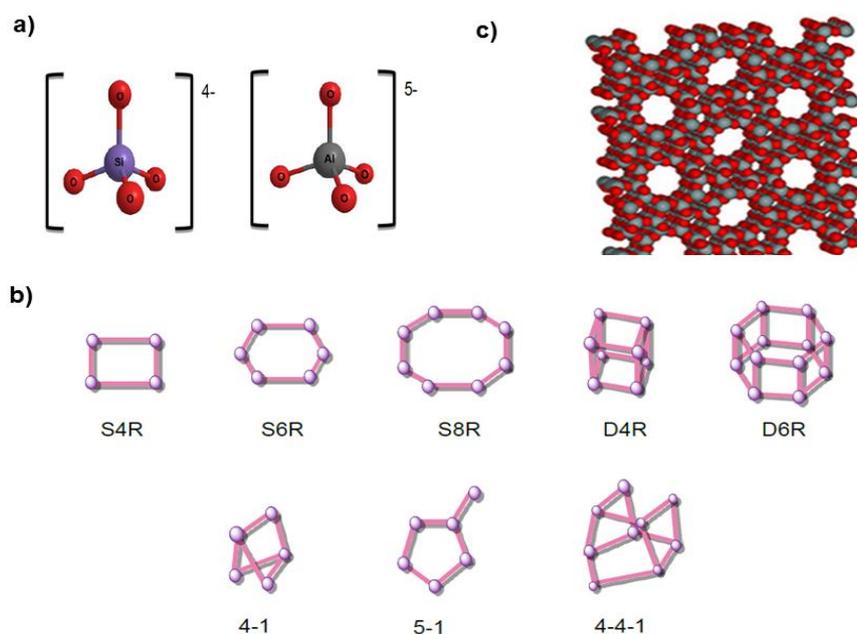
#### 1.7.4 Adsorbentes

El carbón activado es el más popular y el adsorbente más ampliamente utilizado, por otra parte, presenta ciertos problemas debido a su alto costo y a su regeneración. Por lo que ha surgido la necesidad del uso de adsorbentes de bajo costo y fácil accesibilidad. Dentro de los materiales alternativos, propuestos recientemente, se encuentran las zeolitas naturales [57].

#### 1.7.5 Zeolitas naturales, propiedades y aplicaciones

El término “zeolita” deriva de dos palabras griegas, *zeo*: que ebulle, y *lithos*: piedra y fue inicialmente utilizado para designar a una familia de minerales

naturales que presentaban propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua [62]. Una zeolita es mineral constituido por Si, Al y O, pertenece a la familia de los tectosilicatos; su estructura forma cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Poseen una unidad primaria de construcción que consta de un tetraedro, que contiene en el centro un catión que puede ser Si o Al principalmente, coordinado con cuatro átomos de O (Fig. 4a), uniéndose estos tetraedros a través de los átomos de O como se puede observar en la Fig. 4b. La sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  define la carga negativa de la estructura ya que el tetraedro de  $\text{SiO}_4$  tiene una carga total de -4 mientras que el tetraedro de  $\text{AlO}_4$  tiene una carga total de -5, esta carga negativa extra es compensada por cationes monovalentes o divalentes intercambiables como son  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , entre otros. Al ensamblarse las unidades primarias dan lugar a las unidades secundarias de construcción (Fig. 4b) y finalmente la estructura final del material consiste en el ensamblaje de unidades secundarias de construcción (Fig. 4c) con cavidades abiertas en forma de canales y de jaulas [63, 64].



**Fig. 4** Estructuras de una zeolita natural: a) Unidad primaria, b) Unidad secundaria y c) Representación esquemática tridimensional de tetraedros [63, 64].

Existen dos grandes grupos de zeolitas: las naturales y las sintéticas. En México existen abundantes yacimientos de zeolitas [65] como se muestra en la [Tabla 7](#).

**Tabla 7.** Tipos de zeolitas encontradas en la República Mexicana.

Zeolita	Ubicación
Analcima	Baja California Norte, Hidalgo, Jalisco
<b>Clinoptilolita</b>	Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, Puebla, <b>San Luis Potosí</b> , Sinaloa, Sonora, Tlaxcala, Veracruz
Chabasita	Baja California Norte, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Oaxaca
Escolecita	Baja California Norte, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Zacatecas
Estilbita	Chihuahua, Edo. de México, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Zacatecas
Erionita	Sonora
Heulandita	Baja California Sur, Guerrero, Jalisco, Oaxaca
Mordenita	Chihuahua, Guanajuato, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí y Sonora

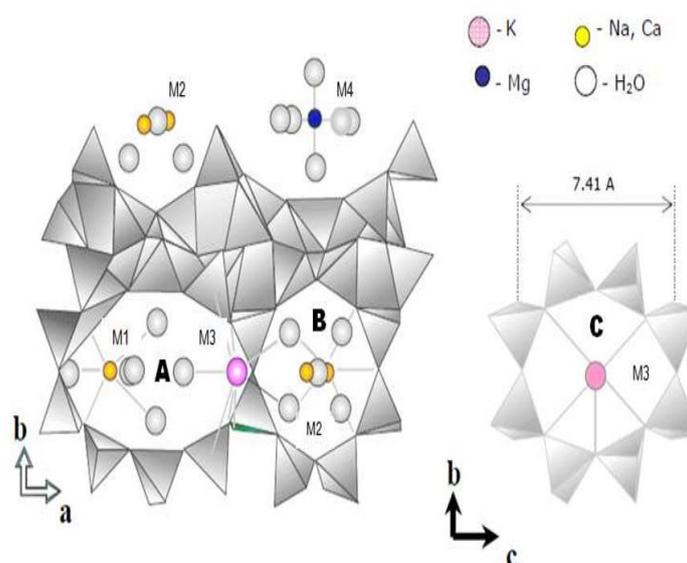
Fuente: [65].

Las zeolitas naturales están compuestas de una mezcla de distintas zeolitas y en la mayoría de los casos con cuarzo; además están constituidas principalmente de dos tipos de poros (microporos y mesoporos). Entre los materiales zeolíticos que son ampliamente usados en el tratamiento de agua para la remoción de diversos contaminantes debido a algunas de sus características, entre las que destacan, su intercambio iónico reversible, su alta estabilidad térmica, poseen buenas propiedades hidráulicas, son de bajo costo de extracción y

procesamiento, además de no ser tóxicos para el ser humano se destaca la clinoptilolita [63].

#### 1.7.6 Clinoptilolita

La clinoptilolita es una de las zeolitas de mayor abundancia en la naturaleza, y sus propiedades únicas, así como sus diversas aplicaciones han sido objeto de un gran número de investigaciones. La fórmula química de la clinoptilolita es  $(K_2, Na_2, Ca)_3[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24 H_2O$ , también puede contener iones  $Fe^{2+}$ . Se considera como una especie de alta sílice, su relación Si/Al está entre 4.0 y 5.5. La estructura de la clinoptilolita es monoclinica y está constituida por celdas elementales de tetraedros de aluminio y silicio. De acuerdo con la estructura química de la clinoptilolita, los tetraedros de  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$  se encuentran unidos en capas de 0.9 nm de ancho, unidas entre sí por átomos de oxígeno en la simetría plana y forman una estructura tridimensional, como se muestra en la Fig. 5. Los componentes principales de la estructura porosa consisten en tres canales huecos: dos canales paralelos, uno de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm (canal A) y un canal de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm (canal B) y por último un canal formado anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm (canal C). Los iones sodio y calcio ocupan los sitios M1 y M2 en los canales A y B, el sitio M3 está ocupado por el ion potasio y M4 por el ion magnesio. Las moléculas de agua ocupan 7 sitios en esta estructura [66, 67].



**Fig. 5** Componentes principales en la estructura cristalina de una zeolita tipo clinoptilolita [67].

Durante muchos años las zeolitas han sido utilizadas como catalizadores, agentes desecantes, para la sorción de gases, como tamices moleculares (para separar hidrocarburos) y como intercambiadores iónicos. En diferentes trabajos se han reportado que el acondicionamiento o pre-acondicionamiento de las zeolitas con iones de sodio es importante para incrementar las capacidades de intercambio catiónico y las eficiencias de remoción [68, 69].

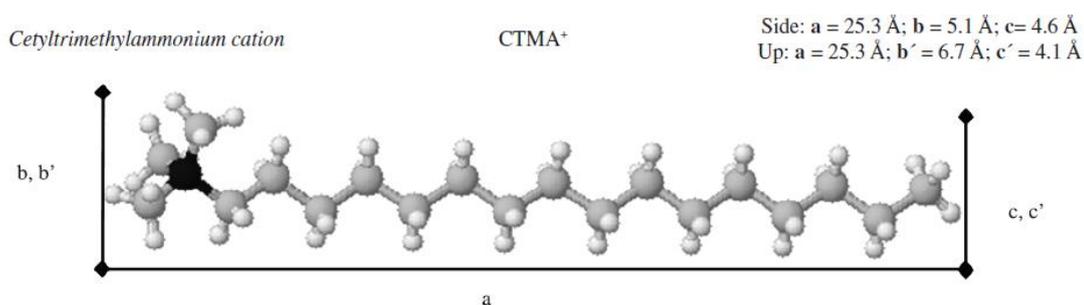
#### 1.7.7 Acondicionamiento de la zeolita natural con cloruro de sodio

Para mejorar la eficiencia de las zeolitas naturales como materiales adsorbentes e intercambiadores catiónicos, se ha llevado a cabo la modificación de éstas, utilizando diferentes sales inorgánicas como NaCl, CaCl<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, etc. El proceso de acondicionamiento se lleva a cabo cuando una zeolita se trata con un ion específico en solución, por ejemplo, Na<sup>+</sup>, con ello lo que se obtiene es el incremento del contenido de este catión en la zeolita. El material resultante recibe el nombre de “homoiónico” porque la mayoría de los cationes han sido

intercambiados por un ion específico. Aunado a esto, la homoionización se favorece cuando el pretratamiento de la zeolita se lleva a cabo a altas temperaturas [70].

#### 1.7.8 Modificación de la zeolita con surfactantes

Durante la última década, las modificaciones alternativas y novedosas han sido explotadas dando a las zeolitas nuevas propiedades que pueden incrementar sus aplicaciones. De hecho, modificaciones con surfactantes catiónicos, como sales cuaternarias de amonio de alto peso molecular proveen a las zeolitas como intercambiadores de aniones. La modificación de las zeolitas con surfactantes catiónicos le proporciona a la superficie características de hidrofílica a hidrofóbica, lo cual las hace útiles para usar en procesos para remover contaminantes aniónicos u orgánicos [6]. El tratamiento de las zeolitas con surfactantes catiónicos de cadena larga, como el Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) (Fig. 6), proporciona cargas en la superficie de la zeolita de negativas a positivas [71].



**Fig. 6** Estructura de Bromuro de hexadeciltrimetilamonio [71].

La sorción de un surfactante catiónico como lo es el HDTMA sobre la superficie externa de la zeolita natural puede regirse principalmente por el intercambio catiónico y las interacciones hidrófobas. A una concentración baja del surfactante, los cationes de éste se intercambian con los cationes

intercambiables de la zeolita natural hasta que se forma una monocapa de cationes del surfactante en la superficie externa. A concentraciones por encima de la Concentración Micelar Crítica (CMC), se forma una bicapa de moléculas del surfactante (admicela), las cuales están unidas a la superficie externa, donde la capa externa de las moléculas del surfactante está unida por interacciones hidrofóbicas. La carga superficial externa de la zeolita se cambia de negativa a positiva [72].

### **1.8 Métodos analíticos para cuantificación de plaguicidas**

Cabe hacer notar que la mayoría de las publicaciones relacionadas con la determinación de plaguicidas utilizan Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR) o Cromatografía de Gases (CG) con Espectrometría de Masas (EM) como método de detección. El gran potencial de estos métodos estriba en su capacidad para llevar a cabo determinaciones multianalito, en su especificidad, precisión, exactitud, reproducibilidad, así como en su excelente sensibilidad, que depende del detector utilizado. Estas características han facilitado la implantación de los métodos cromatográficos como métodos de validación en la detección de residuos de plaguicidas en alimentos, y muestras medioambientales. Los requerimientos de una muestra para ser analizada por CG/EM radican en que los compuestos deben ser volátiles y ser estables térmicamente bajo las condiciones de temperatura del inyector, la columna y del horno para obtener la separación [31]. En esta medida, el surgimiento de la Cromatografía Líquida con Espectrometría de Masas, según sus siglas en inglés (LC/MS) ha ayudado a resolver la problemática analítica respecto a los analitos hidrofílicos, termolábiles y no volátiles, que no son cubiertos suficientemente por la técnica establecida de CG/EM [73]. Los estudios realizados para el análisis de plaguicidas y sus metabolitos empleando LC/MS han satisfecho los requerimientos de sensibilidad y selectividad [74]. Sin embargo, en México son pocos los laboratorios que cuentan con equipos de CG/EM o LC/MS porque son sumamente costosos, por lo que se está en búsqueda de métodos de cuantificación más accesibles como es la Espectrofotometría de UV-Vis.

En la [Tabla 8](#) se muestran algunos estudios realizados para la determinación de plaguicidas por CLAR y CG con diversos detectores en diferentes matrices.

**Tabla 8.** Estudios realizados para la determinación de plaguicidas.

Matriz	Método realizado	Plaguicida	Referencia
Agua residual	CLAR detector UV	Atrazina	[45]
Agua	CLAR detector fotodiodos	Amitrol	[46]
Suelos	CLAR detector UV	Carbofurano	[75]
Tomate	LC-ESI MS/MS	57 pesticidas	[76]
Agua	CLAR detector UV LC-MS	Atrazina	[77]
Agua acondicionada	CG/MS	DDT Endosulfán	[78]
Agua subterránea	CLAR con detector UV	Clorpirifos Imidaclorpid	[48]
Suelos	CG detector termoiónico	Metamidofos	[79]
Agua acondicionada	CG detector TSD	Metamidofos	[80]
Agua de río	CG acoplado a masas	Metamidofos	[81]
Suelos	CLAR con detector UV	Acefato Metamidofos	[82]
Arroz	CG detector FPD	Metamidofos	[83]

NA: no aplica ND: no determinado

Fuente: Elaboración propia.

### **1.9 Cinéticas de adsorción**

La cinética de adsorción describe la velocidad a la cual, las moléculas denominadas adsorbatos presentes en una solución se adhieren a la superficie de un material sólido adsorbente; permite determinar el tiempo de equilibrio del

proceso. Además, los parámetros cinéticos permiten la predicción de la velocidad de adsorción, la cual proporciona información importante para el diseño y modelado de un proceso [84].

Actualmente, existen numerosos modelos matemáticos empíricos ampliamente utilizados para analizar la cinética en un proceso de adsorción, algunos de los cuales destacan por su fácil aplicación e interpretación, entre los cuales se encuentra el modelo de pseudo primer orden (Lagergren), de pseudo segundo orden (Ho) y de segundo orden (Elovich).

### 1.9.1 Modelo cinético de pseudo primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, comúnmente usado para materiales sólidos adsorbentes con superficie homogénea; la velocidad de sorción es proporcional a la concentración instantánea del material a adsorber [85, 86].

La relación que describe al modelo en forma lineal es:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - Kt \quad (1)$$

De esta forma, representando los valores de  $\ln (q_e - q_t)$  frente a  $t$ , se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción  $K$  y la concentración del soluto en el equilibrio ( $q_e$ ) a partir de la pendiente y la ordenada.

La ecuación en forma no lineal es la siguiente:

$$q_t = q_e(1 - e^{-Kt}) \quad (2)$$

donde  $K$  es la constante de sorción de Lagergren (1/h),  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido al equilibrio (mg/g),  $q_t$  es la cantidad de adsorbato retenido a un tiempo  $t$  (mg/g) y  $t$  es el tiempo (h).

### 1.9.2 Modelo cinético de pseudo segundo orden

Este modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente. El mecanismo considera la presencia de fuerzas de valencia o el intercambio y compartimiento de electrones entre el adsorbato y el material adsorbente [87]. La relación que describe al modelo es:

$$q_t = \frac{Kq_e^2 t}{1 + Kq_e t} \quad (3)$$

donde  $K$  es la constante de pseudo segundo orden (g/mg h),  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenido al equilibrio (mg/g),  $q_t$  es la cantidad de adsorbato retenido a un tiempo  $t$  (mg/g) y  $t$  es el tiempo (h).

Ordenando la ecuación anterior se tiene:

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

Si se representa  $\frac{t}{q_t}$  frente a  $t$  se obtiene, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de  $q_e$  y  $K$ , respectivamente.

### 1.9.3 Modelo cinético de segundo orden

Este modelo se ha utilizado generalmente para cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos; se satisface cuando se llevan a cabo procesos de

quimisorción y es adecuado para materiales altamente heterogéneos y se representa con la siguiente ecuación [88, 89]:

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

Linearizando la ecuación anterior se tiene:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

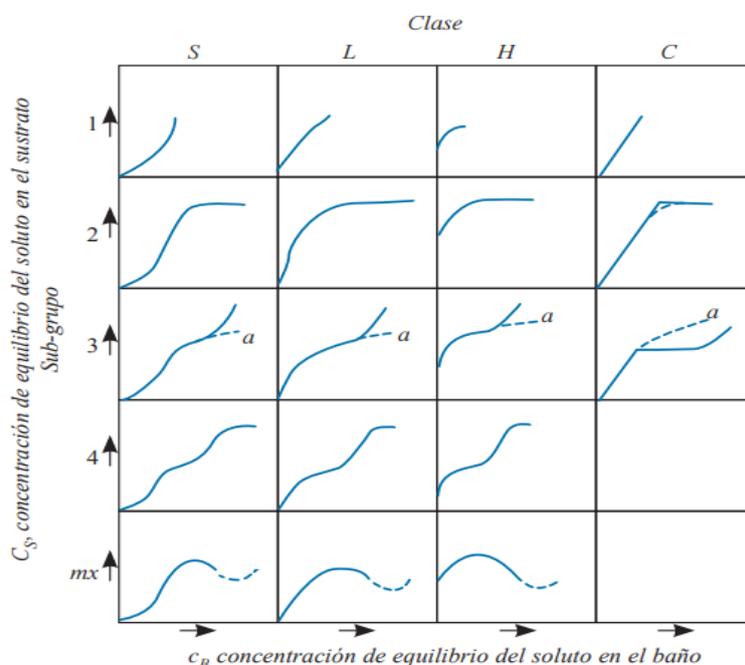
donde  $q_t$  es la cantidad de contaminante retenido a un tiempo  $t$  (mg/g),  $\alpha$  es la constante de adsorción del contaminante (mg/g h),  $\beta$  está relacionada a la superficie cubierta (g/mg) y  $t$  es el tiempo (h).

### **1.10 Isotermas de adsorción**

En un proceso de adsorción se produce una acumulación del adsorbato en la superficie del material sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en la disolución. Por lo que la velocidad de adsorción disminuirá a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción aumentará. Así llegará un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido; en ese momento se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente,  $q_e$ , como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio,  $C_e$ , a una temperatura fija, esto se conoce como *isoterma de adsorción*. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido,  $q_e$ , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa [90].

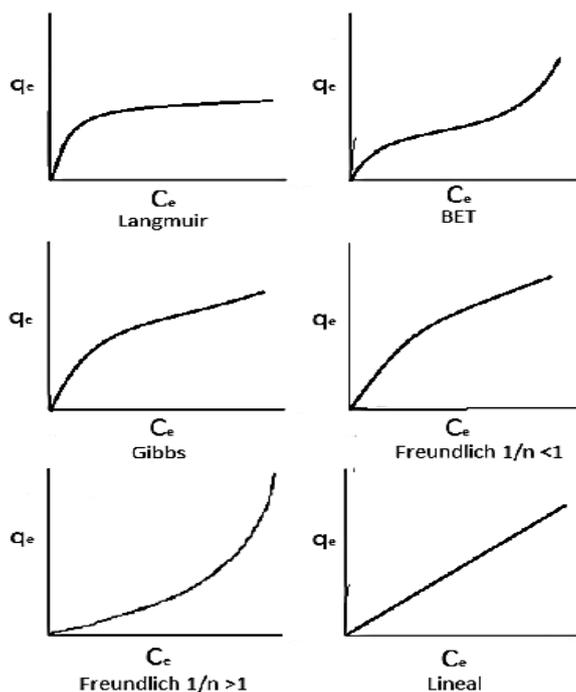
### 1.10.1 Tipos de isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción presentan diversas formas, dependiendo del sistema que se trate, y proporcionan una información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato. La clasificación más aceptada de las isothermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por Giles y Smith [91], que las divide en cuatro clases en función de la forma del tramo inicial de las mismas, y en varios subgrupos dependiendo del tramo final como se muestra en la Fig. 6.



**Fig. 6** Clasificación de Giles para isothermas de adsorción [91].

Fonseca y colaboradores en 2015, reportaron otra clasificación de acuerdo con la forma de la isoterma correspondiente como se observa en la Fig. 7:



**Fig. 7** Clasificación de Isotermas de adsorción [92].

Existen diversos modelos teóricos para la descripción de las isotermas de adsorción, que difieren entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada uno de ellos. Los modelos más empleados en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido de un solo componente se basan tanto en modelos termodinámicos como semiempíricos. Los primeros están obtenidos a partir de modelos teóricos de adsorción en función de las propiedades termodinámicas del adsorbente y la fase fluida; los semiempíricos son el resultado de un ajuste de datos experimentales a determinadas funciones, si bien en ocasiones pueden presentar una base termodinámica.

A continuación, se detallan los modelos más comúnmente empleados para el ajuste e interpretación de los datos experimentales obtenidos en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido de un solo componente:

### 1.10.2 Modelo Lineal

También conocido como modelo de partición lineal. Este modelo indica que la acumulación de soluto en el adsorbente es directamente proporcional a la concentración de la fase de soluto en la solución [93, 94], como lo indica la expresión:

$$q_e = K_d C_e \quad (7)$$

donde  $q_e$  es la cantidad de soluto retenido (mg/g),  $K_d$  es el coeficiente de distribución o partición, dado por la pendiente del trazo lineal de los datos de la isoterma y representa el coeficiente de adsorción, y  $C_e$  es la concentración del soluto en la solución acuosa en el equilibrio (mg/L).

### 1.10.3 Modelo de Langmuir

Fue el primer modelo que se propuso, se utiliza para estimar la máxima capacidad de adsorción, así mismo es válida para la adsorción en monocapa saturada por las moléculas de adsorbato sobre una superficie del adsorbente que contiene un número finito de sitios activos. Además, considera que las moléculas se adsorben en lugares definidos en la superficie y que la energía de adsorción es constante (superficie homogénea) e independiente de la superficie que se cubre, la sorción se produce sólo en determinados lugares y no hay interacción entre las moléculas retenidas [95, 96]. Este modelo está descrito por la ecuación:

$$q_e = \frac{q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Linearizando la ecuación se expresa:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o K_L} + \frac{1}{q_o} C_e \quad (9)$$

donde  $q_o$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso adsorbente necesaria para formar una monocapa en la superficie (mg/g) también conocida como máxima capacidad de sorción ( $q_{max}$ ),  $K_L$  es la constante relacionada con la energía o la entalpía neta de la adsorción (L/mg),  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) y  $C_e$  es la concentración de adsorbato en la solución al equilibrio (mg/L).

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden expresarse por una constante llamada parámetro de equilibrio  $R_L$ , el cual indica la naturaleza de la adsorción (Tabla 9), está definido por la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (10)$$

donde  $K_L$  es la constante relacionada con la energía o la entalpía neta de la adsorción (L/mg), y  $C_o$  es la concentración inicial de adsorbato en la solución (mg/L) [97, 98].

**Tabla 9.** Tipos de adsorción de acuerdo al valor de  $R_L$ .

$R_L$	Tipo de adsorción
$R_L > 1$	No favorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

Las consideraciones básicas del modelo de *Langmuir* son:

- 1) Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos en la superficie del adsorbente.
- 2) Cada sitio puede acomodar solamente a una molécula (monocapa).
- 3) El área de cada sitio es una cantidad fija determinada solamente por la geometría de la superficie.
- 4) La energía de adsorción es la misma en todos los sitios.

#### 1.10.4 Modelo de Freundlich

Es el modelo más utilizado como modelo de isoterma no lineal, ya que ha demostrado ser termodinámicamente riguroso para los casos de sorción en superficies heterogéneas, en donde las variaciones de las energías de sorción, como una función de la superficie cubierta, son estrictamente debidas a las variaciones en el calor de adsorción [99-101].

El modelo de la isoterma de Freundlich es una expresión empírica que implica la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías, relaciona la distribución de un soluto con los coeficientes de actividad y refleja las interacciones intermoleculares del soluto en ambas fases. Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones con mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas [101].

La ecuación de la isoterma de Freundlich en forma no lineal se expresa:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

La forma linearizada de la ecuación es:

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (12)$$

donde  $q_e$  es la cantidad de adsorbato por unidad de peso adsorbente (mg/g),  $K_f$  es la constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción (L/g),  $n$  es la constante de adsorción, cuyo recíproco indica la intensidad de la adsorción y  $C_e$  es la concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg/L).

La constante  $K_f$  es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción, mientras que  $\frac{1}{n}$  es una función de la fuerza de adsorción en el proceso de sorción. Si  $n = 1$  entonces la partición entre las dos fases es independiente de la concentración. Si el valor de  $\frac{1}{n} < 1$ , indica una adsorción normal. Por otro lado, la relación  $\frac{1}{n} > 1$  indica una adsorción cooperativa. Los parámetros  $K_f$  y  $n$  son característicos del sistema sorbente-sorbato, que debe determinarse mediante el ajuste de datos. La relación  $\frac{1}{n}$  es un parámetro de heterogeneidad, cuanto menor es  $\frac{1}{n}$ , mayor es la heterogeneidad esperada. Si  $n$  está entre uno y diez, esto indica un proceso de sorción favorable [63].

#### 1.10.5 Modelo de Langmuir-Freundlich

Reconociendo el problema del aumento continuado en la cantidad adsorbida con el aumento de la concentración, como sucede en la ecuación de Freundlich, se propone una ecuación similar en forma a la de Freundlich pero que incorpora un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta [102].

La isoterma está dada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max} K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (13)$$

donde  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenida por gramo de adsorbente en equilibrio (mg/g),  $K_{LF}$  es la constante de equilibrio que indica la capacidad de adsorción (L/g),  $n$  es la constante de adsorción, cuyo recíproco indica la intensidad de la adsorción y  $C_e$  es la concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg/L).

### *1.11 Determinación de los parámetros termodinámicos*

Los parámetros termodinámicos como la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ); entropía ( $\Delta S^\circ$ ) y energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), nos permiten explicar los mecanismos de adsorción llevados a cabo por los sistemas estudiados [98, 103-105].

Las propiedades termodinámicas se obtienen por la variación de la constante de equilibrio de adsorción ( $K_{ads}$ ), un parámetro que es conocido también como coeficiente de distribución.  $K_{ads}$  depende de la temperatura y se obtiene a partir de la ecuación:

$$K_{ads} = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

donde  $K_{ads}$  es el coeficiente de distribución en (L/g), ( $q_e$ ) es la capacidad de adsorción en el equilibrio en (mg/g) y ( $C_e$ ) es la concentración del adsorbato en el equilibrio en (mg/L), respectivamente.

Está  $K_{ads}$  relacionada con la energía libre de Gibbs por la siguiente ecuación termodinámica:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{ads} \quad (15)$$

donde  $\Delta G^{\circ}$ ,  $T$ ,  $R$  y  $K$  son, la energía libre de Gibbs, temperatura absoluta en grados Kelvin,  $R$  es la constante de los gases ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ /mol K) y  $K_{ads}$  es el coeficiente de distribución en (L/g), respectivamente.

La energía libre de Gibbs permite discernir si un proceso es espontáneo o no espontáneo. Si el valor de  $\Delta G^{\circ}$  es negativo, la reacción se considera espontánea y si es positivo es no espontánea [98, 103-105].

La entalpía de adsorción aporta información acerca del carácter endotérmico o exotérmico del proceso, además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos). Y la entropía de adsorción permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente [98, 103-105].

La entalpía y la entropía del proceso de adsorción se calculan usando la ecuación de Van't Hoff en su forma linearizada se muestra en la siguiente ecuación:

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (16)$$

donde  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$ ,  $T$ ,  $R$  y  $K_{ads}$  son, el cambio de entalpía, cambio de entropía, temperatura absoluta en grados Kelvin,  $R$  es la constante de los gases ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ /mol K) y  $K_{ads}$  es el coeficiente de distribución en (L/g), respectivamente.

Al graficar  $\ln K$  vs.  $1/T$ , se obtiene  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , el valor de  $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$  como la pendiente y el valor de  $\frac{\Delta S^\circ}{R}$  como la ordenada.

Otra forma de obtener el valor de  $\Delta S^\circ$  se puede calcular mediante la ecuación:

$$\Delta G^\circ = (\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) \quad (16)$$

donde  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  y  $T$ ,  $R$  son, el cambio de entalpía, energía libre de Gibbs, entropía y temperatura absoluta en grados Kelvin.

Si el valor de  $\Delta H^\circ$  es negativo, la reacción se considera exotérmica y si es positivo es no endotérmica.

Si el valor de  $\Delta S^\circ$  es positivo indica un aumento en el grado de desorden molecular. Si valor de  $\Delta S^\circ$  es negativo indica que disminuyó el grado de desorden molecular, es decir, que la estructura del material adsorbente no se afectada por la adsorción del analito.

## II. JUSTIFICACIÓN

La presencia de plaguicidas en el ambiente ha ocasionado una gran preocupación a nivel mundial; por lo que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), la Unión Europea (EUA), la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), la Organización Internacional del Trabajo (OIT) y la Organización Mundial de Salud (OMS) han implementado normas y procedimientos desarrollados para establecer los límites máximos permisibles de residuos de plaguicidas tanto en aguas, alimentos, aire y suelos [35].

Cabe destacar que el agua es uno de los recursos más abundantes en la naturaleza y esencial para todos los seres vivos y en las últimas décadas su uso se ha incrementado, por lo tanto, ha sido susceptible de contaminación por innumerables sustancias, entre ellas, los plaguicidas; así que su contaminación se ha convertido en uno de los problemas ambientales más graves de nuestro siglo [106].

México es uno de principales países productores y exportadores de flores, frutas y hortalizas. En este contexto, el Estado de México representa aproximadamente el 55% de la producción florícola total a nivel nacional, de ahí su importancia como actividad económica. Sin embargo, el uso indiscriminado de plaguicidas por la falta de asesoría técnica, un inadecuado equipo de protección personal para su aplicación y la inapropiada disposición de los envases después de su uso, han generado una serie de daños tóxicos tanto en los pobladores como en el ecosistema [107].

Diversos plaguicidas utilizados en México han sido prohibidos en otros países debido a su toxicidad según la CICOPAFEST. Actualmente se encuentran

registrados 186 plaguicidas considerados altamente peligrosos según la lista de pesticidas de la International Pesticides Control Network (IPCN), de los cuales, 37 han sido prohibidos en otros países y están autorizados como de uso restringido en nuestro país [2]; entre ellos se encuentra el metamidofos, que es el segundo pesticida más utilizado en México [34].

Los fosforoamidotoatos son plaguicidas organofosforados solubles en agua, principalmente utilizados en la agricultura para control de plagas en flores, vegetales y frutas. El metamidofos es conocido como un plaguicida altamente tóxico que impacta negativamente en las comunidades microbianas del suelo, fauna, flora y en la salud humana agua contaminada [26, 108-110].

En humanos, la exposición al metamidofos actúa a través de contacto directo, inhalación o ingestión. La exposición a altas concentraciones de metamidofos puede causar la acumulación de la acetilcolina en tejidos neuronales y no neuronales [111-113]; resultando daño en el sistema respiratorio, convulsiones, arritmia cardíaca, y otros como daño al ADN [114-116]. Por otra parte, bajas concentraciones de metamidofos pueden producir alteraciones bioquímicas relacionadas a dolor abdominal, náusea, diarrea, salivación, fatiga, depresión, ansiedad y confusión [114, 117]. Además, ocasiona disminución de producción de espermatozoides, propiciando la infertilidad en los hombres; por lo que se encuentra clasificado en la categoría I como sustancia altamente tóxica según la EPA y la OMS [26].

Aunado a lo anterior, son limitados los estudios relacionados a la eliminación de plaguicidas mediante materiales sólidos adsorbentes [47, 118]. Sin embargo, a la fecha no existe algún dato referente a la adsorción de metamidofos con materiales zeolíticos. Cabe mencionar que los materiales zeolíticos como adsorbentes poseen bajo costo de extracción, factibilidad en diversos tratamientos como el acondicionamiento para su intercambio y la modificación con surfactantes catiónicos para la adsorción de sustancias orgánicas o aniones, así como su disponibilidad y la estabilidad térmica que presentan al someterlas a varios procesos.

Debido a la problemática antes mencionada, es importante proponer nuevos métodos para el tratamiento de aguas residuales que contengan este tipo de contaminantes por lo que el presente trabajo de investigación plantea un estudio sobre el comportamiento de adsorción de metamidofos en potenciales materiales sólidos adsorbentes que permitan su eficiente remoción, con lo cual se abre un panorama muy amplio de investigación en esta área. En esta investigación se llevó a cabo todo un estudio sistemático sobre el comportamiento de adsorción de metamidofos presente en medio acuoso con materiales zeolíticos en función de diversos parámetros fisicoquímicos tales como el efecto de: el tiempo de contacto, la concentración del plaguicida, la cantidad del adsorbente, y el pH de los sistemas sólido/líquidos a estudiar. Así mismo, se determinaron parámetros termodinámicos, tales como entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, en función de la temperatura.

## III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 3.1 Hipótesis

La modificación con hexadeciltrimetilamonio de la zeolita natural tipo clinoptilolita permitirá la remoción de metamidofos en medio acuoso de manera eficiente.

### 3.2 Objetivo general

Evaluar la capacidad de adsorción de metamidofos en medio acuoso con una zeolita natural tipo clinoptilolita modificada con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) en un sistema en lote.

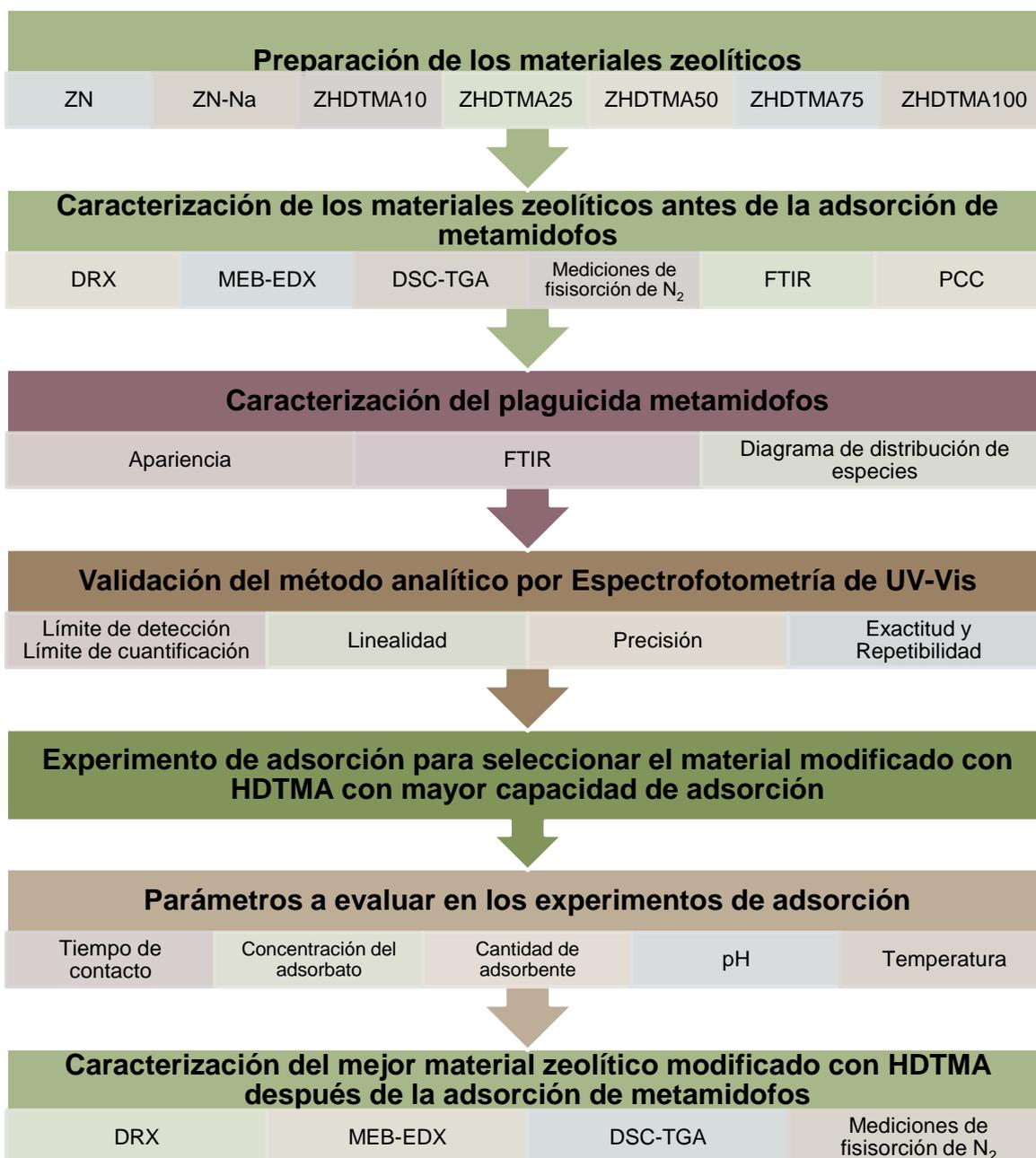
### 3.3 Objetivos específicos

- Acondicionar la zeolita natural de un yacimiento de San Luis Potosí con NaCl para homogenizar el material.
- Modificar a la zeolita sódica con diferentes concentraciones (10, 25, 50, 75 y 100 mM) de Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) para favorecer la adsorción de moléculas orgánicas como metamidofos.
- Caracterizar fisicoquímicamente a la zeolita natural, sódica y modificadas con HDTMA mediante el empleo de diferentes técnicas analíticas como son: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX), Análisis termogravimétrico (DSC-TGA), Mediciones de fisisorción de nitrógeno, Espectroscopia por Infrarrojo (FTIR) y Punto de Carga Cero ( $pH_{PCC}$ ) con la finalidad de determinar sus propiedades estructurales y texturales.

- Establecer el método analítico por Espectrofotometría UV-Vis para la cuantificación de metamidofos en medio acuoso.
- Seleccionar la zeolita modificada con HDTMA con la mayor capacidad de adsorción de metamidofos.
- Evaluar las cinéticas de adsorción de metamidofos con los materiales zeolíticos (ZN, ZN-Na, ZHDTMA con mayor capacidad de adsorción) para determinar el efecto del tiempo de contacto entre las fases sólido-líquido y establecer las condiciones de equilibrio.
- Determinar las isotermas de sorción de metamidofos con los materiales zeolíticos (ZN, ZN-Na, ZHDTMA con mayor capacidad de adsorción) para evaluar el efecto de la concentración de metamidofos en el proceso de sorción y la capacidad máxima de adsorción en el sistema zeolita modificada con HDTMA-metamidofos en medio acuoso.
- Evaluar el efecto de la cantidad del adsorbente en el comportamiento de adsorción del metamidofos, solo con el mejor material modificado.
- Evaluar la influencia del pH de la solución en el proceso de adsorción de metamidofos y establecer el valor de pH en el cual se obtenga una mayor remoción de metamidofos, solo con el mejor material modificado.
- Evaluar la influencia de la temperatura sólo con el mejor material modificado. Determinar los estudios termodinámicos con el proceso de adsorción más eficiente como una función de la temperatura de los sistemas para obtener la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y entropía ( $\Delta S^\circ$ ) respectivamente; que permitirán explicar los mecanismos de adsorción llevados a cabo por el sistema.
- Caracterizar fisicoquímicamente a la zeolita modificada con HDTMA obtenida después del proceso de adsorción de metamidofos más eficiente mediante el empleo de diferentes técnicas analíticas como son: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX), Análisis termogravimétrico (DSC-TGA) y Mediciones de fisisorción de nitrógeno.

## IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Fig. 8 se describe en forma general la metodología de la investigación:



**Fig. 8** Diagrama general de la metodología para el proyecto.

#### **4.1 Reactivos**

El estándar de metamidofos, el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) y el 4-p-(dimetilamino) benzaldehído se adquirieron de Sigma Aldrich. El hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, nitrato de plata, cloruro de sodio, nitrato de sodio y metanol fueron adquiridos de marca Fermont grado analítico. Se utilizó agua desionizada grado mili Q.

#### **4.2 Preparación de los materiales zeolíticos**

##### 4.2.1 Zeolita natural

El adsorbente original utilizado en esta investigación fue obtenido de un yacimiento de San Luis Potosí, México. La zeolita natural se trituró en un mortero de ágata y se tamizó para obtener un tamaño de grano entre 0.420-0.841 mm. Se identificó como ZN.

##### 4.2.2 Zeolita acondicionada con NaCl

Se transfirieron 100 g de ZN a un matraz que contenía 1000 mL de una solución de NaCl 0.1 M. La mezcla se puso a reflujo durante 3 h; después de eso, las fases se separaron por decantación, se prepararon otros 1000 mL de solución fresca de NaCl 0.1 M y se añadieron a la fase sólida, y se repitió el reflujo durante otras 3 h. Cuando se terminó el segundo reflujo, la zeolita sódica se decantó y se lavó varias veces, después de cada lavado se añadieron algunas gotas de solución de  $\text{AgNO}_3$  0.1 M hasta que no detectar presencia de iones cloruro (precipitado blanco). Finalmente, se secó al aire y se identificó como ZN-Na.

#### 4.2.3 Zeolita modificada con diferentes concentraciones de HDTMA

100 g de ZN-Na se pusieron en contacto por separado, con 1000 mL de solución de diferentes concentraciones de HDTMA (10, 25, 50, 75 y 100 mM) y cada una se agitó durante 48 h a 30 °C bajo agitación constante de 100 rpm en un baño de temperatura controlada. Las mezclas se decantaron y las fases sólidas se lavaron para eliminar el exceso de surfactante. Finalmente, los materiales se secaron al aire y se identificaron como ZHDTMA10, ZHDTMA25, ZHDTMA50, ZHDTMA75 y ZHDTMA100.

### **4.3 Caracterización de las zeolitas**

Todas las zeolitas se caracterizaron por diversas técnicas como son DRX, MEB-EDS, DSC-TGA, mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>, FTIR y pH<sub>PCC</sub>. Además, se caracterizó sólo el mejor material modificado con HDTMA después del contacto con el plaguicida metamidofos (ZHDTMA25-MDP) por DRX, MEB-EDS, DSC-TGA y mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>.

#### 4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se realizó con un difractómetro SIEMMENS D5000 usando radiación CuK $\alpha$  operada a 40 kV con un intervalo de barrido angular de 5°-70° en 2 $\theta$  y una velocidad de barrido de 0.03°/s para su parámetro de red. Los patrones DRX obtenidos se compararon con los objetivos patronales del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), siglas en inglés.

#### 4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

Para la morfología de la superficie y la composición química de los materiales zeolíticos se utilizó un microscopio electrónico de alto vacío: JEOL JMS-5900 LV a 25 kV equipado con una sonda (EDS Oxford). Todos los materiales zeolíticos

se colocaron sobre un soporte de aluminio de tipo carbono y se recubrieron con una capa de oro durante 2 min, utilizando un plato Denton Vacuum Desk II para evitar efectos de carga; las imágenes se obtuvieron con un detector de electrones retro dispersados. Para los microanálisis elementales (EDX), las muestras se pulverizaron con carbono y se realizaron sobre un número significativamente elevado de puntos, con el fin de detectar una posible distribución heterogénea de los elementos sobre las superficies.

#### 4.3.3 Análisis termogravimétrico (DSC-TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó usando un SDT Q600 TA Instruments bajo flujo de N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde 30-950 °C para determinar la estabilidad térmica de los materiales zeolíticos.

#### 4.3.4 Mediciones de fisorción de N<sub>2</sub>

Las características texturales de los materiales zeolíticos, tales como el área superficial por el método BET ( $A_{BET}$ ), el volumen total de poro ( $V_{Tp}$ ), el diámetro promedio de poro ( $d_p$ ) y las isotermas de desorción de adsorción se realizaron a través de mediciones de fisorción de N<sub>2</sub> utilizando un equipo de fisorción de Japón BEL INC Belsorp modelo Max Equipo a 77 K. Antes de cada medición, las muestras se desgasificaron a vacío con flujo de N<sub>2</sub> a 200 °C durante 2 horas. El método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) se usó para calcular la distribución del tamaño de poro.

#### 4.3.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Los espectros infrarrojos se realizaron en el intervalo de número de onda de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> utilizando un espectrofotómetro Nicolet 360 FT-IR ESP para determinar la presencia de grupos funcionales en materiales zeolíticos a temperatura ambiente. Las muestras se prepararon usando el sedimento de KBr con 1% de muestra zeolítica.

#### 4.3.6 Punto de Carga Cero ( $pH_{PCC}$ )

Se colocaron 100 mg de cada zeolita por separado, con 10 mL de solución de  $NaNO_3$  0.1 M a pH inicial ( $pH_0$ ) de 1.0 a 11 (por triplicado), ajustando con HCl 0.1 M o soluciones de NaOH 0.1 M, dependiendo del caso, con un potenciómetro PHM210 a 25 °C a 100 rpm durante 24 h. Se tomaron lecturas finales de pH ( $pH$ ) para cada muestra (por triplicado). El cálculo del punto de carga cero se llevó a cabo trazando el  $\Delta pH$  ( $pH - pH_0$ ) frente a  $pH_0$ . Cuando la intersección de la curva con el eje X es igual a cero (donde  $pH = pH_0$ ) proporciona el valor de pH correspondiente del punto de carga cero.

### **4.4 Caracterización del plaguicida metamidofos**

#### 4.4.1. Apariencia

El estándar de metamidofos es un polvo blanco cristalino o ligeramente amarillo, muy higroscópico.

#### 4.4.2 Identidad por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Se utilizó un equipo NICOLET modelo 550 dentro de un intervalo de 400 a 4000  $cm^{-1}$ . El estándar de metamidofos se preparó por el método de la pastilla usando bromuro de potasio para obtener pastillas translúcidas.

#### 4.4.3 Diagrama de distribución de especies

El estándar de metamidofos presenta un  $pK_a$  con valor de 1.21, a partir del valor de  $pK_a$  se determina el diagrama de distribución de especies.

#### **4.5 Desarrollo del método de cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis**

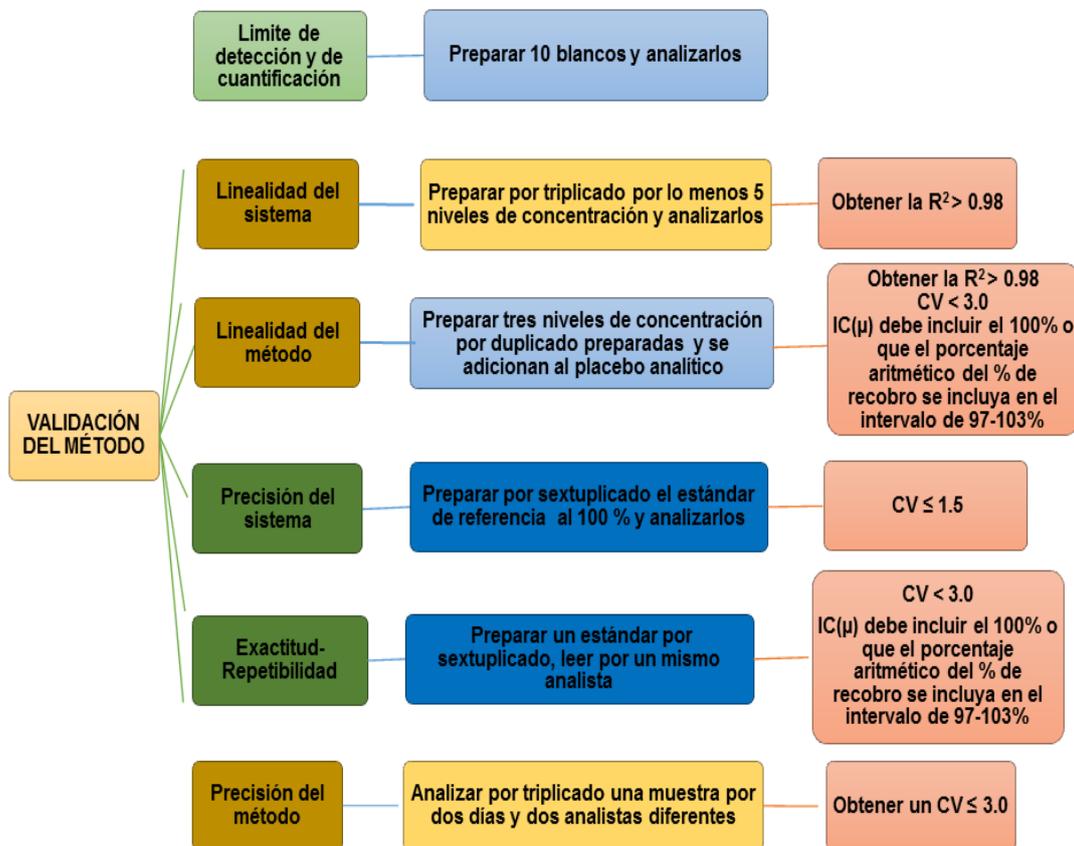
El metamidofos se cuantificó adaptando un método espectrofotométrico indirecto simple y rápido reportado [Shah y colaboradores en 2015 \[119\]](#); este método consistió en una reacción de metamidofos con 4- (dimetilamino) benzaldehído en medio alcalino seguido por acidificación y su detección espectrofotométrica del aducto de condensación de color amarillo formado contra un blanco de reactivo. Los espectros de absorción y la absorbancia de las soluciones se midieron con el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm utilizando celdas de vidrio con paso óptico de 1.0 cm.

##### 4.5.1 Análisis de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis

Se realizó un barrido del producto colorido formado por el método reportado por [Shah y colaboradores en 2015](#), para determinar a qué longitud de onda se presenta la máxima absorbancia del plaguicida en estudio con la ayuda de un espectrofotómetro de UV-Visible Perkin Elmer modelo Lambda 10.

#### **4.6 Validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis**

La validación del método analítico se realizó en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Química (Institución 1) y en el Laboratorio del Departamento de Ciencias Básicas del ININ (Institución 2). En la [Fig. 9](#) se presenta un diagrama general de la validación del método y del sistema con cada uno de los parámetros a evaluar. Los parámetros considerados para la validación del método fueron: límite de detección, límite de cuantificación, linealidad del sistema y método, exactitud, repetibilidad y precisión del sistema y del método, bajo los criterios establecidos en las Guías ICH y Guías de Validación de Métodos Analíticos editada por QFB de México [[120,121](#)].



Fuente: Elaboración propia.

**Fig. 9** Diagrama general para la validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos.

#### 4.6.1 Límite de detección y cuantificación

Para obtener el límite de detección se prepararon 10 blancos y se procedió a realizar la determinación por espectrofotometría de UV-Vis a una longitud de onda de 405 nm.

#### 4.6.2 Linealidad del sistema

Un analista preparó por triplicado nueve niveles de concentración (intervalo) a partir de una solución madre de 100 mg/L, las concentraciones inyectadas fueron de 0.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg/L.

**Criterios de aceptación:**  $R^2 \geq 0.98$ .

#### 4.6.3 Linealidad del método

Un analista preparó un placebo analítico con el tipo de componentes que generalmente están presentes en la muestra. Se prepararon tres niveles de concentración (10, 15 y 20 mg/L) por duplicado preparadas a partir de una solución madre de 100 mg/L y se adicionaron al placebo analítico. Se reporta la relación cantidad adicionada vs cantidad recuperada. Se estima el valor de la pendiente ( $b_1$ ), la ordenada al origen ( $b_0$ ), y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ). Se calcula el porcentaje de recobro de cada muestra adicionada, el coeficiente de variación (CV) y el intervalo de confianza para la media población IC ( $\mu$ ).

**Criterio de aceptación:**  $R^2 \geq 0.98$ ,  $CV < 3.0\%$ , IC ( $\mu$ ) debe incluir el 100% o que el porcentaje aritmético del % de recobro se incluya en el intervalo de 97-103%.

#### 4.6.4 Precisión del sistema

Un analista preparó por sextuplicado a la concentración del analito que representa la concentración de la solución de referencia utilizada, o en ciertos casos, la concentración que represente el 100% de la muestra procesada para su medición, en este caso, 15 mg/L. Se calculó la media aritmética, desviación estándar y el coeficiente de variación de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\tilde{y} = \frac{\sum y}{n} \tag{17}$$

$$S = \sqrt{\frac{n(\sum y^2 - (\sum y)^2)}{n(n-1)}} \quad (18)$$

$$CV = \frac{S}{y} * 100 \quad (19)$$

donde  $\bar{y}$  es la media aritmética de  $y$ ,  $y$  es la señal analítica,  $n$  es el número de muestras,  $S$  es la desviación estándar y  $CV$  es el coeficiente de variación.

**Criterio de aceptación:**  $CV \leq 1.5\%$

#### 4.6.5 Exactitud y Repetibilidad

Para estos parámetros se preparó un placebo analítico por sextuplicado y se le adicionó un estándar de metamidofos con una concentración de 15 mg/L; los placebos adicionados se analizaron por un mismo analista, en un mismo día, bajo las mismas condiciones de trabajo. Se calculó la media aritmética  $\bar{y}$ , el coeficiente de variación ( $CV$ ) y el intervalo de confianza para la media poblacional del porcentaje de recobro.

**Criterios de aceptación:**  $CV \leq 3.0\%$ ,  $IC (\mu)$  debe incluir el 100% o que el porcentaje aritmético del % de recobro se incluya en el intervalo de 97-103%.

#### 4.6.6 Precisión del método

Dos analistas realizaron por triplicado la preparación de muestras con una concentración de 15 mg/L de metamidofos y el análisis en dos días diferentes, utilizando las mismas condiciones del método. Se reportó el contenido de las muestras obtenido por cada analista, en los dos días. Se calculó la media aritmética  $\bar{y}$ , la desviación estándar ( $S$ ) y el coeficiente de variación ( $CV$ ) del contenido, empleando todos los resultados obtenidos.

**Criterio de aceptación:**  $CV \leq 3.0\%$

## **4.7 Experimentos de adsorción de metamidofos**

### **4.7.1 Selección del material modificado con HDTMA**

Se pusieron en contacto 100 mg de cada zeolita modificada con HDTMA (ZHDTMA10, ZHDTMA25, ZHDTMA50, ZHDTMA75 y ZHDTMA100) por separado, con 10 mL de una solución de metamidofos (15 mg/L), se agitaron por 24 h a 20 °C y 120 rpm en un baño de temperatura controlada; posteriormente los sobrenadantes se filtraron con membranas Millipore 0.45 µm de tamaño de poro y se realizó la cuantificación de metamidofos en la fase acuosa por Espectrofotometría de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm. Cada experimento se realizó por triplicado para calcular la desviación estándar. Con los estudios anteriores se seleccionó el mejor material modificado.

### **4.7.2 Efecto del tiempo de contacto**

Se pusieron en contacto 100 mg de cada zeolita (ZN, ZN-Na y ZHDTMA25) por separado, con 10 mL de solución de metamidofos (15 mg/L), se agitaron para diferentes tiempos (0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 6, 18, 24, 48, 54, 66 y 72 h) a 20 °C y 120 rpm; posteriormente los sobrenadantes se filtraron con membranas Millipore 0.45 µm de tamaño de poro y se realizó la cuantificación de metamidofos en la fase acuosa por Espectrofotometría de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm. Cada experimento se realizó por duplicado para calcular la desviación estándar. Con los estudios anteriores se estableció el tiempo de equilibrio en los sistemas estudiados y se aplicaron diversos modelos cinéticos reportados en la literatura especializada tales como: Modelo cinético de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, y segundo orden; aplicando ecuaciones no lineales.

#### 4.7.3 Efecto de la concentración inicial del adsorbato

100 mg de cada material (ZN, ZN-Na y ZHDTMA25) se pusieron en contacto con 10 mL de diferentes concentraciones de metamidofos (0.6, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 mg/L). Las mezclas se agitaron durante 24 h a 20 °C y 120 rpm en un baño de temperatura controlada, posteriormente los sobrenadantes se filtraron con membranas Millipore 0.45 µm de tamaño de poro y se realizó la cuantificación de metamidofos en la fase acuosa por Espectrofotometría de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm. Cada experimento se realizó por duplicado para calcular la desviación estándar. Con los estudios del efecto de la concentración inicial del adsorbato, también se aplicaron diversos modelos de isotermas de adsorción reportados en la literatura especializada tales como: Isoterma de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para explicar el comportamiento de adsorción.

#### 4.7.4 Efecto de la cantidad de adsorbente

Para determinar el efecto de la cantidad de adsorbente en el comportamiento de adsorción de metamidofos, se realizaron experimentos de adsorción con diferentes cantidades del material ZHDTMA25 en estudio (0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 y 0.12 g) y por separado se pusieron en contacto con 10 mL de metamidofos a la concentración de 15 mg/L. Las mezclas se agitaron durante 24 h a 20 °C y 120 rpm en un baño de temperatura controlada, posteriormente los sobrenadantes se filtraron con membranas Millipore 0.45 µm de tamaño de poro y se realizó la cuantificación de metamidofos en la fase acuosa por Espectrofotometría de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm. Cada experimento se realizó por duplicado para calcular la desviación estándar.

#### 4.7.5 Efecto del pH en el proceso de adsorción del metamidofos

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se obtenga una mayor adsorción de metamidofos y evaluar la influencia de este factor en la adsorción, se realizaron experimentos de adsorción en 100 mg de ZHDTMA25 en contacto con metamidofos 15 mg/L con diferentes valores de pH (2 a 11). Estos valores se ajustaron añadiendo pequeñas cantidades de soluciones de HCl o NaOH 0.1 M según el caso; las cuales se pusieron por separado en contacto con el material y mediante estudios por lote se cuantificó la capacidad de adsorción en función del pH. Las mezclas se agitaron durante 24 h a 20 °C y 120 rpm en un baño de temperatura controlada, posteriormente los sobrenadantes se filtraron con membranas Millipore 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y se realizó la cuantificación de metamidofos en la fase acuosa por Espectrofotometría de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm. Cada experimento se realizó por duplicado para calcular la desviación estándar.

#### 4.7.6 Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción del metamidofos

Se realizaron estudios termodinámicos como una función de la temperatura de los sistemas a diferentes temperaturas (283 K, 293 K, 303 K y 313 K) siguiendo el mismo procedimiento que se describió en el apartado de isotermas de sorción, sólo para el material ZHDTMA25. Las mezclas se agitaron durante 24 h a 120 rpm en un baño de temperatura controlada, posteriormente los sobrenadantes se filtraron con membranas Millipore 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y se realizó la cuantificación de metamidofos en la fase acuosa por Espectrofotometría de UV-Vis con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 10 a una longitud de onda de 405 nm. Cada experimento se realizó por duplicado para calcular la desviación estándar.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización de las zeolitas antes de la adsorción de metamidfos

Todos los materiales utilizados en esta investigación se caracterizaron por diversas técnicas para conocer las propiedades estructurales y texturales. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las técnicas empleadas en la caracterización de los minerales zeolíticos.

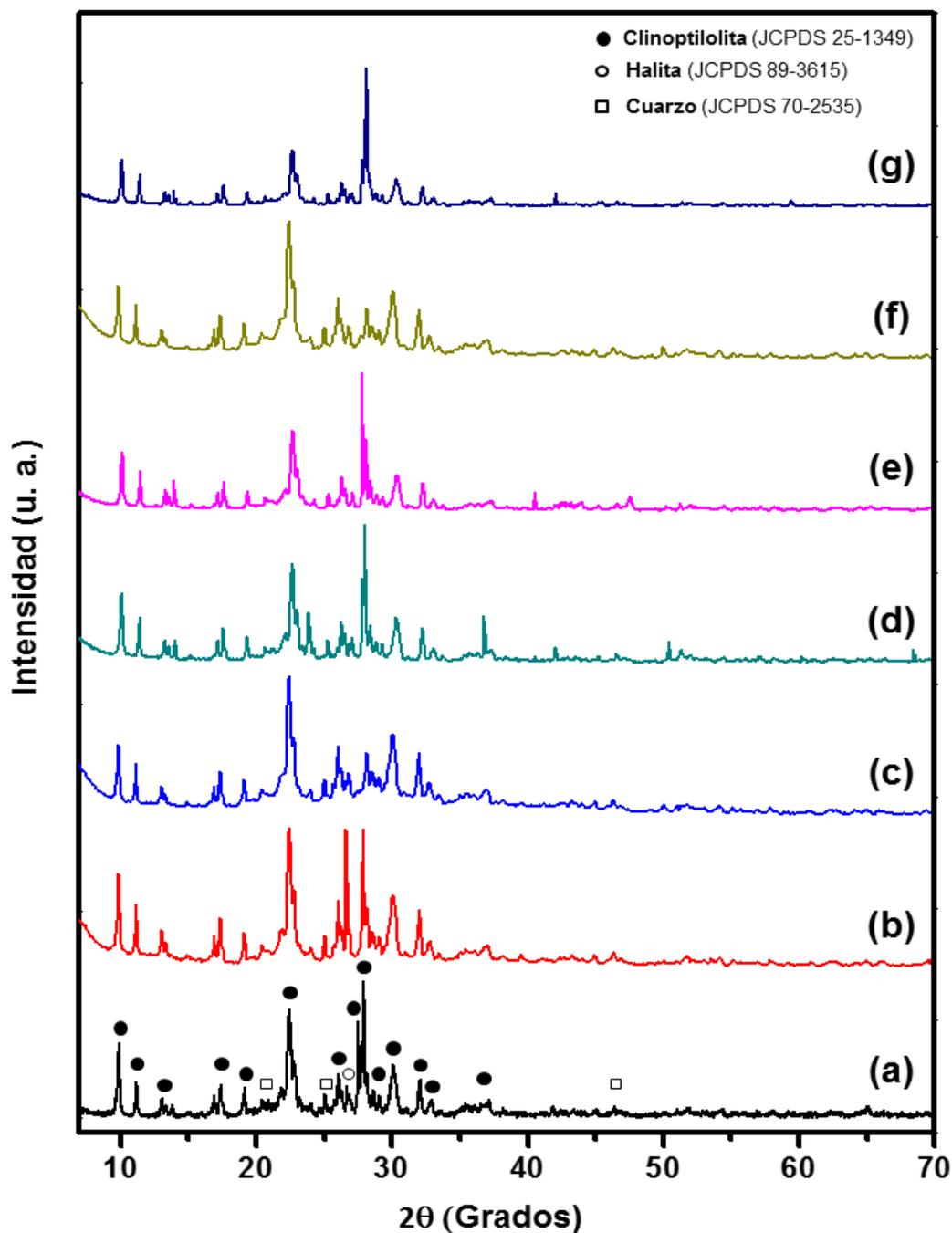
#### 5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los componentes que se encontraron en los materiales zeolíticos en estudio, se obtuvieron al comparar los patrones de difracción con las tarjetas JCPDS (Join Committee of Powder Diffraction Standard). La [Fig. 10](#) muestra los patrones de DRX de los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA con diferentes concentraciones de surfactante; en todos los resultados se aprecian picos de difracción bien definidos con alta intensidad.

El patrón de difracción de ZN ([Fig. 10a](#)) muestra picos definidos que corresponden a clinoptilolita cálcica (JCPDS 39-1383) como especie predominante. Además, se observan picos de difracción de menor intensidad que corresponden a cuarzo (JCPDS 70-2535) y halita (JCPDS 89-3615). [Dávila-Estrada y colaboradores en 2016](#), reportaron como fase predominante a una clinoptilolita cálcica en un material zeolítico originario de San Luis Potosí, lo cual concuerda con el resultado obtenido en este trabajo [[122](#)].

Con respecto al material ZN-Na ([Fig. 10b](#)) se aprecian las mismas reflexiones en las mismas posiciones de  $2\theta$  que el material ZN. Sólo se observa diferencia en intensidad de la reflexión en  $27\ 2\theta$  debido a la presencia de NaCl después del

tratamiento, esto sugiere que la estructura cristalina de la clinoptilolita no tuvo afectación después del acondicionamiento con NaCl. Los resultados obtenidos con consistentes con reportes previos [122-124].



**Fig. 10** Patrón de difracción de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.

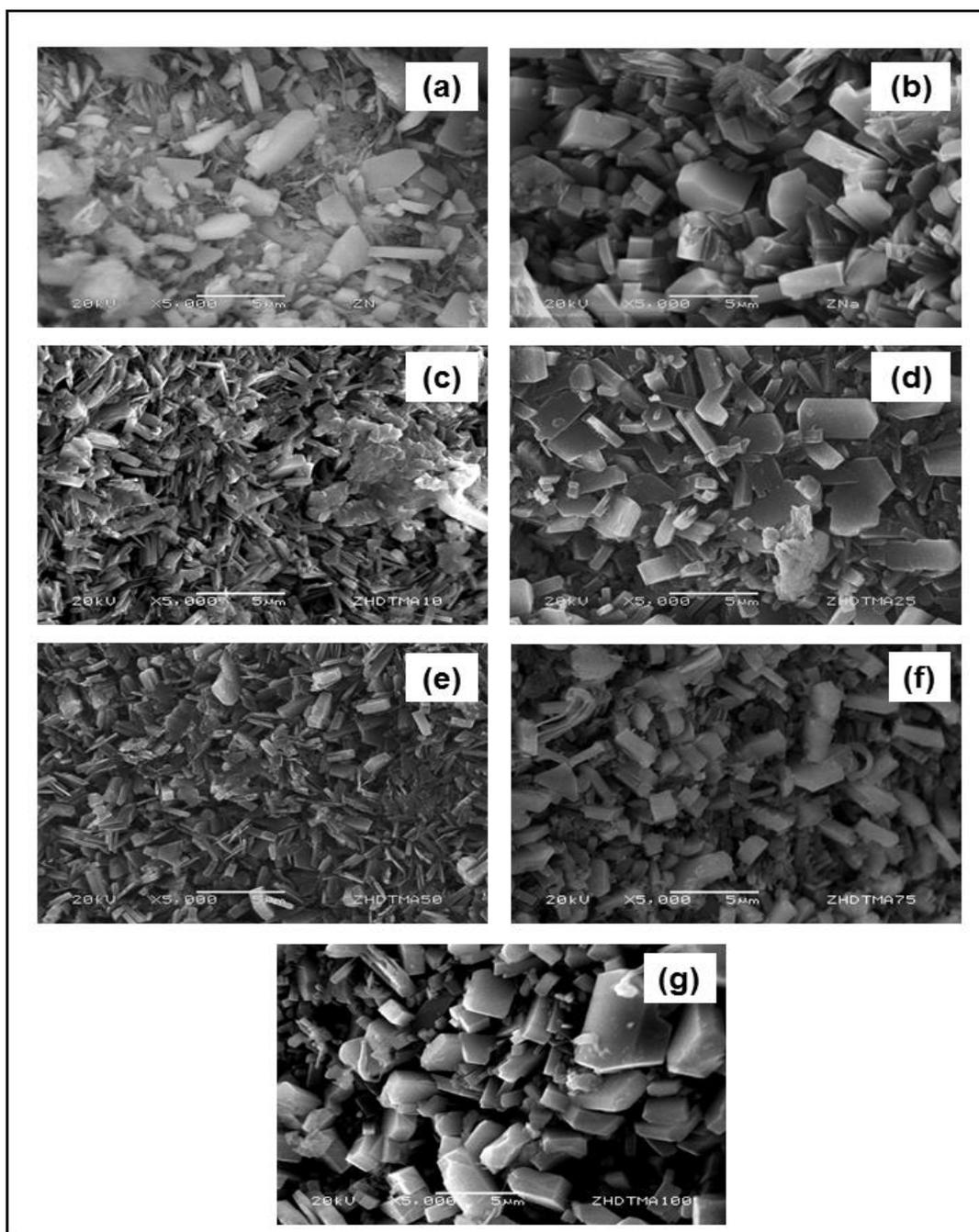
Después de la modificación de la zeolita sódica con diferentes concentraciones de HDTMA (ZHDTMA10, ZHDTMA25, ZHDTMA50, ZHDTMA75 y ZHDTMA100), se observa que todos estos materiales mantienen su estructura tipo clinoptilolita ya que se observan las mismas reflexiones en las mismas posiciones de  $2\theta$  que el material ZN-Na, como se muestra en la Fig. 10c a 10g, sólo existe un ligero cambio en intensidad en el intervalo de  $20^\circ$  a  $30^\circ$  en  $2\theta$  grados en comparación con ZN y ZN-Na, lo que muestra que se produjo un cambio de fase de la estructura cristalina reversible debido a la presencia del HDTMA en la superficie externa del material sólido adsorbente y en consecuencia las reflexiones ocasionadas por las impurezas de los materiales son más intensas. Por lo tanto, se infirió que no se produjo modificación estructural de zeolita cuando se modificó el surfactante.

#### 5.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX)

La morfología superficial y las características estructurales de todas las zeolitas estudiadas se realizaron mediante análisis MEB-EDX; los resultados son muy consistentes en forma y tamaño. La Fig. 11 muestra las imágenes MEB de los adsorbentes en estudio a una magnificación de 5000x; todas las zeolitas mostraron la presencia de cristales de diferentes tamaños.

La morfología de la zeolita natural (ZN) (Fig. 11a) muestra pequeños cristales muy finos en forma cúbica o poliédrica (en forma de ataúd) que son característicos de una zeolita de tipo clinoptilolita. La morfología de ZN-Na se muestra en la Fig. 11b, presenta cristales más grandes que los cristales presentes en ZN; estos cambios en los tamaños de cristales en el material ZN-Na son atribuidos al acondicionamiento con NaCl y a la ruptura de algunos de ellos ocasionada por los lavados realizados durante el tratamiento con la sal. Las imágenes MEB de las zeolitas modificadas con surfactante a diferentes concentraciones (10 a 100 mM) se muestran en las Figs. 11c a 11g, revelan que

la morfología después de la modificación del HDTMA se mantuvo y sólo los tamaños de cristal se vieron afectados, dando como resultado diferentes distribuciones dependiendo de la concentración de surfactante utilizada. Los resultados de MEB coinciden con los reportados en la literatura especializada [63, 122, 125].



**Fig. 11** Imagen MEB de los materiales zeolíticos a una magnificación de 5000x: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.

Cabe mencionar que para el análisis elemental se seleccionaron tres zonas de cada una de las muestras, para obtener un promedio de su porcentaje en peso de cada elemento y su desviación estándar. El Porcentaje de Si, Al y O en peso determinados por medio del análisis de EDX para todas las zeolitas tratadas se muestran en la [Tabla 10](#).

**Tabla 10.** Porcentaje en peso de Si, Al y O de las zeolitas en estudio, determinados por Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX).

Zeolita	% Si	% Al	% O
ZN	40.88 ± 0.35	8.95 ± 0.31	40.47 ± 0.85
ZN-Na	39.11 ± 1.92	7.55 ± 0.53	46.13 ± 1.38
ZHDTMA10	39.06 ± 0.81	9.55 ± 0.33	43.04 ± 0.22
ZHDTMA25	37.89 ± 1.91	8.50 ± 0.18	45.44 ± 2.74
ZHDTMA50	37.20 ± 0.24	8.18 ± 0.29	46.84 ± 0.99
ZHDTMA75	40.84 ± 1.42	8.77 ± 0.01	41.70 ± 1.17
ZHDTMA100	39.02 ± 0.11	8.12 ± 0.09	46.26 ± 0.16

Con base a los resultados del análisis de EDX, se confirma que todos los materiales zeolíticos en estudio están compuestos principalmente de Si, Al y O, los cuales forman su estructura tetraédrica según lo reportan varios autores en la literatura especializada [[124](#), [126](#)].

Otros elementos que están presentes en los materiales, en menor proporción, son Na, Ca, K, Mg y Fe; como puede observarse en la [Tabla 11](#). De acuerdo con el % de Ca y % de K obtenidos, el material ZN se consideraría como una zeolita cálcico-potásica. Específicamente el contenido de Na<sup>+</sup> en el material ZN incrementó de 0.51 ± 0.05 % a 1.94 ± 0.20 % después del acondicionamiento con NaCl; mientras tanto, el contenido de los otros cationes presentes

disminuyó. Los materiales zeolíticos modificados con diferentes concentraciones de HDTMA, mostraron valores más bajos de Na<sup>+</sup> en comparación con el material de ZN-Na.

Se esperaría que no existiera contenido de Na<sup>+</sup> después de la modificación con el surfactante catiónico. Sin embargo, la presencia de los iones Na<sup>+</sup> sugiere que sólo los Na presentes en la superficie de la zeolita se intercambiaron y los que se encuentran adentro la estructura zeolítica, no se intercambiaron. Por otro lado, también se observó que % en peso de Na<sup>+</sup> presente en los materiales después de la modificación con HDTMA no fue linealmente proporcional a la concentración de surfactante catiónico; el mayor contenido de Na<sup>+</sup> se obtuvo en el material ZHDTMA25. Este comportamiento concuerda según lo reportado por [127]. Aunado a esto, los lavados después del acondicionamiento de la zeolita natural con la sal de NaCl se realizaron correctamente debido a que no se detectó presencia de Cl.

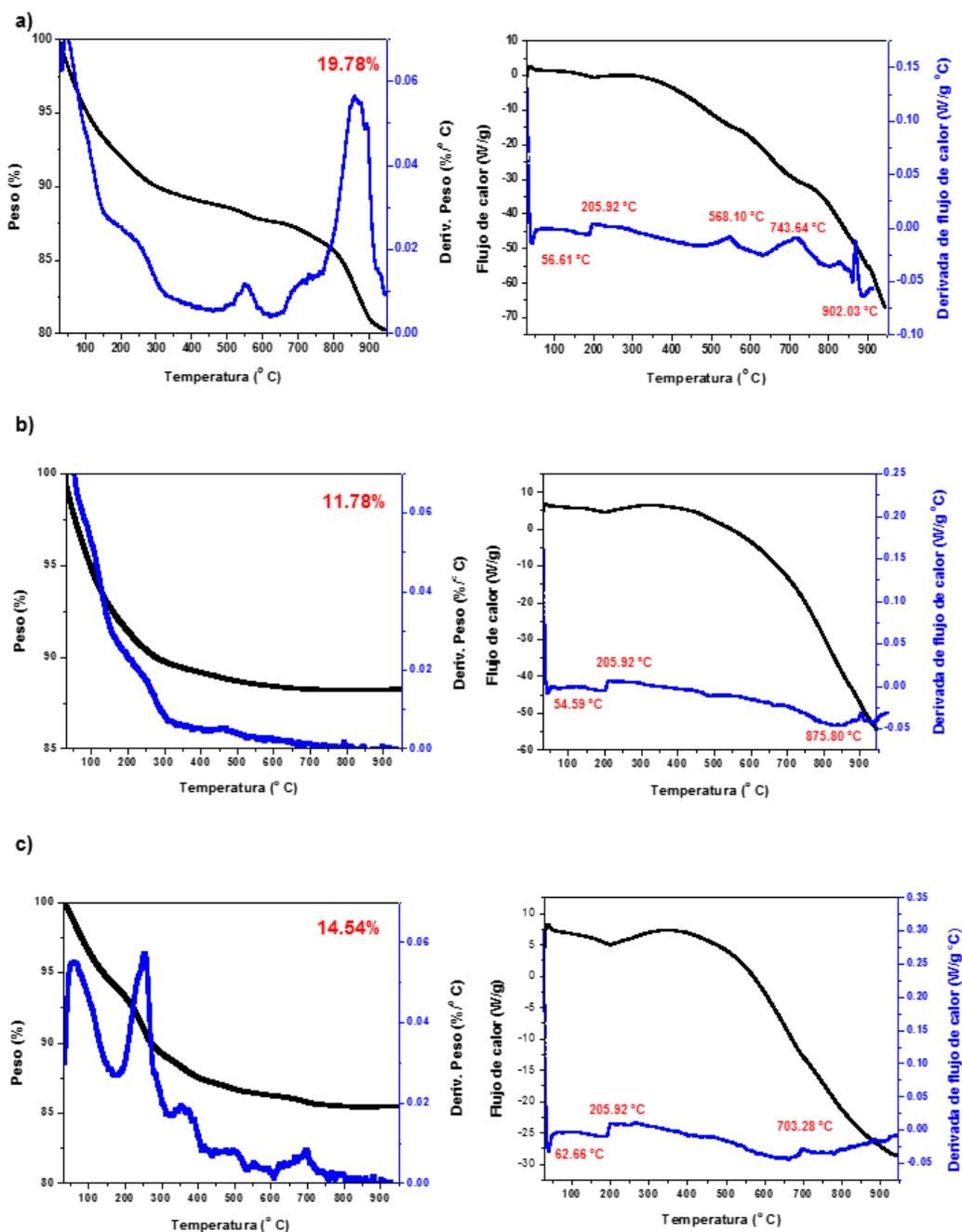
**Tabla 11.** Porcentaje en peso de Na, Ca, K, Mg y Fe presentes en las zeolitas estudiadas mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

Zeolita	% Na	% Ca	% K	% Mg	% Fe
ZN	0.51 ± 0.05	3.58 ± 0.20	2.95 ± 0.34	0.39 ± 0.08	2.26 ± 0.37
ZN-Na	1.94 ± 0.20	2.31 ± 0.28	1.70 ± 0.20	0.19 ± 0.11	1.04 ± 0.09
ZHDTMA10	1.53 ± 0.17	1.93 ± 0.22	1.79 ± 0.04	0.21 ± 0.03	2.88 ± 0.56
ZHDTMA25	1.64 ± 0.10	2.51 ± 0.28	2.19 ± 0.43	0.31 ± 0.07	1.54 ± 0.38
ZHDTMA50	1.57 ± 0.14	2.58 ± 0.33	2.08 ± 0.09	0.19 ± 0.01	1.38 ± 0.55
ZHDTMA75	1.49 ± 0.08	3.39 ± 0.17	2.39 ± 0.08	0.16 ± 0.04	1.26 ± 0.51
ZHDTMA100	1.62 ± 0.09	2.40 ± 0.07	1.82 ± 0.07	0.18 ± 0.02	0.56 ± 0.12

### 5.1.3 Análisis termogravimétrico (DSC-TGA)

Para la evaluación de la estabilidad de todos los materiales zeolíticos frente a los cambios de temperatura se llevó a cabo el análisis termogravimétrico como se

muestra en la Fig. 12. En el análisis DSC-TGA se puede observar que la curva de pérdida de masa disminuyó en un rango de temperatura de 30 a 950 ° C sólo para los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA25. La pérdida total de peso fue de 19.78 % para ZN, 11.78 % para ZN-Na y 14.54 % para ZHDTMA25 a 950 ° C.



**Fig. 12** Curva termogravimétrica de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na y (c) ZHDTMA25.

Con respecto a las curvas derivadas del flujo de calor para los materiales zeolíticos presentaron tres picos máximos: el primer pico corresponde al agua superficial y aparece en 56.61 °C, 54.59 °C y 62.66 °C para ZN, ZN-Na y ZHDTMA25, respectivamente. El segundo pico aparece cerca de 200 °C y corresponde al agua zeolítica (agua que se encuentra dentro de la estructura de la zeólita). La zeólita natural contiene canales que permiten el acceso a algunas especies químicas y su deshidratación se produce por debajo de 400 °C; por esta razón se puede mencionar que la pérdida de peso de zeólita por debajo de esta temperatura es por la pérdida de agua zeolítica sin afectar la estabilidad estructural de la zeólita según [63, 69]. Y finalmente, el tercer pico aparece por encima de 700 °C que corresponde a la pérdida de peso ocasionada por agua reticular (agua contenida en la estructura tetraédrica), es importante mencionar que el acondicionamiento y la modificación de los materiales zeolíticos se efectuaron a una temperatura mucho menor que 700 °C.

Además, en la curva derivada de pérdida de peso (Fig. 12c) se aprecia un pico cercano a 250 °C; el cual se atribuye a un cambio exotérmico causado por la pérdida de CO<sub>2</sub> por la presencia de surfactante. [Hommaid y colaboradores en 2014](#), reportaron el análisis termogravimétrico de una zeólita natural de San Luis Potosí [128] y los resultados fueron similares a los presentados en este trabajo.

#### 5.1.4 Mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>

Las características texturales de todos los materiales zeolíticos en estudio se realizaron mediante mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>. En la [Tabla 12](#) se muestran los principales valores de las características de la superficie; área de superficie BET ( $A_{BET}$ ), volumen total de poro ( $V_{Tp}$ ), diámetro promedio de poro ( $d_p$ ). Estas mediciones se emplearon para determinar los efectos de los tratamientos previos en su textura y el comportamiento de adsorción de metamidofos. De acuerdo con los resultados, se puede observar que el área superficial BET del material ZN ligeramente disminuyó después del acondicionamiento con NaCl. Así mismo,

los materiales modificados con diferentes concentraciones de HDTMA presentaron menor área de superficie BET en comparación con ZN y ZN-Na, y no se observa una correlación con respecto a la concentración de surfactante. Cabe mencionar que el material ZHDTMA25 presentó la menor área de superficie BET.

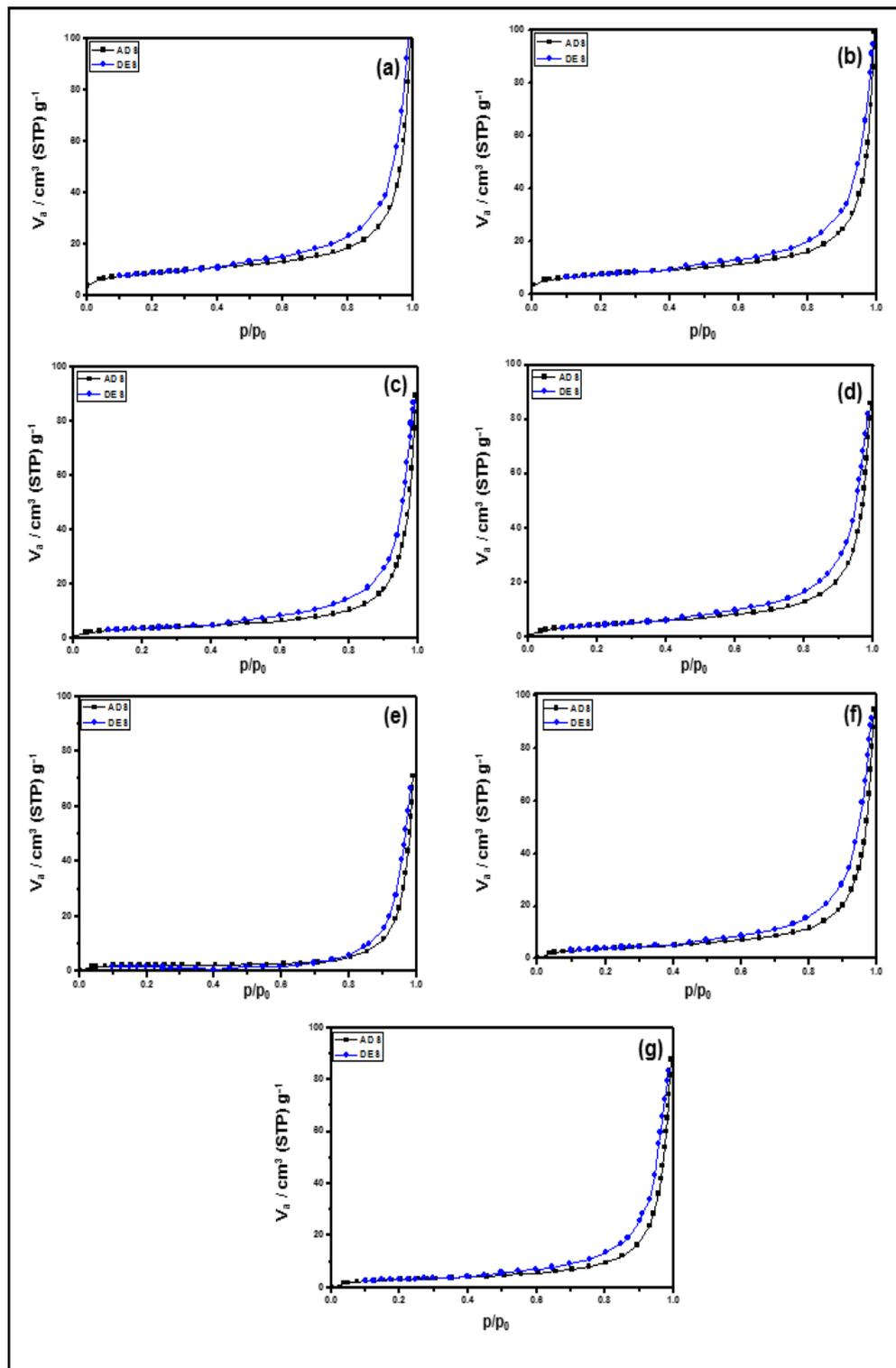
**Tabla 12.** Propiedades texturales de los materiales zeolíticos determinadas por mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>, las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C durante 2 h.

Materiales Zeolíticos	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (nm)
ZN	30.629	0.157	20.564
ZN-Na	29.926	0.138	20.475
ZHDTMA10	12.886	0.132	41.064
ZHDTMA25	16.724	0.130	31.045
ZHDTMA50	8.111	0.109	53.975
ZHDTMA75	14.497	0.145	39.893
ZHDTMA100	11.966	0.130	43.332

El volumen total de poro de ZN ligeramente disminuyó después del tratamiento con la NaCl y de la modificación con HDTMA. El diámetro promedio de poro del material ZN ligeramente disminuyó después del acondicionamiento con NaCl. Sin embargo, al ser modificado con diferentes concentraciones del surfactante, el diámetro promedio de poro incrementó considerablemente en comparación con los materiales ZN y ZN-Na, y no se observa una correlación con respecto a la concentración de surfactante. Esto puede deberse a que las dimensiones de la HDTMA bloquearon algunos canales principales de la clinoptilolita, lo que impidió que el N<sub>2</sub> pasara a través de los canales. Estos resultados concuerdan con lo reportado por otros investigadores como [Hommaid y colaboradores en 2014](#), que reportaron un área de superficie BET de 21.8 m<sup>2</sup>/g para una zeólita natural de San Luis Potosí [128] y al modificarla con un surfactante, obtuvo un área de superficie BET de 6.9 m<sup>2</sup>/g, lo cual concuerda con los resultados

obtenidos. Algunos artículos para clinoptilolita natural, independientemente del depósito, el valor del área de superficie BET es inherente en el rango de 11-32 m<sup>2</sup>/g [122].

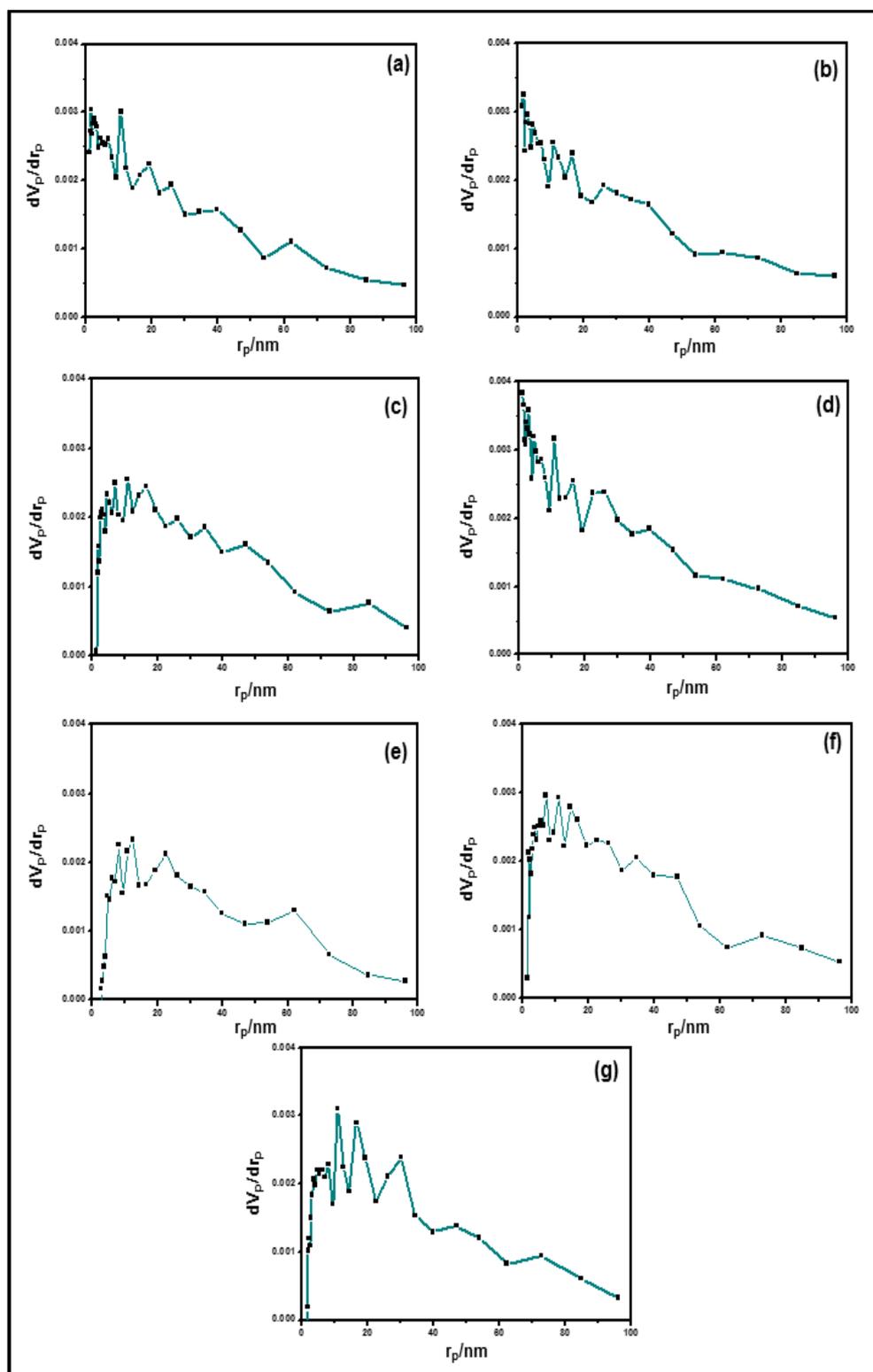
Otros parámetros de textura evaluados fueron las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de todos los materiales zeolíticos como se muestra en la Fig. 13.



**Fig. 13** Isotermas de Adsorción-Desorción de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (d) ZHDTMA50, (e) ZHDTMA75 y (f) ZHDTMA100.

Se puede observar que todos los materiales zeolíticos mostraron isothermas tipo IV con ciclo de histéresis muy pequeño en  $p/p_0$  entre 0.4 y 0.95; esta histéresis se asocia normalmente con la etapa de condensación capilar relacionada con una estructura de mesoporos pequeños. De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), estas isothermas corresponden a materiales mesoporosos; esto corrobora que los materiales zeolíticos presentan estructuras porosas bien definidas. Además, las isothermas también muestran una histéresis de tipo H3, que es típica en adsorbentes mesoporosos. En general, los adsorbentes zeolíticos tienen distribuciones de tamaños de poro irregulares, mostrando una distribución de tamaño de poro bimodal en el rango de mesoporos pequeño (<15 nm) y en el rango de mesoporos grande (>30 nm).

La [Fig. 14](#) muestra los resultados de distribución de tamaño de poro de todos los materiales zeolíticos estudiados obtenidos por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Las curvas de distribución se extendieron a 100 nm y su promedio fue de 5 a 20 nm para cada una de las zeolitas. De hecho, se mostró una distribución homogénea del tamaño de poro, superior al 80% en cada caso. Por lo que se confirma que en todos los materiales zeolíticos predominan los mesoporos. Según la IUPAC, los poros se dividen en macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 - 50 nm) y microporos (<2 nm).



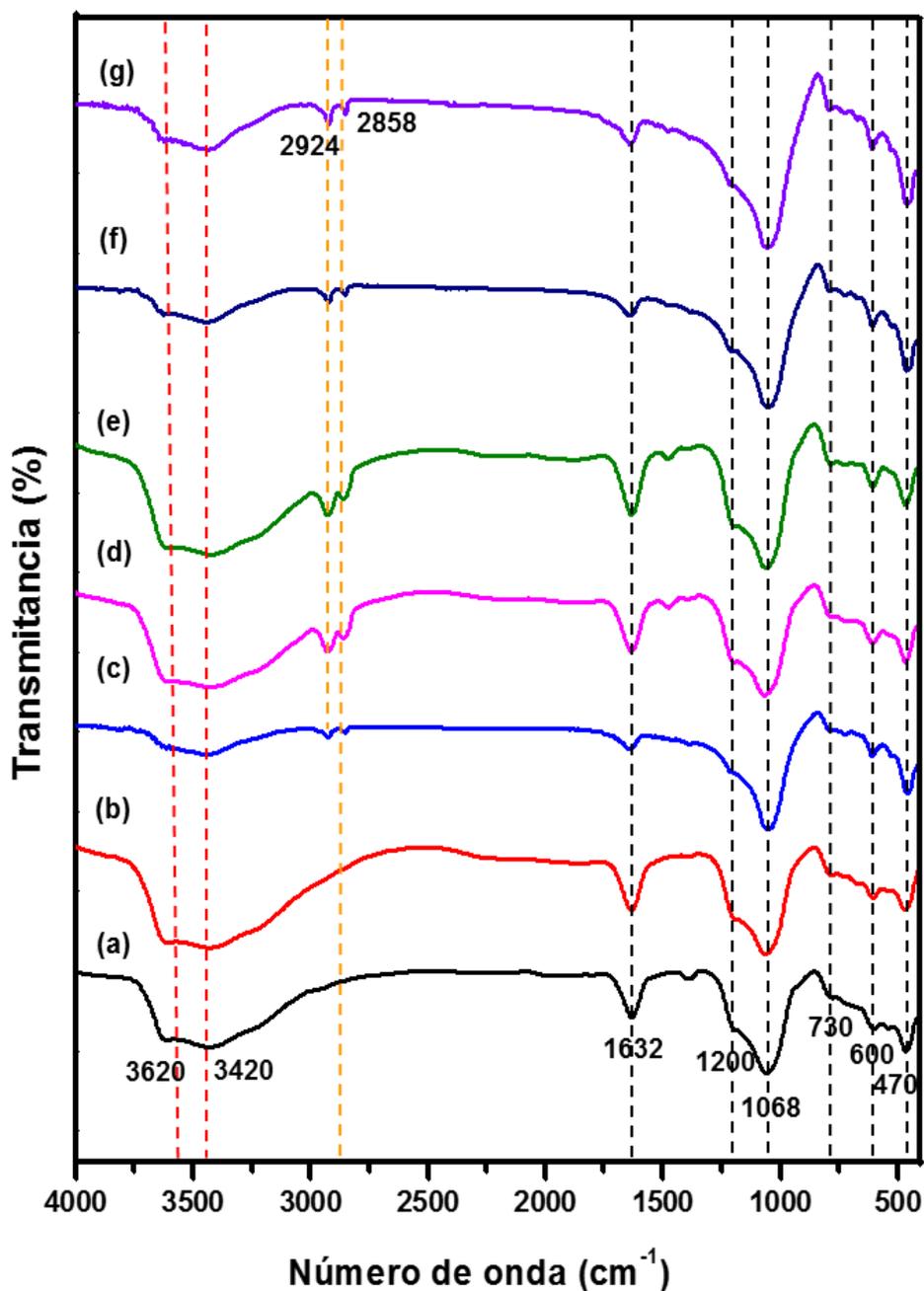
**Fig. 14** Distribución del tamaño de poro de los adsorbentes obtenidos por el método BJH para: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.

### 5.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Los espectros de FTIR de todas las zeolitas estudiadas se muestran en la [Fig. 15](#). Esta técnica permite identificar los grupos funcionales que están presentes en los materiales zeolíticos. Se aprecian las bandas anchas características de la clinoptilolita en la región de  $3800 - 3420 \text{ cm}^{-1}$  relacionada con grupos hidroxilo Si-OH-Al y vibraciones de estiramiento de agua molecular alrededor de  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, como aparecen las bandas a  $3444 \text{ cm}^{-1}$  (grupo OH) y  $1637 \text{ cm}^{-1}$  se refieren a las moléculas de agua asociadas con los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en los canales y jaulas de la estructura de la zeólita. La banda alrededor de  $3620 \text{ cm}^{-1}$  no muestra ninguna modificación visual, y en la región de  $3500-3050 \text{ cm}^{-1}$ , la posición y la intensidad dependen de la concentración de HDTMA ([Fig. 15c a 15g](#)), esto concuerda según lo reportado por [129]. La banda en  $1048 \text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de alargamiento asimétrico del grupo  $\text{TO}_4$  y es susceptible al contenido Si y Al en el armazón de la clinoptilolita. Por otra parte, las bandas en  $1202$  y  $602 \text{ cm}^{-1}$  están relacionadas a la vibración de alargamiento asimétrico del enlace del tetraedro libre y la banda en  $734 \text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración de alargamiento simétrico del grupo  $\text{TO}_4$ . Las principales bandas de espectros FTIR están relacionadas con las vibraciones tetraédricas internas de los puentes Si-O-Si y Si-O-Al presentados en la región  $1120-470 \text{ cm}^{-1}$ ; su posición e intensidad no tienen cambios significativos debido al acondicionamiento con sal de NaCl ([Fig. 15b](#)) o con la adsorción de surfactante sobre la superficie de los materiales modificados y no interfieren en los enlaces Si-O y Al-O como se aprecia en las [Fig. 15c a 15g](#).

La modificación de ZN-Na con diferentes concentraciones del surfactante catiónico causa cambios en otros rangos tales como la aparición de dos bandas que nos permite corroborar la presencia del HDTMA; una a  $2924-2918 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $2851-2850 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica  $-\text{CH}_2$  ([Fig. 15c a 15g](#)), respectivamente. La presencia de HDTMA muestra vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos  $-\text{CH}_2$  debidos a la cadena alifática a  $2849 \text{ cm}^{-1}$  y  $2916 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; y las

vibraciones asimétricos y simétricos  $\text{-CH}_3$  a  $2960\text{ cm}^{-1}$  y  $2945\text{ cm}^{-1}$  en relación con orientación de la cadena terminal de HDTMA (conformación trans); cualquier cambio indicaría un cambio en los entornos químicos [130].



**Fig. 15** FTIR de los materiales zeolíticos: (a) ZN, (b) ZN-Na, (c) ZHDTMA10, (d) ZHDTMA25, (e) ZHDTMA50, (f) ZHDTMA75 y (g) ZHDTMA100.

### 5.1.6 Determinación del punto de carga cero ( $pH_{PCC}$ )

Determinar la carga de un material zeolítico es de gran importancia para entender el proceso de adsorción, el  $pH_{PCC}$  indica el pH donde la carga total de las partículas de la superficie adsorbente es cero. El  $pH_{PCC}$  obtenido de todos los materiales zeolíticos se muestra en la [Tabla 13](#). Los valores de  $pH_{PCC}$  ligeramente incrementó después del acondicionamiento con NaCl y la modificación con HDTMA a diferentes concentraciones, este comportamiento concuerdan con los valores reportados por Dávila y colaboradores en 2018 [131].

**Tabla 13.** Punto de carga cero de los materiales zeolíticos por determinación potenciométrica.

Materiales zeolíticos	$pH_{PCC}$
ZN	5.61
ZN-Na	5.83
ZHDTMA10	5.76
ZHDTMA25	5.72
ZHDTMA50	5.77
ZHDTMA75	5.78
ZHDTMA100	5.80

De acuerdo con el  $pH_{PCC}$  obtenidos, a valores de pH inferiores al  $pH_{PCC}$ , el material se encuentra con carga positiva y a valores de pH superiores al  $pH_{PCC}$ , el material se encuentra con carga negativa, mientras cuando el valor de pH es igual al  $pH_{PCC}$ , la superficie es neutra.

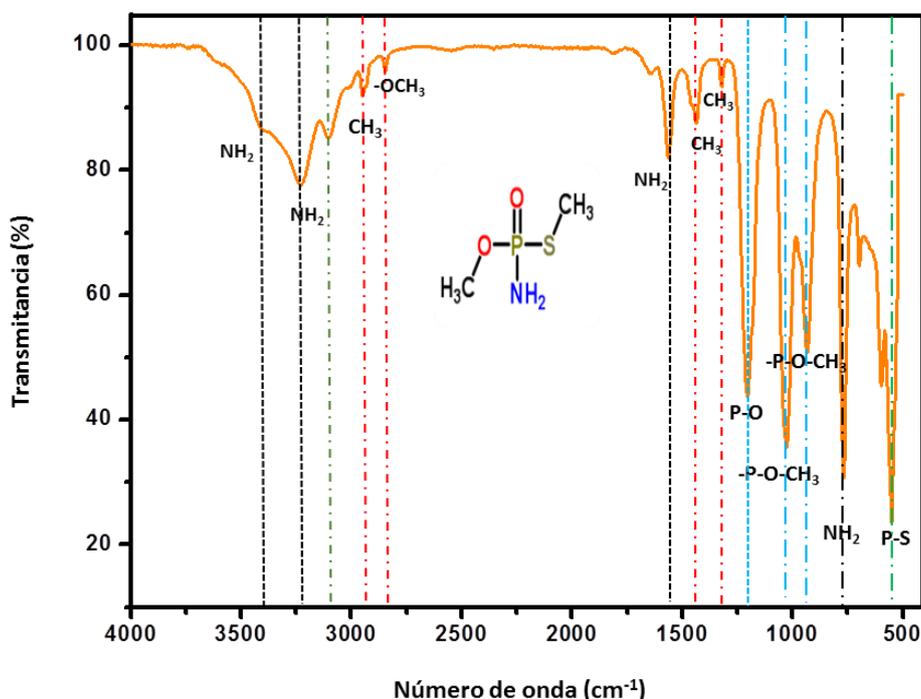
## 5.2 Caracterización de metamidofos

### 5.2.1. Apariencia

Se confirmó físicamente que el metamidofos es un polvo blanco cristalino o ligeramente amarillo, muy higroscópico; de acuerdo con la Farmacopea de los Estados Unidos USP. Para esta prueba se utilizó el estándar de metamidofos, marca Sigma Aldrich.

### 5.2.2. Identidad por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

En el espectro FTIR del estándar de metamidofos se muestra en la Fig. 16. Se aprecian las principales vibraciones características de un compuesto organofosforado, que son dos conjuntos de bandas prominentes en  $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

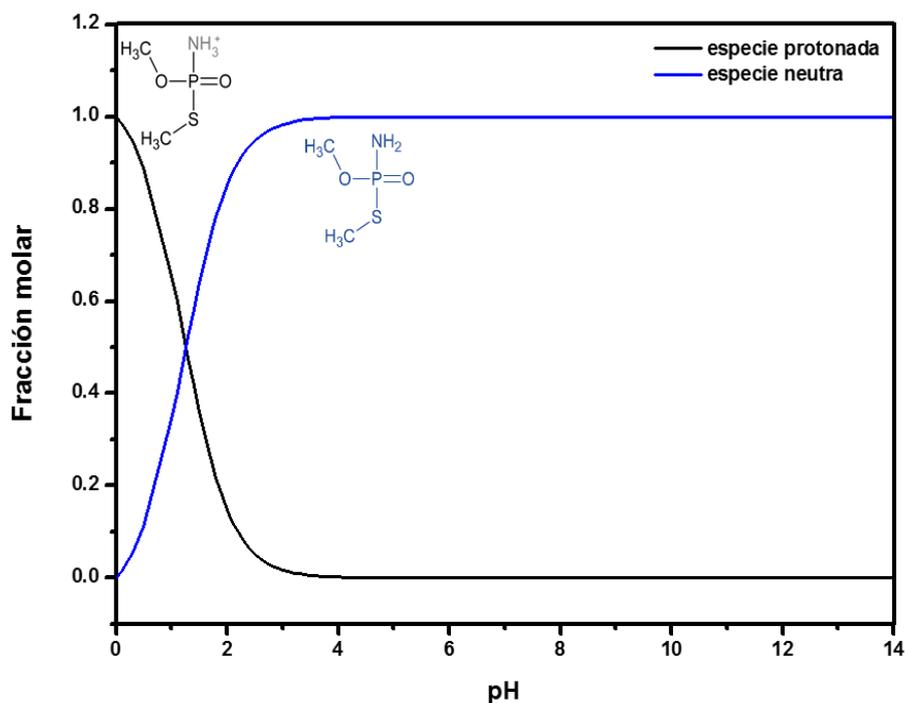


**Fig. 16** Espectro de FTIR de estándar de metamidofos.

Los grupos P-O-CH<sub>3</sub> presentan una banda en la región 1088-1015 cm<sup>-1</sup> y otra banda, generalmente algo más débil a 845-725 cm<sup>-1</sup> para P-O-C estiramiento, o simplemente debido principalmente al estiramiento de P-O estiramiento. Además, se aprecian las bandas de estiramiento P-S se muestran en la región 613 - 440 cm<sup>-1</sup>. La mayoría de los compuestos P- O tienen una banda en la región 1320 - 1140 cm<sup>-1</sup>. El espectro de FTIR obtenido del estándar de metamidofos concuerda con el espectro de FTIR reportado por [132].

### 5.2.3. Diagrama de distribución de especies

La Fig. 17 muestra el diagrama de distribución de especies de metamidofos. Los resultados exhiben que el metamidofos posee una forma protonada (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), y una forma neutra (NH<sub>2</sub>) atribuidas a la protonación y desprotonación del grupo amino. A valores de pH inferiores a 1.21 (pKa de metamidofos), el grupo amino existe predominantemente en su forma protonada y a pH superiores al pKa, el grupo amino existe predominantemente en su forma neutra.



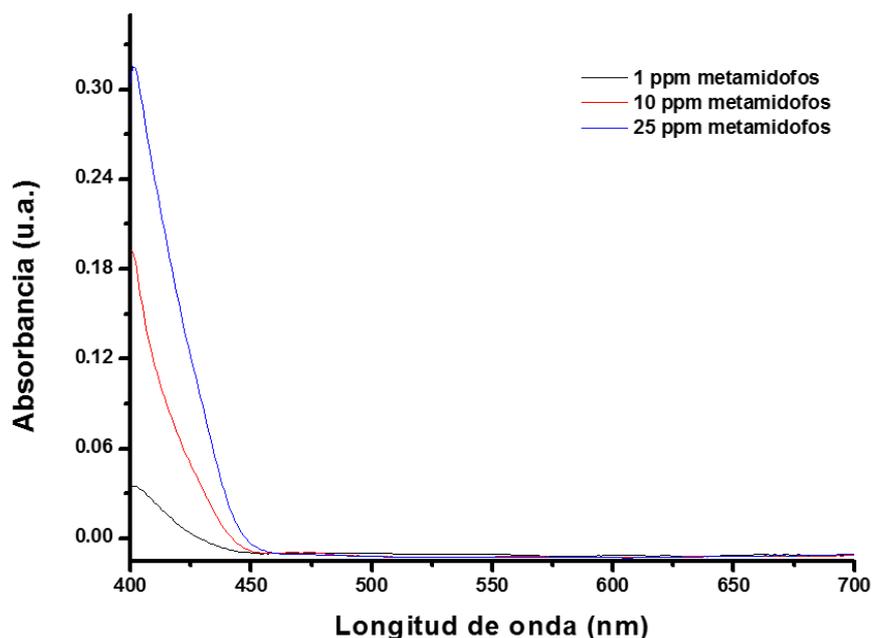
**Fig. 17** Diagrama de distribución de especies de metamidofos.

### 5.3 Desarrollo del método de cuantificación para metamidofos en medio acuoso

Se propuso una adaptación a la metodología para la determinación de metamidofos reportada por [Shah y colaboradores en 2015](#).

#### 5.3.1 Análisis de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Vis

Se realizó un barrido para determinar a qué longitud de onda se presenta la máxima absorbancia del producto colorido obtenido del desarrollo de color por el método espectrofotométrico reportado por [Shah y colaboradores en 2015](#). Para esto, se utilizó un estándar adquirido de Sigma-Aldrich y se preparó una solución de 1, 10 y 25, mg/L de metamidofos. En la [Fig. 18](#) se presenta el espectro de absorción de UV-Visible de producto colorido de metamidofos a diferentes concentraciones; se observa que no se obtuvo una longitud de onda que presentara la máxima absorbancia, por lo que se decidió utilizar la establecida por [Shah y colaboradores en 2015](#), la cual es a 405 nm y realizar la validación del método para la cuantificación de metamidofos.



**Fig. 18** Espectro de absorción de UV-Visible de producto colorido de metamidofos a diferentes concentraciones.

#### *5.4 Validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Visible*

Se realizó la determinación de varios parámetros para asegurar que el método es exacto, preciso y confiable en dos instituciones diferentes, se utilizó el estándar de metamidofos, marca Sigma Aldrich y se evaluaron los parámetros de acuerdo con las Guías ICH y a la Guía de Validación de Métodos Analíticos editada por el Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México [120-121].

##### 5.4.1 Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LC) para la cuantificación de metamidofos

En la [Tabla 14](#) se muestran los resultados de los blancos obtenidos para la determinación del LD y LC de metamidofos en dos instituciones. La media y la desviación estándar (S) fueron 0.082 y 0.052 en la institución 1 y para la institución 2 fue de 0.113 y 0.044, respectivamente. Para el cálculo del LD se utilizó la ecuación:  $LD = media + 3S$  y para el LC, la ecuación es:  $LC = media + 10S$ . El LD fue de 0.237 mg/L y 0.246 mg/L, y el LC fue de 0.598 mg/L y 0.555 mg/L para la institución 1 e institución 2, respectivamente.

**Tabla 14.** Resultados obtenidos de los blancos para la determinación del límite de detección y límite de cuantificación de metamidofos.

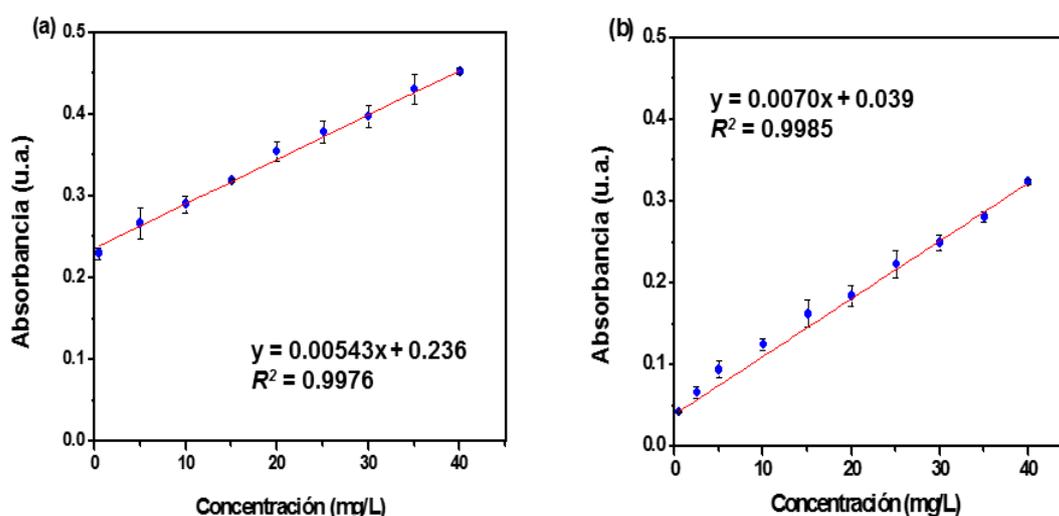
Muestra	Institución 1 (mg/L) metamidofos	Institución 2
Blanco 1	0.07	0.08
Blanco 2	0.07	0.10
Blanco 3	0.07	0.20
Blanco 4	0.16	0.08
Blanco 5	0.07	0.13
Blanco 6	0.07	0.17
Blanco 7	0.16	0.09
Blanco 8	0.07	0.07
Blanco 9	-0.02	0.08
Blanco 10	0.07	0.11

#### 5.4.2 Linealidad del sistema de metamidofos para la cuantificación de metamidofos

La linealidad del sistema se representa con una curva de calibración, en la [Fig. 19](#) se muestran los resultados experimentales obtenidos para cada una de las instituciones.

La institución 1 obtuvo la ecuación de la recta  $y = 0.0054x + 0.236$  y para la institución 2, la ecuación de la recta es  $y = 0.0070x + 0.039$ ; en ambas curvas se observa que el comportamiento es lineal. Se obtiene una  $R^2$  de 0.9976 y 0.9985, respectivamente.

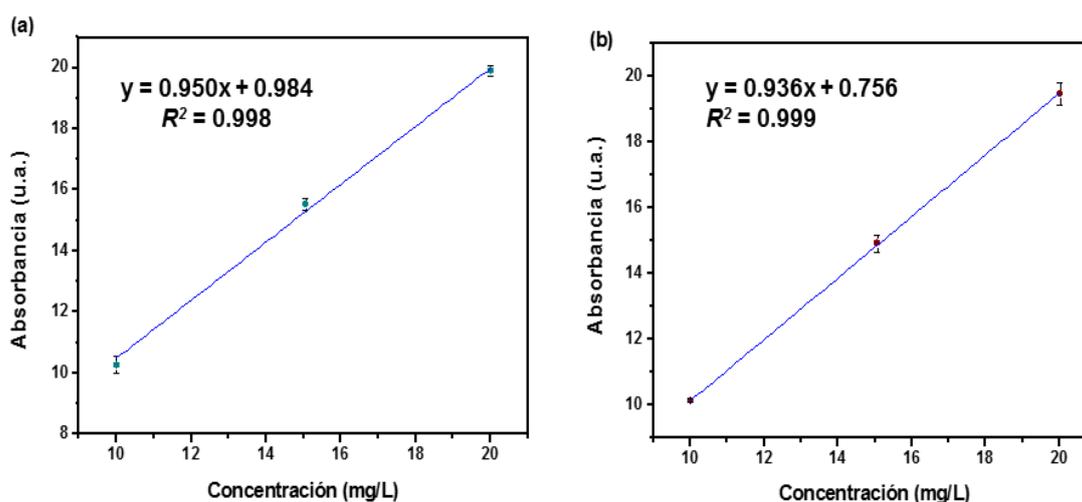
El **Criterio de aceptación** para la linealidad del sistema especifica que el coeficiente de correlación es  $R^2 \geq 0.98$ , por lo que **se cumple** [120-121]. Esto nos permite asegurar que los resultados obtenidos del área bajo la curva son proporcionales a la concentración de cada analito siendo así, que a medida que aumenta la concentración, también lo hace la respuesta analítica.



**Fig. 19** Curva de calibración de metamidofos determinada por espectrofotometría de UV-Vis: (a) Institución 1 y (b) Institución 2.

#### 5.4.3 Linealidad del método de metamidofos para la cuantificación de metamidofos

La **Fig. 20** representa la linealidad del método, donde se obtiene una  $R^2$  de 0.998 y 0.999, respectivamente. En las ecuaciones de las rectas  $y = 0.950x - 0.984$  y  $y = 0.936x - 0.756$  para institución 1 e institución 2, respectivamente; donde se muestra un comportamiento lineal para la determinación de metamidofos. Esto nos permite asegurar que los resultados obtenidos del área bajo la curva son proporcionales a la concentración de cada analito siendo así, que a medida que aumenta la concentración, también lo hace la respuesta analítica.



**Fig. 20** Relación de cantidad adicionada y cantidad recuperada para metamidofos: (a) Institución 1 y (b) Institución 2.

Además se muestran en la [Tabla 15](#), los resultados obtenidos el CV es de 1.99 y 1.46, la media aritmética es de  $101.02 \pm 2.01$  y  $99.61 \pm 1.46$  y el IC ( $\mu$ ) es de  $99.01 - 103.03$  y  $98.15 - 101.07$  para la Institución 1 e Institución 2, respectivamente; por lo que **se cumplen** con los **Criterios de aceptación** para la linealidad del método especifica que el coeficiente de determinación es  $R^2 \geq 0.98$ ,  $CV \leq 3.0$ , y el  $IC_{(\mu)}$  debe incluir el 100% [120-121].

**Tabla 15.** Resultados obtenidos para la linealidad del método de metamidofos.

Institución 1			Institución 2		
Cantidad adicionada (mg/L)	Cantidad recuperada (mg/L)	% Recobro	Cantidad adicionada (mg/L)	Cantidad recuperada (mg/L)	% Recobro
10.01	10.25	102.44	10.01	10.13	101.24
10.01	9.71	96.99	10.01	10.04	100.30
10.01	10.07	100.63	10.01	10.02	100.15
15.07	15.53	103.03	15.07	14.93	99.04
15.07	15.25	101.22	15.07	14.66	97.26
15.07	15.62	103.64	15.07	15.18	100.76
20.02	19.89	99.36	20.02	19.47	97.27

*Evaluación del proceso de sorción de metamidofos en medio acuoso con una zeólita natural modificada con Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y determinación de los parámetros termodinámicos*

20.02	20.25	101.17	20.02	20.09	100.37
20.02	20.16	100.72	20.02	20.04	100.12
	$\bar{y}$	101.02		$\bar{y}$	99.61
	S	2.01		S	1.46
	CV	1.99		CV	1.46

#### 5.4.4 Precisión del sistema para la cuantificación de metamidofos

Los resultados calculados se muestran en la [Tabla 16](#), donde el CV obtenido fue de 1.28 y 1.53 en Institución 1 e Institución 2, respectivamente; por lo que **se cumple** con el **Criterio de aceptación  $CV \leq 1.5$**  [120-121].

**Tabla 16.** Resultados obtenidos para la precisión del sistema de metamidofos.

Institución 1			Institución 2		
Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro	Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro
15.07	15.35	101.83	15.07	14.75	97.85
15.07	15.16	100.62	15.07	14.60	96.89
15.07	15.53	103.03	15.07	14.91	98.91
15.07	14.98	99.41	15.07	14.77	97.98
15.07	15.44	102.43	15.07	14.94	99.11
15.07	15.25	101.22	15.07	15.26	101.29
	$\bar{y}$	101.43		$\bar{y}$	98.67
	S	1.30		S	1.51
	CV	1.28		CV	1.53

#### 5.4.5 Exactitud y Repetibilidad para la cuantificación de metamidofos

En la [Tabla 17](#), se muestran los resultados obtenidos, donde el CV es de 0.88 y 1.25, la media aritmética calculada fue de  $100.52 \pm 0.89$  y  $99.49 \pm 1.24$  y el  $IC_{(\mu)}$  es de  $99.63 - 101.41$  y  $98.25 - 100.73$  para la Institución 1 e Institución 2, respectivamente; por lo que **se cumplen** con los **Criterios de aceptación  $CV \leq 3.0$  y el  $IC_{(\mu)}$  debe incluir el 100%** [[120-121](#)].

**Tabla 17.** Resultados obtenidos para la exactitud y repetibilidad de metamidofos.

Institución 1			Institución 2		
Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro	Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro
15.07	15.07	100.02	15.07	15.12	100.36
15.07	15.35	101.83	15.07	15.25	101.22
15.07	15.16	100.62	15.07	14.78	98.05
15.07	15.07	100.02	15.07	14.86	98.61
15.07	14.98	99.41	15.07	15.08	100.10
15.07	15.25	101.22	15.07	14.86	98.61
	$\bar{y}$	100.52		$\bar{y}$	99.49
	S	0.89		S	1.24
	CV	0.88		CV	1.25

#### 5.4.6 Precisión del Método para la cuantificación de metamidofos

Dos analistas realizaron por triplicado la preparación de muestras con una concentración de 15 mg/L de metamidofos y realizaron el análisis en dos días diferentes, utilizando las mismas condiciones del método. En los resultados obtenidos en la [Tabla 18](#), el CV es de 1.26 y 1.12, por lo que **se cumple** con el **Criterio de aceptación  $CV \leq 3.0$**  [[120-121](#)].

**Tabla 18.** Resultados obtenidos para la precisión del método de metamidofos.

	Institución 1			Institución 2		
<b>Analista 1</b>	Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro	Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro
Día 1	15.07	15.44	102.43	15.07	14.83	98.38
	15.07	15.35	101.83	15.07	14.55	96.53
	15.07	15.71	104.24	15.07	14.67	97.36
Día 2	15.07	15.62	103.64	15.07	14.57	96.70
	15.07	15.25	101.22	15.07	14.72	97.69
	15.07	15.53	103.03	15.07	14.82	98.31
<b>Analista 2</b>	Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro	Cantidad real (mg/L)	Cantidad obtenida (mg/L)	% Recobro
Día 1	15.07	15.16	100.62	15.07	14.87	98.64
		15.25	101.22	15.07	14.49	96.17
Día 2	15.07	15.62	103.64	15.07	14.37	95.38
		15.44	102.43	15.07	14.69	97.49
		15.80	104.84	15.07	14.88	98.74
		15.53	103.03	15.07	14.84	98.45
		$\bar{y}$	102.68		$\bar{y}$	97.49
		S	1.30		S	1.09
		CV	1.26		CV	1.12

5.4.7 Criterios de aceptación para la validación del método analítico para la cuantificación de metamidofos por Espectrofotometría de UV-Visible

En la [Tabla 19](#) se muestra un resumen de los resultados obtenidos de la validación del método de metamidofos, así como los criterios de aceptación [120-121].

**Tabla 19.** Parámetros evaluados para la validación del método de cuantificación de metamidofos por espectrofotometría de UV-Vis a 405 nm.

Parámetro	Institución 1 (UAEMex)	Institución 2 (ININ)	Criterio de aceptación	Conclusión
LD (mg/L)	0.237	0.246	-----	-----
LC (mg/L)	0.598	0.555	-----	-----
Linealidad del sistema	0.995	0.994	$R^2 > 0.98$	Cumple
Linealidad del método	0.998 1.990 99.010 – 103.010 %	0.999 1.460 97.660 – 101.460 %	$R^2 > 0.98$ $CV < 3.0$ IC( $\mu$ ) incluye al 100 %	Cumple
Precisión del sistema	1.280	1.530	$CV \leq 1.5$	Cumple
Exactitud y repetibilidad	0.880 99.63 – 101.41 %	1.250 98.25 – 100.73 %	$CV < 3.0$ IC( $\mu$ ) incluye al 100 %	Cumple
Precisión del método	1.260	1.120	$CV < 3.0$	Cumple

LD: Límite de detección

LC: Límite de cuantificación

De acuerdo con los resultados que se muestran anteriormente, el método adaptado utilizando Espectrofotometría UV-Vis es un método exacto, preciso y confiable para la determinación de metamidofos en medio acuoso en las dos instituciones de prueba.

## 5.5 Estudios de adsorción de metamidofos

### 5.5.1 Experimento de adsorción para la selección de la zeolita modificada con HDTMA con mayor capacidad de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron por la técnica batch a 20 °C por 24 h a 120 rpm; la cantidad de metamidofos adsorbida ( $q_{ad}$ ) por gramo de zeólita (mg/g) se calculó por la siguiente ecuación:

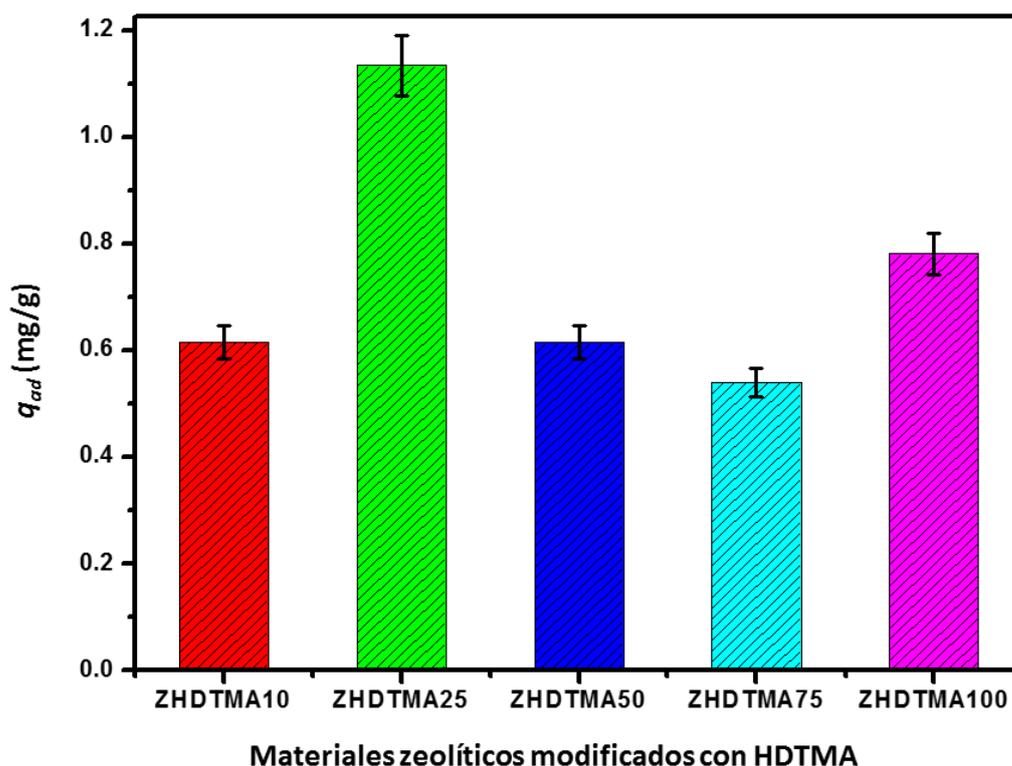
$$q_{ad} = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (20)$$

donde  $q_{ad}$  es la cantidad de metamidofos por gramo de zeólita (mg/g),  $C_o$  es la concentración inicial de metamidofos en solución (mg/L),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio de metamidofos en solución (mg/L),  $V$  es el volumen expresado en litros (L) de la solución acuosa que contiene el metamidofos y  $m$  es la masa de la zeólita usada (g).

Para obtener el porcentaje de sorción de metamidofos por el adsorbente se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} (100) \quad (21)$$

El efecto de la concentración del HDTMA en el comportamiento de adsorción de metamidofos se evaluó para seleccionar la mejor zeólita para la eliminación del plaguicida. Las capacidades de adsorción de todas las zeólitas modificadas a 20 °C y 24 h de tiempo de contacto a 120 rpm se muestran en la [Fig. 21](#). La zeólita ZHDTMA25 mostró la máxima capacidad de adsorción de  $1.135 \pm 0.035$  mg/g; los otros materiales modificados mostraron una capacidad de  $0.541 \pm 0.022$ ,  $0.615 \pm 0.017$ ,  $0.616 \pm 0.042$  y  $0.782 \pm 0.016$  mg/g para ZHDTMA75, ZHDTMA10, ZHDTMA50, and ZHDTMA100, respectivamente.



1

**Fig. 21** Capacidades de adsorción de las zeolitas modificadas con HDTMA en (mg/g), a 20 °C y 24 h de tiempo de contacto.

Como puede observarse, los valores de la adsorción de metamidofos en los materiales modificados con HDTMA a diferentes concentraciones mostraron una correlación no lineal entre la capacidad de adsorción con la concentración de surfactante. Cabe mencionar que todas las concentraciones de HDTMA fueron mayores a la Concentración Micelar Crítica (CMC) del HDTMA de 0.9 mmol/L, lo cual garantiza la formación de micelas en la solución [133].

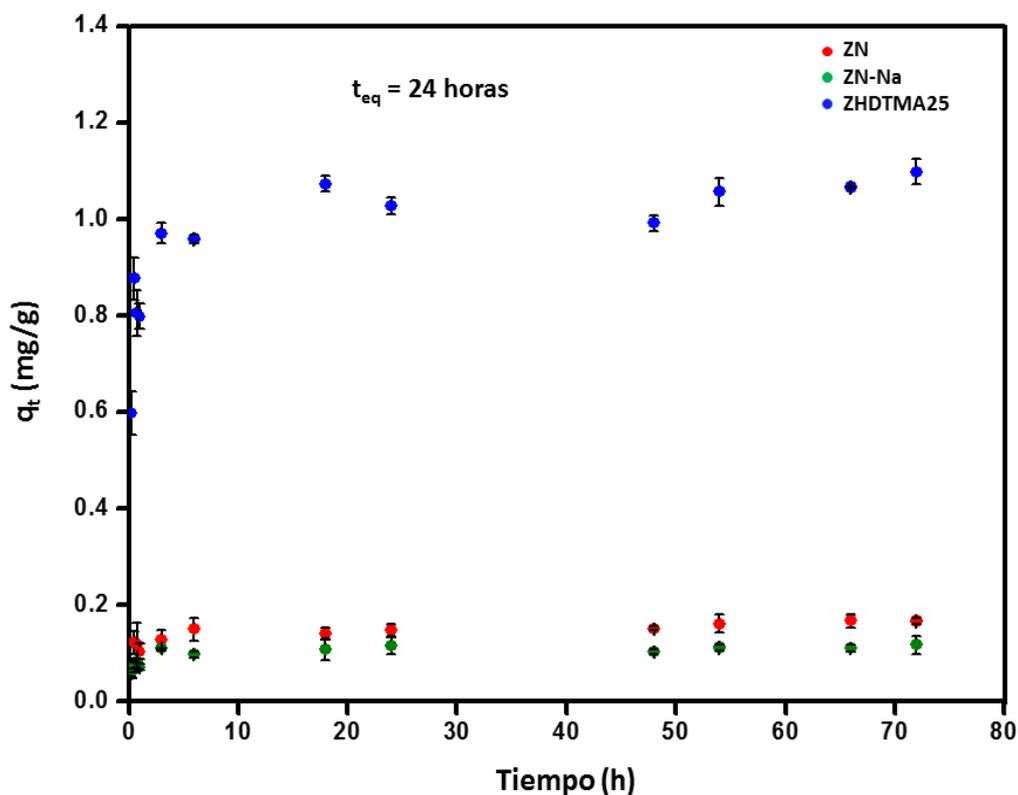
Consecuentemente, se esperaría que estas modificaciones con HDTMA beneficiaran a la adsorción de metamidofos, y que fuera más favorable con altas concentraciones de surfactante sugiriendo un completo intercambio con sodio. Sin embargo, en las muestras ZHDTMA50, ZHDTMA75 y ZHDTMA100 la adsorción de metamidofos fue menos efectiva. Además, estos resultados son probablemente el resultado de algunos rearrreglos estructurales de las cadenas alifáticas del HDTMA. Este comportamiento entre la capacidad de adsorción y la

concentración del surfactante también fue observado en la adsorción de atrazina en organoarcillas [45] y en la adsorción de algunos fármacos en zeolitas modificadas con HDTMA [131]; por lo que se puede concluir que mayor concentración de HDTMA no significa una mayor capacidad de adsorción.

En la adsorción de metamidofos presente en medio acuoso se evaluaron diversos parámetros como el efecto del tiempo de contacto y el efecto de la concentración del adsorbato con los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA25; así como el efecto de la cantidad de adsorbente, del pH y de la temperatura sólo con ZHDTMA25. Los resultados se muestran a continuación:

#### 5.5.2 Cinética de Adsorción de metamidofos

La Fig. 22 se muestra la relación entre el tiempo de contacto y la adsorción de metamidofos sobre los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA25. Como puede observarse, la adsorción de metamidofos con ZN y ZN-Na fue mínima (menor a 0.02 mg/g); en cambio la zeólita que se sometió a la modificación con el surfactante catiónico presentó un impacto notable en la capacidad de adsorción en el equilibrio. De acuerdo con los resultados obtenidos, en la muestra ZHDTMA25, los resultados experimentales mostraron una rápida y alta capacidad de adsorción de metamidofos en las primeras 12 horas, y se alcanzó el equilibrio aproximadamente a las 24 h; no observándose mayor adsorción a partir de ese tiempo de contacto.



1

**Fig. 22** Cinética de adsorción de metamidofos con los materiales zeolíticos.

La eficiencia en el proceso de adsorción de metamidofos se define por la cinética de adsorción. De acuerdo con la literatura especializada, los modelos cinéticos de pseudo primer orden [86], pseudo segundo orden [87] y segundo orden [89] son los más ampliamente utilizados porque pueden fácilmente describir la cinética de adsorción.

Por lo que en este estudio, se utilizaron los tres modelos previamente mencionados para describir el comportamiento de adsorción del metamidofos en los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA25. La relación entre los datos experimentales y cada modelo cinético fue determinada por los coeficientes de correlación ( $R^2$ ). Los parámetros cinéticos obtenidos se probaron con los modelos cinéticos de pseudo primer orden [86], pseudo segundo orden [87] y

segundo orden [89] por análisis de regresión no lineal y se utilizó el programa Origin 8 como se muestra en la [Tabla 20](#). Los resultados no mostraron ajuste al modelo de segundo orden.

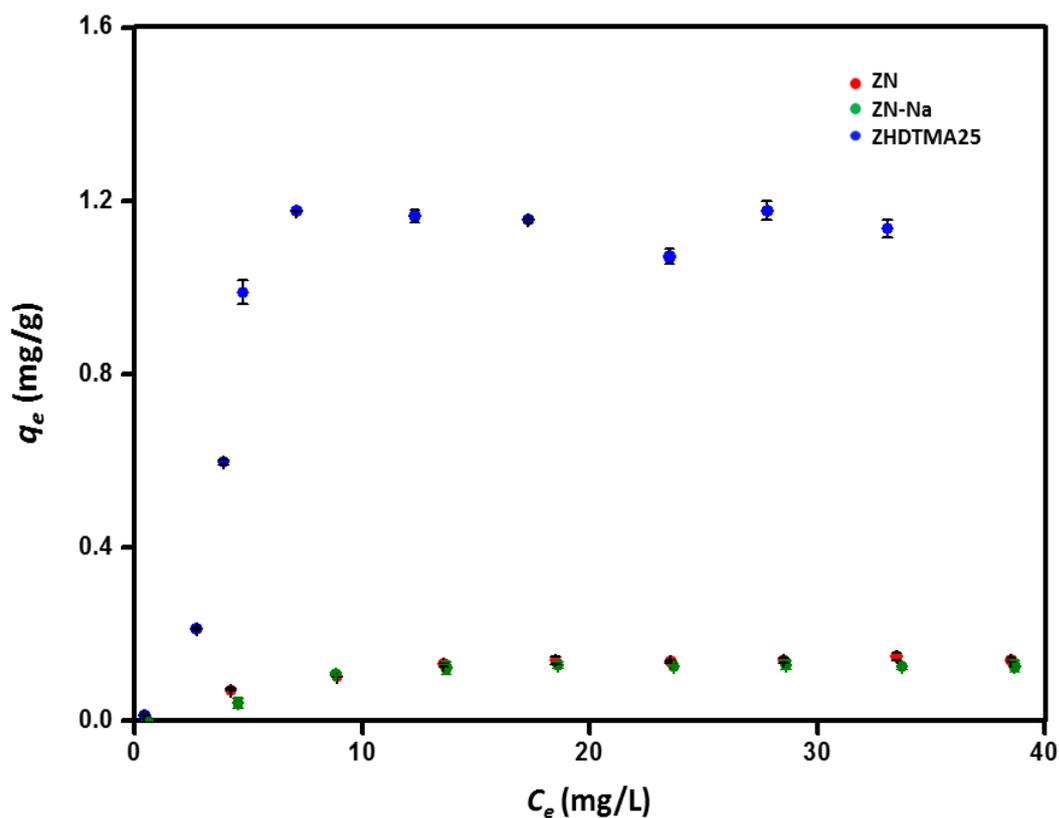
**Tabla 20.** Parámetros cinéticos de la adsorción de metamidofos en medio acuoso sobre los materiales zeolíticos en estudio.

Modelo cinético	Parámetro	ZN	ZN-Na	ZHDTMA25
Pseudo primer-orden	$q_e$ (mg/g)	0.150	0.108	1.011
	$K_1$ (1/h)	2.247	2.048	3.070
	$R^2$	0.685	0.738	0.682
	RSS	0.003	0.001	0.071
Pseudo segundo-orden	$q_e$ (mg/g)	0.153	0.111	1.042
	$K_2$ (g/mg h)	23.808	32.738	5.386
	$R^2$	0.810	0.860	0.854
	RSS	0.002	5.67E-4	0.032
	$q_{exp}$ (mg/g)	0.148	0.116	1.028

Los resultados mostraron que el coeficiente de correlación  $R^2$  en el modelo de pseudo segundo-orden fue mayor en comparación con el modelo de pseudo primer orden, para los tres materiales. De acuerdo con el modelo cinético de pseudo segundo-orden, el valor obtenido de  $q_e$  fue de 1.042 mg/g, muy cercano al valor de  $q_e$  experimental de 1.028 mg/g para la muestra ZHDTMA25, además el valor obtenido de  $K$  fue menor que en los materiales ZN y ZN-Na; esto significa que la adsorción ocurre más rápido en comparación con los otros dos. Y finalmente, el valor de la suma de cuadrado residual (RSS) es menor en el modelo de pseudo segundo-orden en comparación con el otro modelo, para los tres materiales; por lo que se atribuye que el mejor modelo que explica el comportamiento del plaguicida es el modelo cinético de pseudo segundo orden.

### 5.5.3 Isotherma de Adsorción de metamidofos sin ajuste de pH

La Fig. 23 muestra los experimentos de la adsorción de metamidofos en el equilibrio para los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA25. Se observó claramente que en ZN y ZN-Na, la capacidad de adsorción fue mínima. Además, la adsorción del plaguicida en el material ZN-Na se incrementó eficientemente después de la modificación con HDTMA a una concentración de 25 mM y que al aumentar la concentración de metamidofos, aumentó la capacidad de adsorción.



1

**Fig. 23** Isothermas de adsorción de metamidofos presente en medio acuoso con los materiales zeolíticos en estudio.

Los resultados experimentales se analizaron aplicando los modelos no lineales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich como se muestra en la [Tabla 21](#). Sin embargo, los datos obtenidos no ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich.

**Tabla 21.** Parámetros obtenidos de las isothermas de adsorción de metamidofos en medio acuoso sin ajuste de pH.

Modelo de isoterma	Parámetro	ZN	ZN-Na	ZHDTMA25
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	0.160	0.151	1.385
	$K_L$	0.221	0.177	0.253
	$R^2$	0.921	0.875	0.787
	RSS	0.001	0.002	0.326
	$R_L$	0.274	0.232	0.209
Freundlich	$1/n$	0.304	0.330	0.327
	$K_F$	0.049	0.041	0.420
	$R^2$	0.759	0.715	0.629
	RSS	0.004	0.005	0.569

De acuerdo con los resultados en la [Tabla 21](#), los datos mostraron que el coeficiente de correlación  $R^2$  para el modelo de Langmuir fue mayor en comparación con el modelo de Freundlich para los tres materiales en estudio. Los valores de  $K_L$  obtenidos de la isoterma de Langmuir para los materiales ZN, ZN-Na y ZHDTMA25 fueron 0.221, 0.177 y 0.253 L/mg, respectivamente. La máxima capacidad de adsorción  $q_{max}$  obtenida a partir modelo de Langmuir fue de 0.160, 0.151 y 1.385 mg/g para ZN, ZN-Na y ZHDTMA25. Aunado a esto, los valores de RSS fueron menores en el modelo de Langmuir en comparación con el modelo de Freundlich. Finalmente, los valores de  $R_L$  obtenidos fueron 0.274, 0.232 y 0.209 con una concentración inicial de metamidofos 15 mg/L para ZN,

ZN-Na y ZHDTMA25, respectivamente; por lo que al ser valores menores a 1, el proceso de adsorción se considera favorable en todos los casos.

Un comportamiento similar se muestra en el modelo de Freundlich, donde la capacidad de adsorción,  $K_F$ , para ZHDTMA25 fue de 0.420 mg/g, por lo tanto mayor que en ZN y ZN-Na de 0.049 y 0.041 mg/g; esto debido a que en la muestra ZHDTMA25, existe un fuerte enlace entre el HDTMA, el metamidofos y el material adsorbente, el cual afectó el proceso de adsorción. Sin embargo, no se observó una diferencia significativa en los valores de  $1/n$ , en los materiales en estudio; y de acuerdo a que los valores fueron menores a 1, se considera una adsorción normal presentando la mayor heterogeneidad la zeólita ZN. Por lo que estadísticamente, se confirmó que el modelo que mostró mejor ajuste fue el modelo de Langmuir.

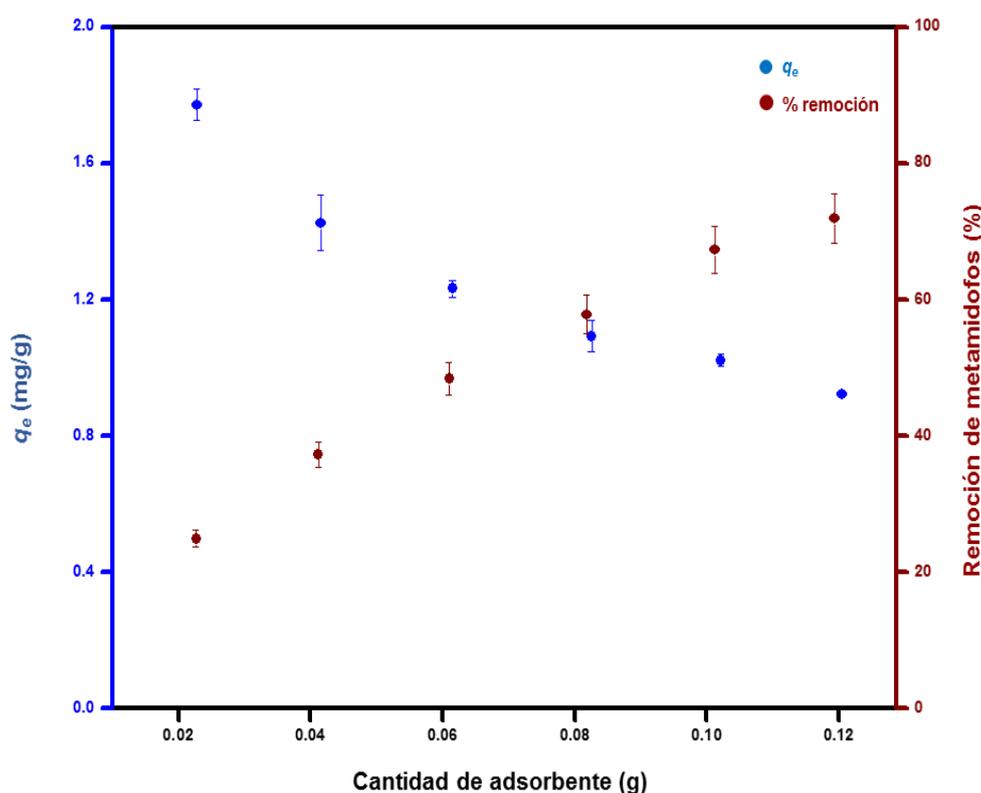
La adsorción ha sido utilizada como un método de remoción alternativo para diversos plaguicidas. Desafortunadamente, son pocos los estudios sobre la adsorción de metamidofos con diferentes materiales sólidos adsorbentes, más aun, hasta ahora no existe reportado un estudio de adsorción con materiales zeolíticos modificados con un surfactante catiónico como es el HDTMA. Sin embargo, contrastando los resultados determinados por otros autores, el valor de la capacidad de adsorción de metamidofos obtenida en este trabajo de investigación es muy cercano a los reportados, como se muestra en la [Tabla 22](#).

**Tabla 22.** Capacidades de adsorción de metamidofos con diferentes materiales sólidos adsorbentes.

Adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/L)	Referencia
Zeólita natural modificada con HDTMA	1.385	<b>Este trabajo</b>
Suelo	0.250	[134]
Suelo arcilloso y arenoso	1.877	[135]

#### 5.5.4 Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción del metamidofos

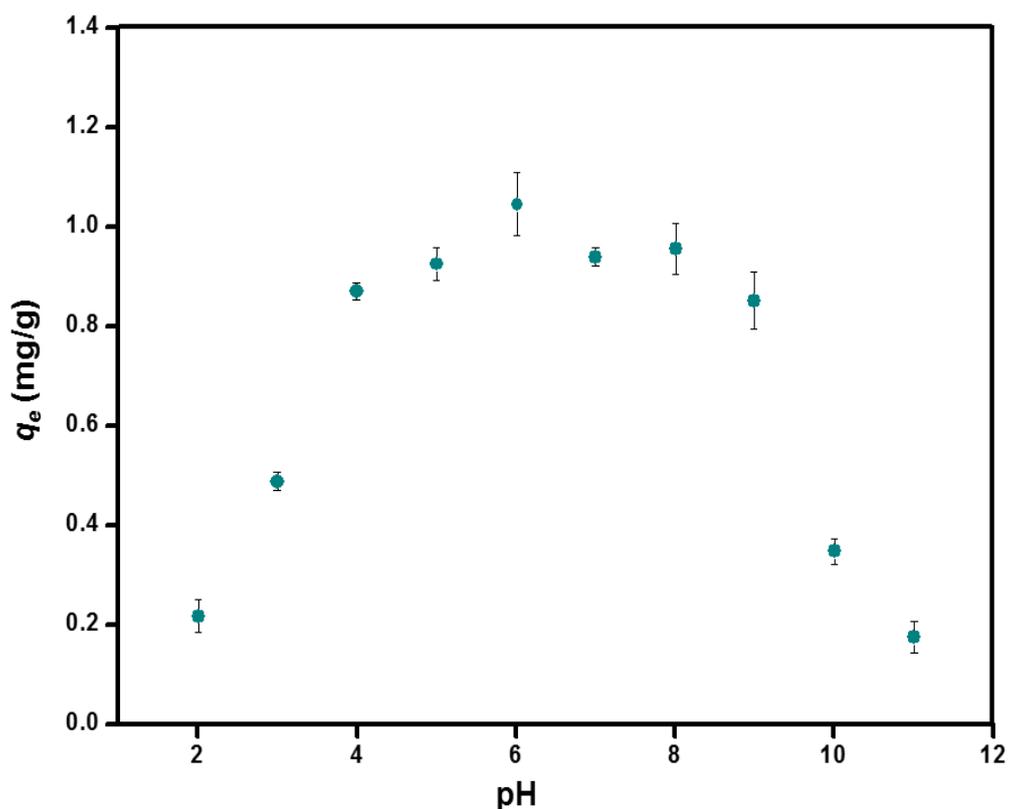
La Fig. 24 presenta el efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de metamidofos. El porcentaje de adsorción incrementó de  $24.86 \pm 1.24$  a  $71.85 \pm 3.59$  con el incremento en la cantidad de zeolita ZHDTMA25 debido a la mayor cantidad de adsorbente. Por otro lado, los resultados mostraron que la capacidad de adsorción disminuyó de  $1.77 \pm 0.05$  a  $0.92 \pm 0.05$  al incrementar la cantidad de adsorbente debido a la disponibilidad del material. Por lo tanto, la eficiencia de la adsorción de metamidofos en ZHDTMA25 es altamente afectada por la cantidad de zeolita. Para el material ZHDTMA25, aún con una alta cantidad de adsorbente no resultó una remoción completa del plaguicida. En este estudio, la cantidad óptima de zeolita fue de 0.1 g.



**Fig. 24** Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de metamidofos en medio acuoso con el material ZHDTMA25.

### 5.5.5 Influencia del pH en el proceso de adsorción del metamidofos

El pH del medio acuoso ejerce una profunda influencia sobre un proceso de adsorción, ya que las variaciones de pH impactan no sólo en las especies presentes del plaguicida sino también en la carga superficial neta del material sólido adsorbente. En este contexto, la [Fig. 25](#) muestra el comportamiento del metamidofos en ZHDTMA25 a diferentes condiciones de pH. Se observa que a valores de pH entre 4.0 y 9.0, se alcanzan buenas eficiencias de adsorción. Y que a pH de 6 se alcanzó la máxima capacidad de adsorción de  $1.045 \pm 0.064$  mg/g con una concentración inicial  $C_o$  de 15.612 mg/L y una concentración en el equilibrio  $C_e$  de 4.619 mg/L. Este comportamiento puede explicarse no sólo por las especies presentes del adsorbato y la carga superficial neta del adsorbente sino también por las propiedades del material como algunos autores han reportado [[136-137](#)]. Por lo tanto si se considera que en el rango donde se muestran las capacidades de adsorción altas, la especie predominante existente del metamidofos es la forma neutra y la carga neta superficial neta que posee la zeólita ZHDTMA25 es considerada positiva, la adsorción de la especie neutra del metamidofos se verá favorecida sólo cuando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCC}}$ . Estos resultados sugieren que el mecanismo de adsorción dominante se basó en interacciones hidrofóbicas entre las moléculas neutras del metamidofos y el material ZHDTMA25, y que la hidrofobicidad del material es determinante para la adsorción. Este comportamiento es posible en algunos fármacos también, como reportaron algunos autores [[138](#)].



**Fig. 25** Efecto del pH en la adsorción de metamidofos en medio acuoso con el material zeolítico ZHDTMA25.

#### 5.5.6 Influencia de la temperatura en el proceso de adsorción del metamidofos

La Fig. 26 muestra el efecto de la temperatura en el comportamiento de la adsorción de metamidofos en el material ZHDTMA25. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que la capacidad de adsorción del metamidofos disminuyó con el incremento de la temperatura de 293 a 313 K para una concentración de metamidofos de 15 mg/L, por lo que este proceso se consideraría exotérmico; esto debido a que la solubilidad del plaguicida se incrementa con la temperatura y las interacciones de adsorbato-adsorbente disminuyen.

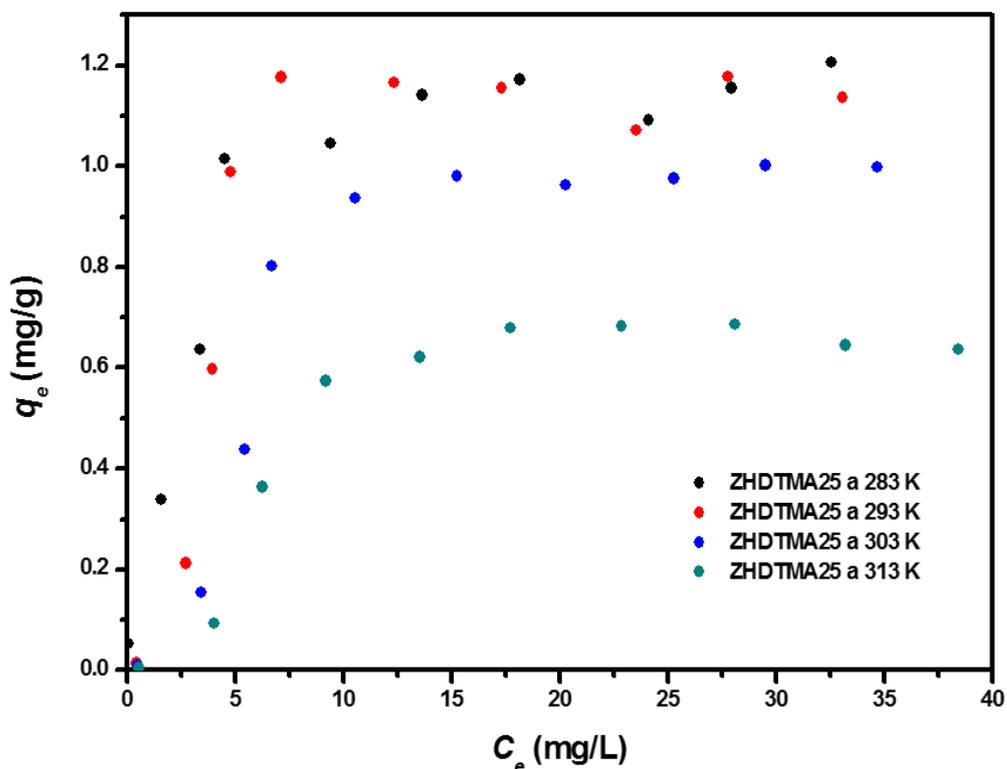


Fig. 26 Isothermas de adsorción de metamidofos presente en medio acuoso con el material ZHDTMA25 a diferentes temperaturas.

Los resultados experimentales de las isothermas a diferentes temperaturas se analizaron aplicando los modelos no lineales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich como se muestra en la [Tabla 23](#). Cabe mencionar que los datos obtenidos en las tres isothermas no ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich.

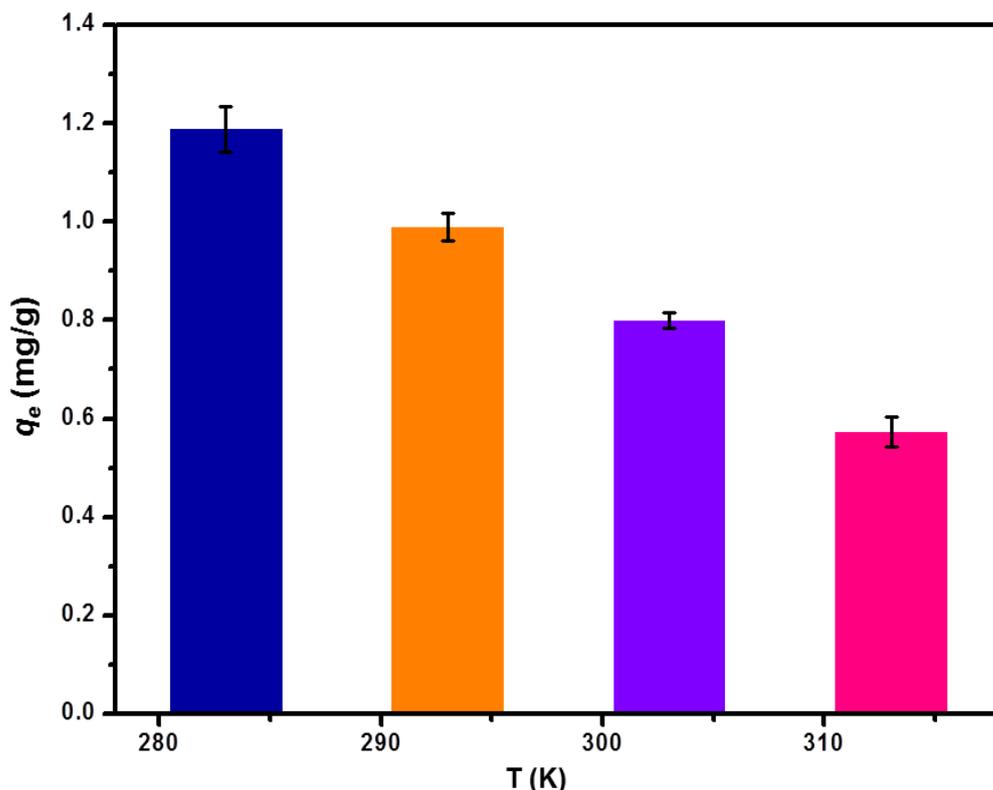
De acuerdo con los resultados en la [Tabla 23](#), los datos mostraron mejor ajuste con el modelo de Langmuir debido a que el coeficiente de correlación  $R^2$  fue mayor en comparación con el modelo de Freundlich para las cuatro temperaturas en estudio. Los valores de  $K_L$  obtenidos fueron 0.359, 0.253, 0.132 y 0.120 L/mg, así como la capacidad máxima de adsorción  $q_{max}$  obtenida fue de 1.316, 1.385, 1.314 y 0.882 mg/g. Aunado a esto, los valores de la Suma de Cuadrados Residuales (RSS) fueron menores en comparación con el otro

modelo. Finalmente, los valores de  $R_L$  obtenidos fueron 0.157, 0.209, 0.336 y 0.357 con una concentración inicial de metamidofos 15 mg/L para las temperaturas 283, 293, 303 y 313 K, respectivamente. El incremento del parámetro  $R_L$  y de la capacidad de adsorción con el incremento en la temperatura, claramente muestra que el proceso de adsorción de metamidofos en el material ZHDTMA25 es mucho más favorable a bajas temperaturas.

**Tabla 23.** Parámetros obtenidos de las isothermas de adsorción de metamidofos en medio acuoso a diferentes temperaturas sin ajuste de pH.

Modelo de isoterma	Parámetro	ZHDTMA25			
		283 K	293 K	303 K	313 K
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	1.316	1.385	1.314	0.882
	$K_L$	0.359	0.253	0.132	0.120
	$R^2$	0.938	0.787	0.855	0.852
	RSS	0.081	0.326	0.168	0.078
	$R_L$	0.157	0.209	0.336	0.357
Freundlich	$1/n$	0.285	0.327	0.417	0.410
	$n$	3.509	3.061	2.396	2.437
	$K_F$	0.482	0.420	0.261	0.172
	$R^2$	0.831	0.629	0.751	0.733
	RSS	0.219	0.569	0.289	0.140

Al graficar las capacidades de adsorción a diferentes temperaturas en el comportamiento de adsorción de metamidofos con el material ZHDTMA25 a diferentes temperaturas (Fig. 27), puede observarse más claramente que la capacidad de adsorción disminuye con el incremento de la temperatura en la concentración en estudio.



1

**Fig. 27** Capacidades de adsorción de metamidofos en medio acuoso a diferentes temperaturas con el material zeolítico ZHDTMA25.

Jusoh y colaboradores en 2011 reportaron que cuando un proceso de adsorción ocurre a bajas temperaturas (303 a 323 K) ocurre un proceso de fisisorción; si consideramos esto y que la adsorción de metamidofos se realizó de 283 a 313 K, se sugeriría que el mecanismo sería un proceso de fisisorción.

#### 5.5.7 Determinación de los parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de metamidofos en la zeolita ZHDTMA25 fueron evaluados, éstos indican todos los cambios de energía relacionados con un proceso de adsorción. Los cambios de entalpía y entropía fueron calculados por la pendiente y el intercepto de la gráfica de  $\ln K$  vs.  $1/T$  como se muestra en la Fig. 28.

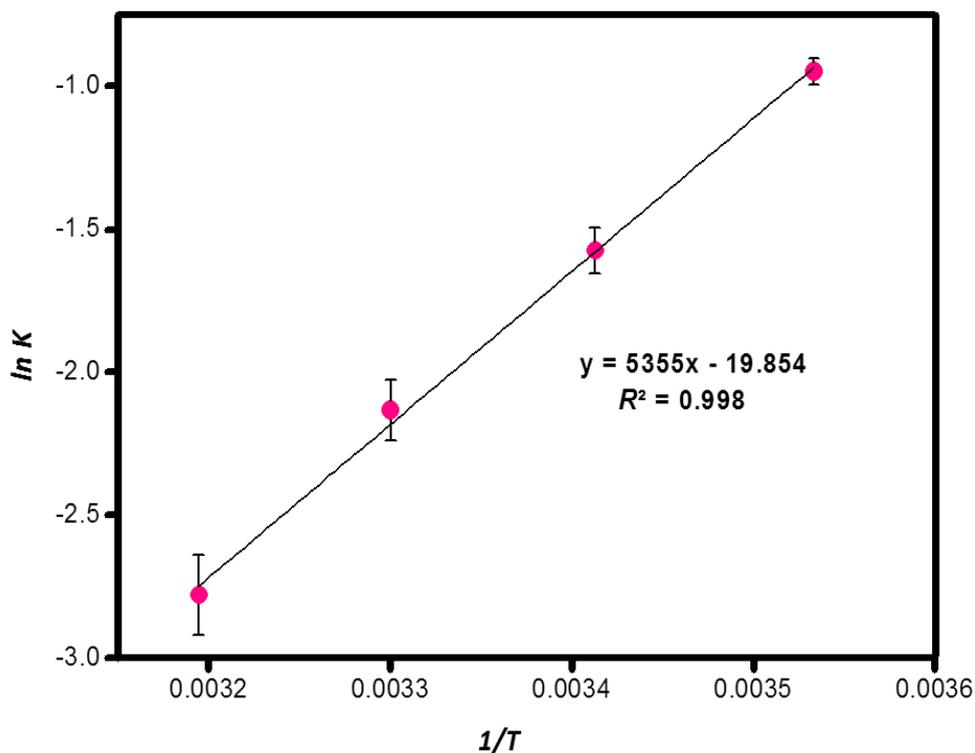


Fig. 28 Relación de  $\ln K$  vs.  $1/T$  en la adsorción de metamidofos en ZHDTMA25.

Todos los parámetros termodinámicos determinados para el material ZHDTMA25 se enlistan en la [Tabla 24](#). Los valores obtenidos para  $K_{ads}$  fueron 0.388, 0.207, 0.119 y 0.062, respectivamente. El resultado obtenido para la entalpía fue de -44.62 kJ/mol, el signo negativo de  $\Delta H^{\circ}$  confirma un proceso exotérmico sugiriendo que la adsorción se favorece a menor temperatura. Algunos investigadores han reportado que un valor negativo en el cambio de entalpía también indica que el adsorbato fue fisisorbido [98], otros mencionan que cuando la  $\Delta H^{\circ}$  tiene valores menores a 40 kJ/mol ocurre una fisisorción [103-104], en cambio, otros mencionan que es cuando la  $\Delta H^{\circ}$  tiene valores menores a 84 kJ/mol corresponde a un proceso de fisisorción [105]. Tomando en cuenta el valor de  $\Delta H^{\circ}$  obtenida en el presente trabajo, el resultado se encuentra entre ambos valores reportados, por lo que se consideraría que la reacción se comporta como un proceso de fisisorción. El valor obtenido para  $\Delta S^{\circ}$  es de -

0.165 kJ/K mol, considerando el signo negativo de  $\Delta S^\circ$  se describe una disminución de orden durante la adsorción de metamidofos, usualmente asociado con un proceso no espontáneo donde el sistema muestra un comportamiento exotérmico, es decir, que la estructura de la zeolita no se vio afectada en el proceso de adsorción. Los valores calculados de la energía libre de Gibbs obtenidos fueron 2.230, 3.837, 5.373, and 7.232 kJ/mol para 283 K, 293 K, 303 K, y 313 K respectivamente; el signo positivo sugiere un proceso no espontáneo. [Mitrogiannis y colaboradores en el 2015](#), reportaron que valores los valores de  $\Delta G^\circ$  entre 0-20 kJ/mol corresponden a un proceso de fisorción. Además, como los valores de  $\Delta G^\circ$  incrementan con el incremento de temperatura, indica que la adsorción de metamidofos es favorable a bajas temperaturas debido a que el proceso no requiere energía para llevarse a cabo.

**Tabla 24.** Parámetros termodinámicos para la adsorción de metamidofos en ZHDTMA25 en medio acuoso a diferentes temperaturas.

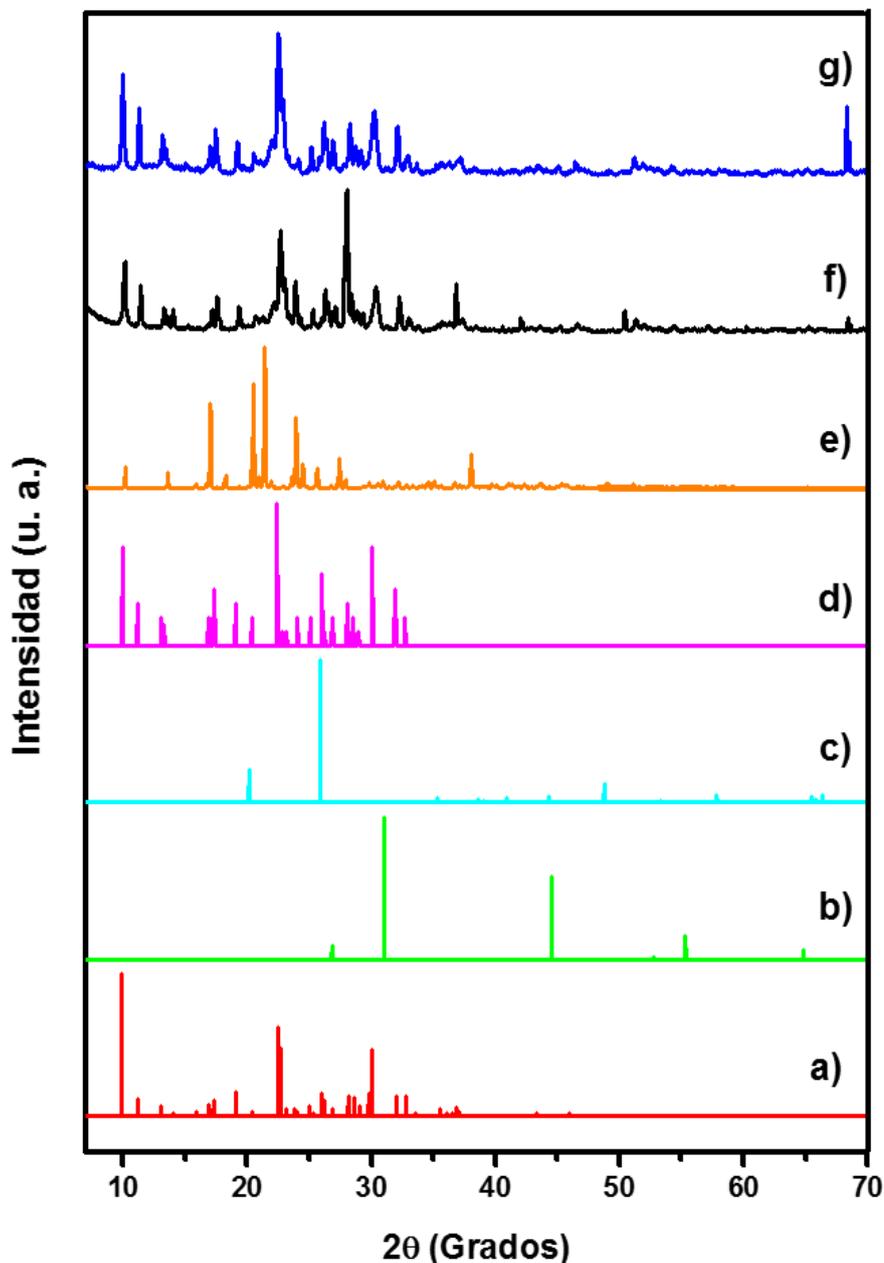
Muestra	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/K mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			283 K	293 K	303 K	313 K
ZHDTMA25	-44.62	-0.165	2.230	3.837	5.373	7.232

### **5.6 Caracterización de la zeolita ZHDTMA25 después de la adsorción de metamidofos (ZHDTMA25-MDP)**

El material ZHDTMA25-MDP utilizado en esta investigación se caracterizó por diversas técnicas para conocer las propiedades estructurales y texturales. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las técnicas empleadas en la caracterización de este material zeolítico.

### 5.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los componentes que se encontraron en el material ZHDTMA25-MDP en estudio, se obtuvieron al comparar los patrones de difracción con las tarjetas JCPDS (Join Committee of Powder Diffraction Standard). La [Fig. 29](#) muestra el patrón de DRX del material; se aprecian los mismos picos de difracción bien definidos con alta intensidad que en el material ZHDTMA25; que corresponden a clinoptilolita cálcica (JCPDS 39-1383) como especie predominante. Además, se observan picos de difracción de menor intensidad que corresponden a cuarzo (JCPDS 70-2535) y halita (JCPDS 89-3615).

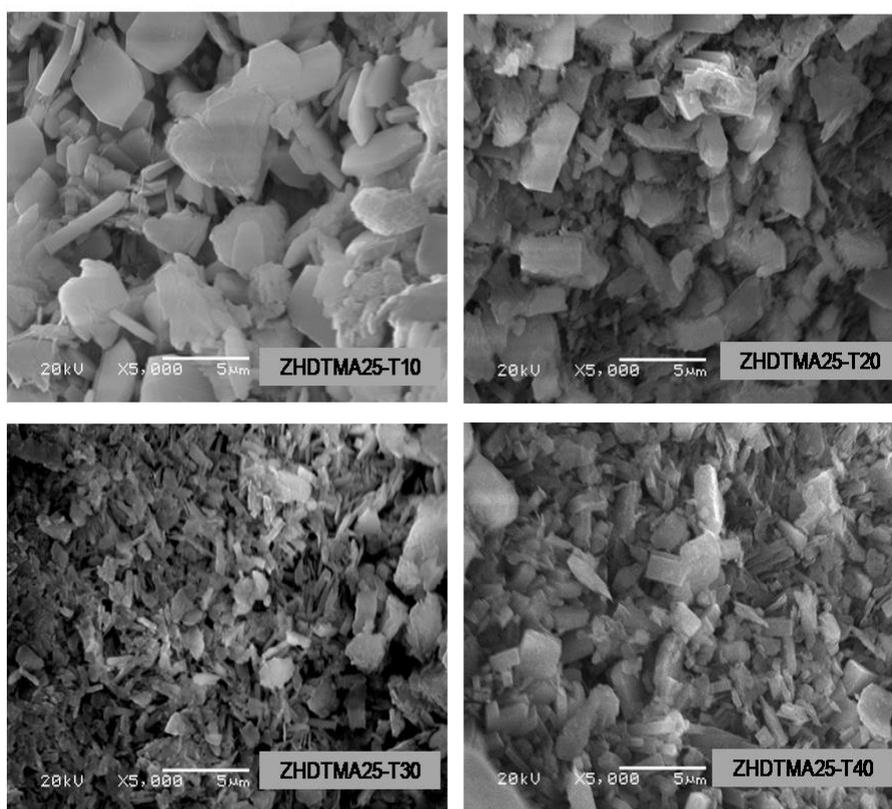


**Fig. 29** Patrón de difracción de: (a) clinoptilolita cálcica, (b) halita, (c) cuarzo, (d) heulandita, (e) HDTMA, (f) ZHDTMA25 y (g) ZHDTMA25 -MDP.

### 5.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX)

La morfología superficial y las características estructurales de la zeolita ZHDTMA25-MDP se realizaron mediante análisis MEB-EDX; los resultados son muy consistentes en forma y tamaño. La Fig. 30 muestra las imágenes MEB del

adsorbente en estudio a diferentes temperaturas, identificados como ZHDTMA25-T10, ZHDTMA25-T20, ZHDTMA25-T30 y ZHDTMA25-T40 a una magnificación de 5000x; todas las zeolitas mostraron la presencia de cristales de diferentes tamaños. Las imágenes MEB de las zeolitas después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas (10 a 40 °C) se muestran en las [Figs. 30a a 30d](#), muestran pequeños cristales muy finos en forma cúbica o poliédrica (en forma de ataúd) que son característicos de una zeolita de tipo clinoptilolita, además revelan que la morfología se mantuvo con respecto al incremento de temperatura. Además si se comparan las imágenes MEB del material ZHDTMA25 antes y después de la adsorción de metamidofos, de igual forma, la morfología no se vió afectada.



**Fig. 30** Imagen MEB del material zeolítico ZHDTMA25 después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas a una magnificación de 5000x:(a) ZHDTMA25-T10, (b) ZHDTMA25-T20, (c) ZHDTMA25-T30 y (d) ZHDTMA25-T40.

Para Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS), se muestran en la [Tabla 25](#) los elementos determinados en la zeolita ZHDTMA25 después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas.

**Tabla 25.** Elementos determinados en EDX para cada uno de los materiales zeolíticos.

Elemento	ZHDTMA25-T10	ZHDTMA25-T20	ZHDTMA25-T30	ZHDTMA25-T40
O	✓	✓	✓	✓
Na	✓	✓	✓	✓
Mg	✓	✓	✓	✓
Al	✓	✓	✓	✓
Si	✓	✓	✓	✓
K	✓	✓	✓	✓
Ca	✓	✓	✓	✓
Fe	✓	✓	✓	✓
Cl	✓	✓	✓	✓
P	✓	✓	✓	✓
S	✓	✓	✓	✓
N	✓	✓	✓	✓
C	✓	✓	✓	✓

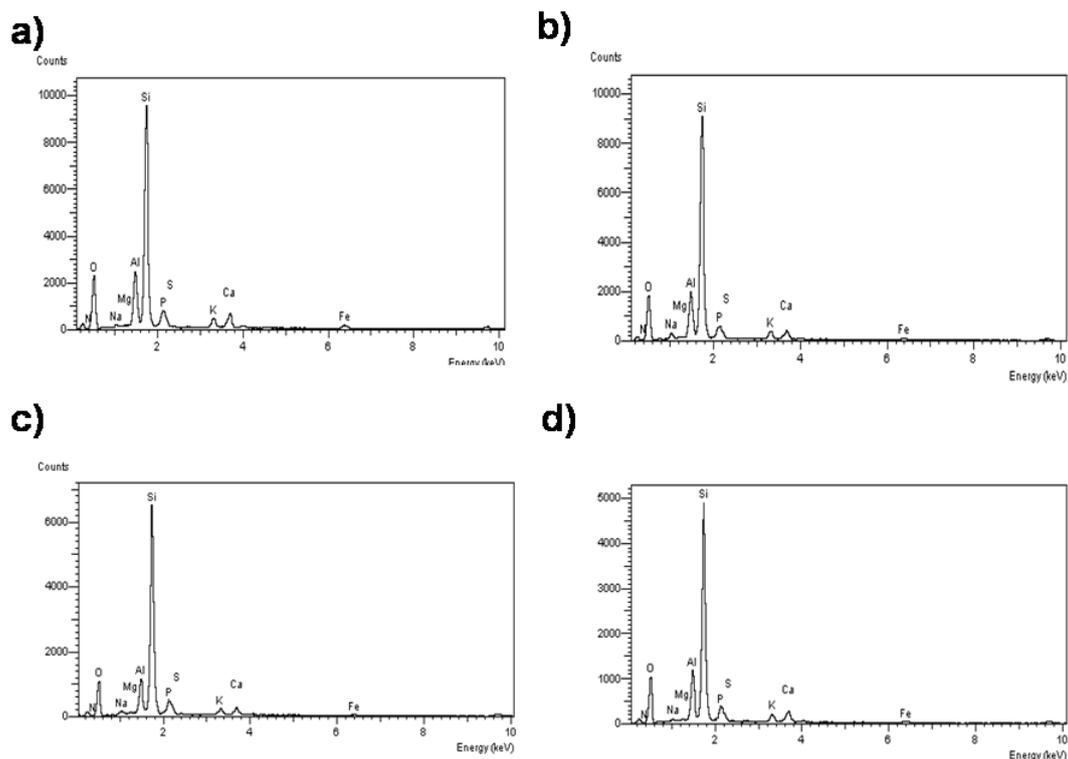
Para el análisis elemental se seleccionaron tres zonas de cada una de las muestras, para obtener un promedio de su porcentaje en peso de cada elemento y su desviación estándar. La composición elemental de las zeolitas ZHDTMA25 después de la adsorción a diferentes temperaturas se muestran en la [Tabla 26](#). Con base a los resultados del análisis de EDX, se confirma que todos los materiales zeolíticos en estudio están compuestos principalmente de Si, Al y O. Otros elementos que están presentes en los materiales, en menor proporción, son Na, Ca, K, Mg y Fe; otros elementos se determinaron por estar presentes en el material después del contacto con metamidofos, como son C, N, P y S debido a la molécula del HDTMA y del plaguicida.

**Tabla 26.** Composición elemental de las zeolitas ZHDTMA25 después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas, mediante Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

Elemento	ZHDTMA25-MDP			
	283 K	293 K	303 K	313 K
O	40.72 ± 1.90	41.26 ± 2.51	37.72 ± 1.87	42.23 ± 1.47
Na	0.39 ± 0.09	0.89 ± 0.35	0.97 ± 0.12	0.36 ± 0.07
Mg	0.09 ± 0.03	0.07 ± 0.05	0.09 ± 0.06	0.22 ± 0.21
Al	5.87 ± 0.39	4.56 ± 1.83	5.19 ± 0.49	5.91 ± 0.63
Si	27.67 ± 1.47	30.86 ± 1.92	29.45 ± 1.78	27.11 ± 0.28
K	1.60 ± 0.21	1.17 ± 0.59	1.58 ± 0.33	1.40 ± 0.08
Ca	2.58 ± 0.27	1.56 ± 0.66	2.01 ± 0.18	2.31 ± 0.23
Fe	1.76 ± 0.78	0.81 ± 0.44	1.08 ± 0.43	1.19 ± 0.60
Cl	---	---	---	---
P	ND	ND	ND	ND
S	ND	ND	ND	ND
N	7.82 ± 0.21	7.54 ± 0.36	8.63 ± 0.06	8.38 ± 0.97
C	14.22 ± 1.46	13.63 ± 0.51	16.10 ± 0.20	13.13 ± 1.25

ND: no detectado

Cabe resaltar que no es posible realizar un estudio comparativo por EDX entre el material ZHDTMA25 antes y después de la adsorción de metamidofos debido a que no se eligieron identificar los mismos elementos. Sin embargo, P y S no se detectaron, lo cual no es que sea indicativo de la ausencia del plaguicida debido a que tal vez se traslapan con la señal del oro (recubrimiento), como puede observarse en la [Fig. 31](#).



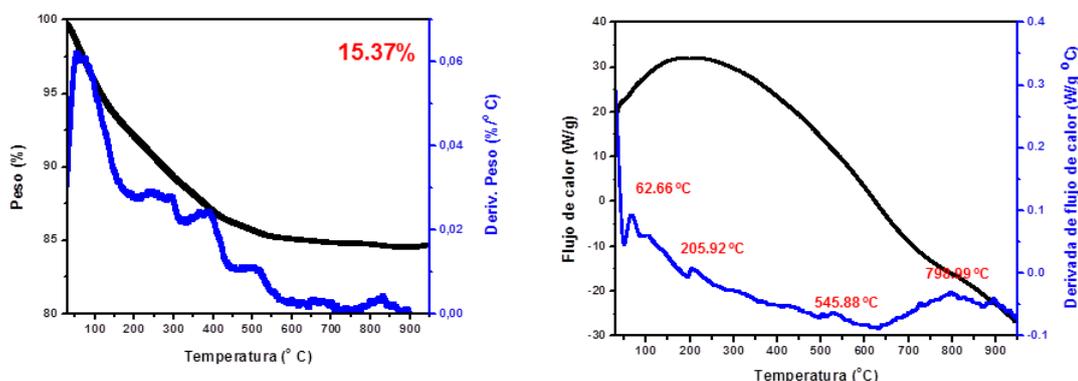
**Fig. 31** Espectro EDX del material zeolítico ZHDTMA25 después del contacto con metamidofos a diferentes temperaturas:(a) ZHDTMA25-T10, (b) ZHDTMA25-T20, (c) ZHDTMA25-T30 y (d) ZHDTMA25-T40.

### 5.6.3 Análisis termogravimétrico

Para la evaluación de la estabilidad del material ZHDTMA-MDP frente a los cambios de temperatura se llevó a cabo el análisis termogravimétrico como se muestra en la Fig. 32. En el análisis DSC-TGA se puede observar que la curva de pérdida de masa disminuyó en un rango de temperatura de 30 a 950 °C. La pérdida total de peso fue de 15.37 % a 950 °C.

Con respecto a las curvas derivadas del flujo de calor para el material presentó tres picos máximos: el primer pico corresponde al agua superficial y aparece en 59.16 °C. El segundo pico aparece cerca de 200 °C y corresponde al agua zeolítica (agua que se encuentra dentro de la estructura de la zeolita). Y finalmente, el tercer pico aparece por encima de 700 °C que corresponde a la

pérdida de peso ocasionada por agua reticular (agua contenida en la estructura tetraédrica). Además, en la curva derivada de pérdida de peso ya no se aprecia el pico cercano a 250 °C en comparación con el material ZHDTMA25.



**Fig. 32** Curva termogravimétrica del material zeolítico ZHDTMA25-MDP.

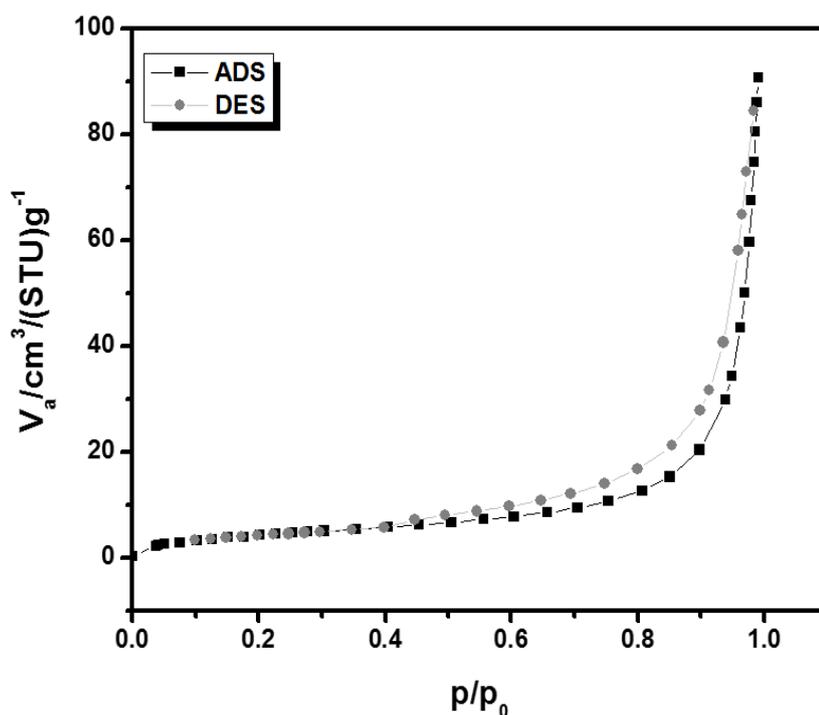
#### 5.6.4 Mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>

Las características texturales del material ZHDTMA-MDP en estudio se realizaron mediante mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>. En la [Tabla 27](#) se muestran los principales valores de las características de la superficie como son: área de superficie BET ( $A_{BET}$ ), volumen total de poro ( $V_{Tp}$ ), diámetro promedio de poro ( $d_p$ ). Estas mediciones se emplearon para determinar los efectos de la adsorción de metamidofos sobre las propiedades texturales del material. De acuerdo con los resultados, se puede observar que el área superficial BET, el diámetro promedio de poro y el volumen total de poro del material ligeramente aumentaron después del contacto con el plaguicida. Sin embargo, este análisis solo se realizó una vez en este trabajo y si se considera los resultados de las propiedades texturales reportados por Dávila y colaboradores en el 2018, donde realizó un promedio de estos parámetros, realmente se diría que el material ZHDTMA25-MPD no sufrió cambios texturales después del contacto con metamidofos.

**Tabla 27.** Propiedades texturales del material después del contacto con metamidofos determinadas por mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub>, las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C durante 2 h.

Material Zeolítico	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (nm)
ZHDTMA25-MDP	17.109	0.138	32.357

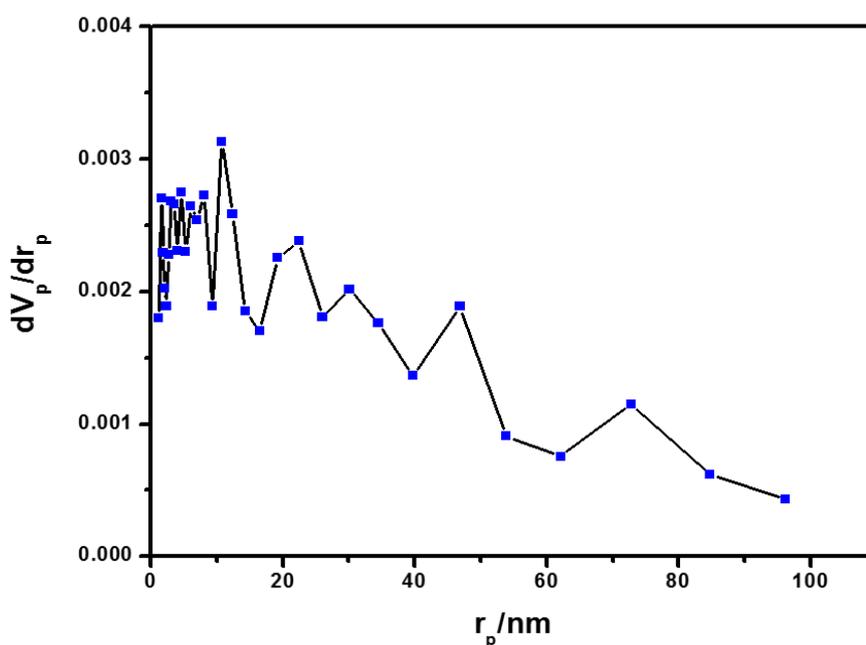
Otro parámetro de textura evaluado fue la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del material ZHDTMA25-MDP como se muestra en la Fig. 33.



**Fig. 33** Isotherma de Adsorción-Desorción del material zeolítico ZHDTMA25 después de la adsorción de metamidofos.

Se puede observar que el material zeolítico mostró una isoterma tipo IV con ciclo de histéresis muy pequeño en  $p/p_0$  entre 0.4 y 0.95; esta histéresis se asocia normalmente con la etapa de condensación capilar relacionada con una estructura de mesoporos pequeños. De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), esta isoterma corresponde a un material mesoporoso. Además, también muestra una histéresis de tipo H3, que es típica en un adsorbente mesoporoso. En general, los adsorbentes zeolíticos tienen distribuciones de tamaños de poro irregulares, mostrando una distribución de tamaño de poro bimodal en el rango de mesoporos pequeño (<15 nm) y en el rango de mesoporos grande (<30 nm).

La Fig. 34 muestra los resultados de distribución de tamaño de poro del material ZHDTMA25-MDP estudiado obtenidos por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Las curvas de distribución se extendieron a 100 nm y su promedio fue de 5 a 10 nm. De hecho, se mostró una distribución homogénea del tamaño de poro, superior al 80%. Por lo que se confirma que en este material predominan los mesoporos. Según la IUPAC, los poros se dividen en macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 - 50 nm) y microporos (<2 nm).



**Fig. 34** Distribución del tamaño de poro del material ZHDTMA25 después de la adsorción de metamidofos.

## CONCLUSIONES

- Se modificaron satisfactoriamente los materiales zeolíticos con la sal cuaternaria de amonio (HDTMA).
- Las zeolitas modificadas con HDTMA mostraron ser materiales con alta área superficial, mesoporosos y con estructura cristalina tipo clinoptilolita.
- Las estructuras cristalinas de las zeolitas no sufrieron cambios después de la modificación con HDTMA. Sin embargo, sí se modificaron sus propiedades texturales.
- Se validó el método para la cuantificación de metamidofos presente en medio acuoso por espectrofotometría de UV-Vis y fue exacto, preciso y confiable.
- Se encontró que el tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción de metamidofos en la zeolita ZHDTMA25 se alcanzó a las 24 horas después del contacto entre las fases y que se ajustó al modelo cinético de pseudo segundo orden.
- También los datos experimentales de isothermas demostraron que se ajustó al modelo de Langmuir y que se encontró una máxima capacidad de adsorción de metamidofos de 1.385 mg/g.
- Se encontró que la remoción de metamidofos sobre ZHDTMA25 se incrementa conforme se incrementa la cantidad de material adsorbente en el intervalo de estudiado
- De acuerdo con el pH, la máxima capacidad de adsorción de metamidofos sobre la zeolita ZHDTMA25 se encontró a pH de 6.
- De acuerdo con los parámetros termodinámicos, el proceso de adsorción de metamidofos presente en medio acuoso sobre la zeolita ZHDTMA25 resultó ser no espontáneo y exotérmico.

- La zeolita ZHDTMA25-MDP mostró ser un material con alta área superficial, mesoporoso y con estructura cristalina tipo clinoptilolita.
- La estructura cristalina de la zeolita no sufrió cambios y no se modificaron sus propiedades texturales después del contacto con el plaguicida.
- La zeolita modificada con HDTMA a una concentración de 25 mM es un material que tiene gran potencial para ser empleado como adsorbente en la eliminación de metamidofos presente en medio acuoso.
- La modificación con HDTMA de la zeolita natural de San Luis Potosí permitió la adsorción de metamidofos en medio acuoso de manera eficiente por lo que podría emplearse como un método alternativo de eliminación. Con la finalidad de que pueda ser aplicado en un futuro cercano en los invernaderos del sector florícola en el Estado de México ya que actualmente el metamidofos es uno de los principales plaguicidas utilizados y es considerado como un plaguicida altamente tóxico y no se cuenta con un método alternativo de eliminación. Contribuyendo así en el área ambiental del Estado.

## RECOMENDACIONES

- Investigar métodos de regeneración del material zeolítico para evaluar su eficiencia con respecto al uso.
- Realizar la adsorción de metamidofos con la zeolita modificada con HDTMA en aguas residuales para un estudio comparativo.
- Investigar la reutilización del agua de lavado de la modificación del material modificado con HDTMA.

## PERPECTIVAS

- En un futuro cercano utilizar este método de remoción para metamidofos en el Estado de México.
- Realizar un estudio de eficiencia de este material zeolítico modificado con HDTMA con otros plaguicidas organofosforados.

## REFERENCIAS

1. Moreno A, (2011) *Validación y optimización de un método analítico para determinar carbamatos en suelos*. Tesis de Licenciatura, México. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.
2. Cortés H, (2011) *Ventajas y desventajas de los insecticidas químicos y naturales*. Tesis Licenciatura, Veracruz. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Veracruzana.
3. Moffat, A.; and Osselton, D. (2011) *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons: in pharmaceuticals, body fluids, and postmortem material* (pp. 258–287, 843, 1651).
4. Torres J, (2005) *Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azoicos como contaminantes del agua*. Tesis de Licenciatura, México. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.
5. González González, J. (2014) *El acceso al agua potable como un derecho humano, su dimensión internacional*.
6. Salgado-Gómez, N.; Macedo-Miranda, G.; Olguín, T. (2014). Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyltrimethylammonium-modified zeolite-rich tuff. *J. Applied Clay Science*, 95: 197-204.
7. Barrios-Estrada, C.; Rostro-Alanis, M.; Muñoz-Gutiérrez, B. D.; Iqbal, H.; Kannan, S.; Parra-Saldívar, R. (2018) Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. *Science of the Total Environment*, 612: 1516-1531.
8. Jayaswal, K.; Sahu, V.; and Gurjar, B. R. (2018) Water Pollution, Human Health and Remediation, pp. 11-27.
9. Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; Ploeg, M.; Zee, S.; Ritsema, C. (2015) Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*. Elsevier, 3(1): 57-65.
10. Michael-Kordatou, I.; Michael, C.; Duan, X.; He, X.; Dionysiou, D. D.; Mills, M.A.; Fatta-Kassinos, D. (2015). Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water research*. 77: 213-248.
11. Rodríguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernández, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. (2017) Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*. 323: 361-380.
12. Velázquez-Zepeda, A. (2013) Determinación de áreas de cultivo florícola vulnerables a la migración de plaguicidas organofosforados y carbámicos usando un modelo de lixiviación, 181.

13. Köck-Schulmeyer, M.; Ginebreda, A.; González, S.; Cortina, J.; López, M.; Barceló, D. (2012) Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain). *Chemosphere*; 86: 8-16.
14. Rodríguez-Mozaz, S.; Ricart, M.; Köck-Schulmeyer, M.; Guasch, H.; Bonnineau, C.; Proiac, L.; López, M.; Sabater, S.; Barceló, D. (2015) Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: Efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*, 282: 165-173.
15. Santoyo J, (2014) *Determinación de Residuos de Plaguicidas Anticolinesterásicos en el Suelo y en el Cultivo de Cebollín en Villamar, Michoacán*. Tesis de Maestría, Michoacán. Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Nacional, Instituto Politécnico Nacional.
16. Leyva, J. B.; García, L. M.; Bastidas, P. J.; Astorga, J. E.; Bejarano, J.; Cruz, A.; Martínez, I. E.; Betancourt, M. (2014) Uso de plaguicidas en un valle agrícola tecnificado en el noroeste de México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 30: 247-261. BELISARIO
17. FAO, (2006) Almacenamiento de Granos y Servicios de Información para el Desarrollo Agrícola.
18. Mansilla C, (2017) *Impacto ambiental de la aplicación de plaguicidas en siete modelos socio-productivos hortícolas del Cinturón Verde de Mendoza*. Tesis de Licenciatura, Argentina. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo.
19. Narváez, J. F.; Palacio, J. A.; Molina, F. J. (2012) Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural *Revista Gestión y Ambiente*, 15(3): 27-38.
20. Hallworth, M. (2011) Therapeutic Drug Monitoring, *Clarke's Analysis and Poisons*, 59.
21. FAO, 2017
22. Rodríguez, A.; Riba, I.; DellValls, A.; Araujo, A.; Datta S. (2018) Impact of pesticides in karst groundwater. Review of recent trends in Yucatan, Mexico. *Groundwater for Sustainable Development*, 7: 20-29.
23. ONU, 1994
24. Benítez-Díaz, P.; Miranda-Contreras, L. (2013) Contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29: 7-23.
25. Urióstegui-Acosta, M.; Hernández-Ochoa, I.; Sánchez-Gutiérrez, M.; Piña-Guzmán, B.; Rafael-Vázquez, L.; Solís-Heredia, M. J.; Martínez-Aguilar, G.; Quintanilla-Vega, B. (2014) Methamidophos alters sperm function and DNA at different stages of spermatogenesis in mice. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 279: 391-400.
26. Carbajal-López, Y.; Gómez-Arroyo, S.; Villalobos-Pietrini, R.; Calderón-Segura, M. E.; Martínez-Arroyo, A. (2016) Biomonitoring of agricultural workers exposed to pesticides mixtures in Guerrero state, Mexico, with comet assay and micronucleus test. *Environmental Science and Pollution Res*, 23(3): 2513-20.

27. Pérez, M. A.; Navarro, H.; Miranda, E. (2013) Residuos de plaguicidas en hortalizas: Problemática y riesgo en México. *Revista Internacional Ambiental*, 29: 45-64.
28. Albert, L. (2005) Panorama de los plaguicidas en México. *Revista de Toxicología*, pp. 1–17.
29. Ximhai, R.; García-Gutiérrez C., Rodríguez-Meza G., (2012). Environmental problems and risk for the use of pesticides in Sinaloa. *Ra Ximhai* Vol. 8 (3): 1-11.
30. Yucra, S.; Gasco, M.; Rubio, J.; Gonzales, G. F. (2008) Exposición ocupacional a plomo y pesticidas organofosforados: efecto sobre la salud reproductiva masculina. *Rev Peru Med Exp Salud Publica*, 25(4): 394-402.
31. Mariño G, (2011) *Determinación de los plaguicidas Aldicarb, Carbofurano y Metamidofos en sangre provenientes de casos forenses mediante Cromatografía Líquida con Espectrometría de Masas Tándem LC-ESI-MS/MS en Cundinamarca, Boyacá y Bogotá*. Tesis de Maestría, Colombia. Facultad de Medicina.
32. Gupta, R. C.; Sachana, M.; Mukherjee, M.; Doss, R. B.; Malik, I.; Milatovic, D. (2018) *Organophosphates and Carbamates*. Third Edit, *Veterinary Toxicology: Basic and Clinical Principles: Third Edition*. doi: 10.1016/B978-0-12-811410-0.00037-4.
33. Obiols J, (1999) NTP 513: Plaguicidas organofosforados ( II ): toxicodinamia y control biológico. *NTP (guías de buenas prácticas)*, pp. 1-6.  
[http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/501a600/ntp\\_513.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/501a600/ntp_513.pdf).
34. Huerta-beristain, A.; and Moreno-Godínez, G. (2013) Foro de estudios sobre guerrero salud la exposición in vitro a metamidofos induce citotoxicidad y estrés oxidativo en células mononucleares humanas de sangre periférica, 1(1): 634-637.
35. Molina-Morales, Y.; Flores-García, M.; Balza-Quintero, A.; Benítez-Díaz, P.; Miranda-Contreras, L. (2012). Niveles de plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del estado Mérida, Venezuela, entre 2008 y 2010. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 28 (4): 289-301.
36. Kumar, V.; and Upadhyay, N. (2013). Chemical and biochemical mechanistic fate of acephate. *International Journal of Science and Engineering Research*, 4: 2674-2678.
37. Kumar, V.; Upadhyay, N.; Kumar, V.; Sharma, S. (2015) A review on sample preparation and chromatographic determination of acephate and methamidophos in different samples. *Arabian Journal of Chemistry*. 8: 624-631.
38. Ramu, S.; and Seetharaman, B. (2014) Biodegradation of acephate and methamidophos by a soil bacterium *Pseudomonas aeruginosa* strain *Is-6*. *Journal of Environment and Science Health, Part B*: 49, 23-34.
39. Tomaszewska, E.; and Hebert, V. R. (2003) Analysis of O,S-dimethyl hydrogen phosphorothioate in urine, a specific biomarker for methamidophos. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(21), 6103-6109.

40. Vymazal, J.; Březinová, T. (2015) The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: A review. *Environment International*, 75: 11-20.
41. Delcour, I.; Spanoghe, P.; Uyttendaele, M. (2015). Literature review: Impact of climate change on pesticide use. *Food Research International*, 68: 7-15.
42. OMS, 2014
43. Lahera, V. Infraestructura sustentable: las plantas de tratamiento de aguas residuales. *Quivera*, 12(2), 58-69.
44. Pinedo S. Y. (2010) *Remoción del colorante azul 1 de soluciones acuosas utilizando zeólita férrica*. Tesis de Licenciatura, México. Instituto Tecnológico de Toluca.
45. Grundgeiger, E.; Hong, Y.; Frost, R. L.; Ayoko, G. A.; Xi, Y. (2015) Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. *Applied Clay Science*. 105-106: 252-258.
46. Orellana-García, F.; Álvarez, M. A.; López-Ramón, V.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. (2015) Effect of HO, SO<sub>4</sub>- and CO<sub>3</sub>-/HCO<sub>3</sub> radicals on the photodegradation of the herbicide amitrole by UV radiation in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 267: 182-190.
47. Jusoh, A.; Hartini, W. J. H.; Ali, N.; Endut, A. (2011) Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology*, 102(9): 5312-5318.
48. Iglesias, O.; (2015) 'Heterogeneous electro-Fenton treatment: Preparation, characterization and performance in groundwater pesticide removal', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2014.12.044.
49. Martínez-Huitle, C.; De Batisti, A.; Ferro, S.; Reyna, S.; Cerro-López, M.; Quiro, M. (2008) Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by Electrooxidation using Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>, and Si/BDD Electrodes. *Environmental Science and Technology*, 42: 6929-6935.
50. Zhang, L., Yan, F.; Wang, Y.; Guo, X.; Zhang, P. (2006) Photocatalytic Degradation of Methamidophos by UV Irradiation in the Presence of Nano-TiO<sub>2</sub>. *Inorganic Materials*, 42 (12): 1379-1387.
51. Zhang, L.; Yan, F.; Su, M. (2009) A study on the degradation of methamidophos in the presence of Nano-TiO<sub>2</sub> catalyst doped with Re<sup>1</sup>. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54 (8): 1210-1216.
52. Rodrigo, M. A.; Oturan, N.; Oturan, M. A. (2014) Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. *Chemistry Review*, 114: 8720-8745.
53. Gutiérrez, R. F.; Santiesteban, A.; Cruz-López, L.; Bello-Mendoza, R. (2007) Removal of chlorothalonil, methyl parathion and methamidophos from water by the fenton reaction. *Environmental Technology*, 28: 267-272.
54. Reddy, P. V. L.; and Kim, K. H. (2015) A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 325–335. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.036.
55. Deng, S.; Chen, Y.; Wang, D.; Shi, T.; Wu, X.; Ma, X.; Li, X.; Hua, R.; Tang, X.; Li, Q. (2015) Rapid biodegradation of organophosphorus

- pesticides by *Stenotrophomonas* sp. G1. *Journal of Hazardous Materials*, 297: 17-24.
56. Arias, J. M.; Paternina, E.; Barragán, D. (2009) Adsorción física sobre sólidos: Aspectos termodinámicos, *Química Nova*, 32(5): 1350–1355.
57. Ahmad, T.; Rafatullah, M.; Ghazali, A.; Sulamain, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. (2010) Water and wastewater by different adsorbents: A Review. *Journal of Environmental Science and Health*. 28: 231-271.
58. Reyes A. V, (2015) *Remoción del colorante rojo 40 de soluciones acuosas utilizando una zeolita férrica*. Tesis de Licenciatura, México. Instituto Tecnológico de Toluca, Tecnológico Nacional de México.
59. Cortés R, (2007) Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis de Licenciatura, México. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México.
60. Yagub, M. T.; Kanti, T.; Afroze, S.; Ang, H. M. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172-184.
61. García, N. (2014) Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. Available at: <http://hdl.handle.net/10261/103330>.
62. Agosto M. F, (2012) *Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental*. Tesis de Doctorado, Argentina. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
63. Peña J, (2017) Efecto de la modificación de una zeolita natural sobre la remoción de cafeína. Tesis de Licenciatura, México. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.
64. Aparicio-Vázquez S, (2018) *Desinfección de agua de composición química diversa a base de clinoptilolita-Ag (Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>0</sup>)*. Tesis de Doctorado, México. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México.
65. Fernández R. N, (2018) Las zeolitas naturales de México. pp. 280-321.
66. Hernández, M. A.; Rojas, F.; Lara, V. H.; Portillo, R.; Castelán, R.; Pérez, G. (2010) Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. *Superficies y Vacío*, 23: 51-56.
67. Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G, Kirov G N, Filizova L. D. (1992). *Natural Zeolites*. Ed. Ellis Horwood.
68. Alshameri, A.; Yan, C.; Al-Ani, Y.; Dawood, A.; Ibrahim, A.; Zhou, C.; Wang, H. (2014). An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 45: 554-564.
69. Colella, C.; and Wise, W. (2014). *The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals*. Microporous and Mesoporous Materials, 189: 4-10.
70. Ćurković, L.; Cerjan-Stefanović, Š.; Filipan, T. (1997) Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, 31(6), 1379-1382.

71. Barczyk, K.; Mozgawa, M., Krol, W. (2014) Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133:876-882.
72. Leyva-Ramos, R.; Jacobo-Azuara, A.; Díaz-Flores, P. E.; Guerrero-Coronado, R. M.; Mendoza-Barrón, J.; Berber-Mendoza, M. S. (2014) Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330: 35-41.
73. Hcart, C. H. (2010) *Mass Spectrometry: An Essential Tool for Trace Identification and Quantification* (pp. 328–384).
74. Martínez, V.; Plaza-Bolaños, J.; Romero-González, R.; Garrido, A. (2009) Determination of pesticide transformation products: a review of extraction and detection methods. *Journal of Chromatography*, 1216 (40): 67-88.
75. Bermúdez-Couso, A.; Fernandez-Calviño, D.; Pateiro-Moure, M.; Novoa-Muñoz, J. C.; Simal-Gandara, J.; Arias-Estevez, M. (2011) Adsorption and desorption kinetics of carbofuran in acid soils. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 159-167.
76. Andrade, G. C. R. M.; Monteiro, S. H.; Francisco, J. G.; Figueiredo, L. A.; Botelho, R. G.; Tornisielo, V.L. (2015) Liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry and dynamic multiple reaction monitoring method for determining multiple pesticide residues in tomato. *Food Chemistry*. 175: 57-65.
77. Tran, A. T. K.; Hyne, R. V.; Doble, P. (2007) Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC. *Chemosphere*.
78. Kumar, M.; and Philip, L. (2006). Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62: 1064-1077.
79. Wang, M. C. (2008) 'Impacts of methamidophos on the biochemical, catabolic, and genetic characteristics of soil microbial communities', *Soil Biology and Biochemistry*. doi: 10.1016/j.soilbio.2007.10.012.
80. Flores E. B, (1994) *Estudio cinético de la degradación del metamidofos (taron) por Cromatografía de Gases*. Tesis de Licenciatura, Guatemala. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala.
81. Ramírez, D. H.; Zuluaga, A. M.; Gómez, E. J. (2007) Evaluación del riesgo de contaminación por metamidofos en la microcuenca El Salto del municipio de El Santuario, Antioquia. *Revista EIA*, 8: 165-180.
82. Yen, J. H., Lin, K. H. and Wang, Y. S. (2000) 'Potential of the insecticides acephate and methamidophos to contaminate groundwater', *Ecotoxicology and Environmental Safety*. doi: 10.1006/eesa.1999.1846.
83. Kong, Z.; Dong, F.; Xu, J.; Liu, X.; Li, J.; Li, Y.; Tian, Y.; Guo, L.; Shan, W.; Zheng, Y. (2012) Degradation of acephate and its metabolite methamidophos in rice during processing and storage. *Food Control*. 23:149-153.
84. Dávila A. M, (2014) *Evaluación de la remoción del 17 $\alpha$ -etinilestradiol en medio acuoso con una clinoptilolita modificada con HDTMA*. Tesis de Maestría, México. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.

85. Hernández-Hernández, K. A.; Solache-Ríos, M.; Díaz-Nava, M. C. (2013) Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(5): 1-11.
86. Bellú, S.; Sala, L.; González, J.; García, S.; Frascaroli, M.. (2010) Thermodynamic and dynamic of chromium biosorption by pectic and lignocellulocic biowastes', *Journal of Water Resource and Protection*, 2(10): 888-897.
87. Ho, Y. S.; and McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34: 451-465.
88. Cortés-Martínez, R.; Solache-Ríos, M.; Martínez-Miranda, V.; Alfaro-Cuevas, R. (2007) Sorption behavior of 4-chlorophenol from aqueous solutions by a surfactant-modified Mexican zeolitic rock in batch and fixed bed systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 183: 85-94.
89. Low, M. J. D. (1960) Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3): 267-312.
90. Granados-Pichardo, A.; Granados-Correa, F.; Sánchez-Mendieta, V.; Hernández-Mendoza, H. (2016) New CaO-based adsorbents prepared by solution combustion and high-energy ball-milling processes for CO<sub>2</sub> adsorption: Textural and structural Influences. *Arabian Journal of Chemistry*.
91. Tascón, J. M. D. (2013) La teoría de Ostwald-de Izaguirre sobre adsorción en disolución . Parte 2 . Impacto y repercusiones. *Analytical Chemistry*, 109(3), 201-208.
92. Fonseca R, (2015) *Comportamiento de adsorción del cobalto con agua del sistema de enfriamiento de un reactor nuclear*. Tesis de Licenciatura, México. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.
93. Daković, A.; Kragović, M.; Rottinghaus, G.; Sekulić, Z.; Milićević, S.; Milonjić, S. K.; Zarić, S. (2010) Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B<sub>1</sub>. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76: 272-278.
94. Xie, Q.; Xie, J.; Wang, Z.; Wu, D.; Zhang, Z.; Kong, H. (2013) Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179: 144-150.
95. Langmuir, I. (1917) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 15: 468.
96. Hailu, S. L.; Nair, B. U.; Redi-Abshiro, M.; Diaz, I.; Tessema, M. (2017) Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5(4): 3319–3329.
97. Hernández K. A. (2012) *Remoción de colorante azul 1 de soluciones acuosas con una arcilla modificada con cloruro de hierro*. Tesis de Licenciatura, México. Instituto Tecnológico de Toluca.
98. Cruz-Olivarez, J.; Barrera-Díaz, C. E.; Martínez-Barrera, G.; Pérez-Alonso, C. Roa-Morales, G. (2018) Comparative application of an irradiated and non-irradiated calcite-type material to improve the removal

- of Pb in batch and continuous processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6: 6297-6307.
99. Vidal, N.; and Volzone, C. (2012) Influence of organobentonite structure on toluene adsorption from water solution. *Materials Research*, 15(6): 944-953.
100. Sharifnia, S.; Khadivi, M. A.; Shojaeimehr, T.; Shavisi, Y. (2016) Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). *Journal of Saudi Chemical Society*, 20: S342–S351.
101. Hashemian, S.; Ardakani, M. K.; Salehifar, H. (2013) Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(7), 1-7.
102. Turiel, E.; Perez-Conde, C.; Martin-Esteban, A. (2003) Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. *The Analyst*, 128(2): 137–141.
103. Fu, J.; Chen, Z.; Wang, M.; Liu, S.; Zhang, J.; Zhang, J.; Han, R.; Xu, Q. (2015) Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259; 53-61.
104. Mbarki, F.; Kesraoui, A.; Seffen, M.; Ayrault, P. (2018) Kinetic , Thermodynamic , and Adsorption Behavior of Cationic and Anionic Dyes onto Corn Stigmata : Nonlinear and Stochastic Analyses. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(95): 1-17.
105. Mitrogiannis, D.; Markou, G.; Çelekli, A.; Bozkurt, H. (2015) Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 670–680.
106. Vörösmarty, C. J. *et al.* (2010) 'Global threats to human water security and river biodiversity', *Nature*, 467(7315), pp. 555–561. doi: 10.1038/nature09440.
107. Tecuapetla M. G. (2014) *Ecotoxicidad producida por agroquímicos empleados en el cultivo de Gerbera jamesonii en invernadero, en Villa Guerrero, Estado de México*. Tesis de Maestría, México. Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México.
108. Caloni, F.; Cortinovis, C.; Rivolta, M.; Davanzo, F. (2016). Suspected poisoning of domestic animals by pesticides. *Science of the Total Environment*, 539: 331-336.
109. Lo, C. C. (2010) Effect of pesticides on soil microbial community. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 45(5): 348-359
110. Wang, L.; Wen, Y.; Guo, X.; Wang, G.; Li, S.; Jiang, J. (2010) Degradation of methamidophos by *Hyphomicrobium species* MAP-1 and the biochemical degradation pathway. *Biodegradation*, 21(4): 513-523.
111. González-Alzaga, B.; Hernández, A. F.; Rodríguez-Barranco, M.; Gómez, I.; Aguilar-Garduño, C.; López-Flores, I. (2015) Pre- and postnatal exposures to pesticides and neurodevelopmental effects in children living in agricultural communities from South-Eastern Spain. *Environment International*. doi:10.1016/j.envint.2015.09.019

112. Lukaszewicz-Hussain, A. (2010) Role of oxidative stress in organophosphate insecticide toxicity - Short review. *Pesticide Biochemistry and Physiology*. doi:10.1016/j.pestbp.2010.07.006
113. Monroy-Noyola, A.; Sogorb, M. A.; Vilanova, E. (2007) Stereospecific hydrolysis of a phosphoramidate as a model to understand the role of biotransformation in the neurotoxicity of chiral organophosphorus compounds. *Toxicology Letters*. doi:10.1016/j.toxlet.2007.03.002
114. Castillo-Cadena, J.; Tenorio-Vieyra, L. E.; Quintana-Carabia, A. I.; García-Fabila, M. M.; Ramírez-San Juan, E.; Madrigal-Bujaidar, E. (2006) Determination of DNA damage in floriculturists exposed to mixtures of pesticides. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. doi:10.1155/JBB/2006/97896
115. José Conceição Lima, F. DA, Roberto Brasil Oliveira Marques, P. DE, Silva Nunes, G., & Maria Carvalho Neiva Tanaka, S. (2001) Inseticida organofosforado metamidofós: aspectos toxicológicos e analíticos. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, 11: 17-34.
116. Khan, D. A.; Bhatti, M. M.; Khan, F. A.; Naqvi, S. T. (2008) Adverse Effects of Pesticides Residues on Biochemical Markers in Pakistani Tobacco Farmers. *International Journal of Clinical Exp Medical*, 1: 274-282. [www.ijcem.com/IJCEM806001](http://www.ijcem.com/IJCEM806001).
117. Fiedler, N.; Rohitrattana, J.; Siriwong, W.; Suttiwan, P.; Ohman Strickland, P.; Ryan, P. B. (2015) Neurobehavioral effects of exposure to organophosphates and pyrethroid pesticides among Thai children. *Neurotoxicology*, 48: 90-99. doi:10.1016/j.neuro.2015.02.003
118. Lemić, J.; Kovačević, D.; Tomašević-Čanović, M.; Kovačević, D.; Stanić, T.; Pfend, R. (2006). Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. *Water Research*, 40: 1079-1085.
119. Shah, J.; Rasul, J.; Muhammad, M.; Ara, B.; Ur, I. (2015) Development of an indirect spectrophotometric method for determination of methamidophos insecticide in soil, water and vegetable samples. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 29(2): 311-318.
120. ICH Q2A: Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology. European Medicine Agency Web [http://www.ema.europa.eu/docs/en\\_GB/document\\_library/Scientific\\_guideline/2009/09/WC500002662.pdf](http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500002662.pdf) (2009). Accessed 20 June 2017
121. CNQFB, (2002) Guía Para Validación de Métodos Analíticos. Web: [https://es.scribd.com/document/246365849/Guía-Para-Validación-de Métodos-Analíticos-CNQFB-2002](https://es.scribd.com/document/246365849/Guía-Para-Validación-de-Métodos-Analíticos-CNQFB-2002)
122. Dávila-Estrada, M.; Ramírez-García, J. J.; Díaz-Nava, M. C.; Solache-Ríos, M. (2016) Sorption of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol by Surfactant-Modified Zeolite-Rich Tuff from Aqueous Solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(157): 1-10.
123. Berber-Mendoza, M. S.; Leyva-Ramos, R.; Alonso-Dávila, P.; Fuentes-Rubio, L.; Guerrero-Coronafo, R. M. (2006) Comparison of isotherms for the ion exchange of Pb(II) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 301: 40-45.
124. Ruiz-Serrano, D.; Flores-Acosta, M.; Conde-Barajas, E.; Ramírez-

- Rosales, D.; Yáñez-Limón, J. M.; Ramírez-Bon, R. (2010) Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite. *Journal of Molecular Structure*. 980: 149-155.
125. Sprynskyy, M.; Ligor, T.; Buszewski, B. (2010) Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. doi: 10.1016/j.jpcs.2010.05.006.
126. Uzunova, E. L.; and Mikosch, H. (2013) Cation site preference in zeolite clinoptilolite: A density functional study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 177: 113-119.
127. Rojas-Pavón, C. X.; Olguín, M.; Jimenez-Cedillo, M. J.; Maubert, A. M. (2015) Sorption properties of modified clinoptilolite-and mordenite-rich tuffs for manganese removal from aqueous systems. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, 5(1): 29-61.
128. Hommaid, O.; and Hamdo, J. Y. (2014) Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a Syrian surfactant modified zeolite. *International Journal of Chemistry and Technology Research*, 6(7): 3753-3761.
129. Mozgawa, W.; Król, M.;and Bajda, T. (2011) IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure*,993: 109-114.
130. Guan, H.; Bestland, E.; Zhu, C.; Zhu, H.; Albertsdottir, D.; Hutson, J.; Simmons, C.; Ginic-Markovic, M.; Tao, X.; Ellis, A. (2010) Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. 183: 616-621.
131. Dávila-Estrada, M.; Ramírez-García, J. J.; Solache-Ríos, M. J.; Gallegos-Pérez, J. L. (2018) Kinetic and equilibrium sorption studies of ceftriaxone and paracetamol by surfactant-modified zeolite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(4). doi:10.1007/s11270-018-3783-4
132. Fleming, G. D., Villagrán, J. and Koch, R. (2013) 'IR, Raman and SERS spectral analysis and DFT calculations on the Herbicide O, S-Dimethyl phosphoramidothioate, metamidophos', *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. doi: 10.1016/j.saa.2013.05.012.
133. Li, Z.; Yuansheng, D.; Hanlie, H. (2008) Transport of micelles of cationic surfactants through clinoptilolite zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116: 473-477.
134. Yu, Y.; and Zhou, Q. X. (2005) Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. *Chemosphere*, 58: 811-816.
135. Koleli, N.; Demir, A.; Arslan, H.; Kantar, C. (2007) Sorption behavior of methamidophos in a heterogeneous alluvial soil profile. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301: 94-99.
136. Misaelides, P. (2011) Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1-3): 15-18.
137. Reeve, P. J.; and Fallowfield, H. J. (2018) Natural and surfactant modified zeolites: a review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms.

*Journal of Environmental Management*, 205: 253-261.

138. Fukahori, S.; Fujiwara, T.; Ito, R.; Funamizu, N. (2011) pH dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.006>.

# ANEXOS

## Anexo 1. Artículo científico y carta de aceptación

*Evaluación del proceso de sorción de metamidofos en medio acuoso con una zeolita natural modificada con Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y determinación de los parámetros termodinámicos*

5/11/2018 Correo: Sonia Alvarez Garcia - Outlook

Outlook Buscar S ⚙️ 🗨️ ? 🐥

➕ Mensaje nuevo ↩ Responder 🗑 Eliminar 📁 Archivo 🚫 No deseado 🧼 Limpiar 📁 Mover a 🏷 Categorizar

▼ Favoritos

- 📧 Bandeja de... 10040
- ✍ Borradores 89
- 📁 Archivo
- Agregar favorito

▼ Carpetas

- 📧 Bandeja de ... 10040
- 🚫 Correo no des... 170
- ✍ Borradores 89
- ▶ Elementos enviados
- 🗑 Elementos elimina...
- 📁 Archivo
- Historial de conve...
- Carpetas nueva

RV: Your Submission WATE-D-18-01074R1

Jorge Javier Ramirez Garcia <jjramirezg@uaemex.mx>  
Mar 25/09/2018, 03:36 PM  
Usted; Francisco Granados Correa; Juan Carlos Sanchez Meza

Buen día, estimados colegas. El artículo ya fue aceptado. Con esto Sonia y puede titularse.

Saludos.

Jorge Javier Ramírez García  
Facultad de Química  
Paseo Colon esq. Paseo Tollocan S/N  
Toluca. Estado de México.  
Tel. 722 3965092. Ext. 113

---

**De:** em.wate.a2c2e.5e26a9.19448a61@editorialmanager.com  
<em.wate.a2c2e.5e26a9.19448a61@editorialmanager.com> en nombre de Jack T. Trevors  
<em@editorialmanager.com>  
**Enviado:** martes, 25 de septiembre de 2018 6:30  
**Para:** Jorge Javier Ramirez Garcia  
**Asunto:** Your Submission WATE-D-18-01074R1

Dear Dr. Ramirez,

We are pleased to inform you that your manuscript, "Determination of kinetic, isotherm and thermodynamic parameters of the methamidophos adsorption on cationic surfactant-modified zeolitic materials", has been accepted for publication in *Water, Air, & Soil Pollution*.

Please remember to quote the manuscript number, WATE-D-18-01074R1, whenever inquiring about your manuscript.

With best regards,  
Journals Editorial Office  
Springer

---

Recipients of this email are registered users for this journal. In line with data privacy directives, we will remove your personal information from the journal's database upon your request. Where the journal's database is shared with companion journals, this will be all-inclusive. Database sharing is indicated at the journal's homepage. At removal, your personal identifiers are hashed and your account is deactivated. We will be unable to reinstate your account history. The history of past manuscript progress is retained scholarly record, and may only be retrieved post-archiving, for official investigation, in line with COPE practices. Once your account is removed, you are no longer known to the journal. As such, it will be possible for journal Editors to re-register you anew, if your contact details and expertise are found in the public record. You will always be notified of a (re)registration, prior to invitation to participate. If you prefer that the journal persistently recalls your wish to not be contacted for invitations to participate, please indicate this. This may be accommodated as a service provision, but necessitates that we maintain a record of your registration details and preference for no-contact. Publication office:  
PublicationOfficeSPI@springernature.com

In compliance with data protection regulations, please contact the publication office if you would like to have your personal information removed from the database.

Actualizar a Office 365 con Características de Outlook Premium

📧 📅 📁 ...

https://outlook.live.com/mail/inbox/id/AQMkADAwATY0MDABLThYmYTYjY0MC0wMAItMDAKAEYAAAPm3eml%2Fq%2FVTooJDRS2KvtwBwBXI... 1/1



## Determination of Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Parameters of the Methamidophos Adsorption onto Cationic Surfactant-Modified Zeolitic Materials

S. Alvarez-García · J. J. Ramírez-García ·  
F. Granados-Correa · J. C. Sánchez-Meza

Received: 11 June 2018 / Accepted: 26 September 2018  
© Springer Nature Switzerland AG 2018

**Abstract** In the present study, a natural clinoptilolite was conditioned with NaCl solution and subsequently modified with different cationic hexadecyltrimethylammonium surfactant concentrations for methamidophos removal. The surfactant-modified zeolitic material with maximum methamidophos adsorption capacity was chosen, and the effect of several parameters such as contact time and initial pesticide concentration were performed by batch system. Other parameters such as the effect of adsorbent dosage, pH, and temperature were also evaluated. Natural, NaCl-conditioned, and the best surfactant-modified zeolitic materials were systematically characterized by several analytical techniques such as scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and BET-specific surface area by N<sub>2</sub> physisorption measurements. The zero point charge was also determined in each studied zeolitic material. Derived results showed a maximum methamidophos adsorption of 1.385 mg/g onto zeolitic material surfactant-modified with

25 mmol/L at 20 °C. The experimental adsorption kinetics and isotherms data were well adjusted with pseudo-second order and Langmuir isotherm models in its not linearized form, respectively. The amount of adsorbent and pH in the surfactant-modified zeolitic material influences the pesticide adsorption capacity. Thermodynamic parameters indicated that methamidophos adsorption on surfactant-modified zeolitic material at 25 mmol/L was an exothermic in nature process, not spontaneous, and with decreased randomness. The obtained results in the present research contribute as study of methamidophos adsorption behavior with zeolitic materials application as an alternative removal method for organophosphates pesticides.

**Keywords** Zeolitic materials · Adsorption · Methamidophos · Kinetics · Isotherms · Thermodynamic parameters

S. Alvarez-García · J. J. Ramírez-García ·  
J. C. Sánchez-Meza  
Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esquina Paseo Tollocan S/N, Colonia, Residencial Colón, C. P. 50180 Toluca, Estado de México, Mexico

S. Alvarez-García  
e-mail: sonialgar26@hotmail.com

S. Alvarez-García · F. Granados-Correa  
Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel

Hidalgo, C.P. 1180 Ciudad de México, Mexico

F. Granados-Correa  
e-mail: francisco.granados@inin.gob.mx

J. J. Ramírez-García (✉)  
Laboratorio de Análisis Instrumental, Facultad de Química, UAEM, Paseo Tollocan, Paseo Tollocan, Toluca, Estado de México 50120, México  
e-mail: jjramirezg@uamex.mx

Published online: 25 October 2018

Springer

## 1 Introduction

In recent years, global concern has focused on the environment potential contamination by pesticides. Nowadays, the widespread use of pesticides is recognized as a radical problem that contributes to soil, air, and water pollution (Fenik et al. 2011). In this research line, the phosphoramidothioates are water soluble organophosphorus insecticides, mainly used in agricultural industry to control pests in flowers, vegetables, and fruits. Methamidophos is well known as a highly toxic pesticide that negatively impacts the soil microbial community, fauna, flora, and human health by polluted water (Caloni et al. 2016; Carbajal-López et al. 2016; Lo 2010; Wang et al. 2010). In humans, exposure to methamidophos acts through direct contact, inhalation, or ingestion. Exposure to high-methamidophos concentrations may cause the acetylcholine accumulation in neural and non-neural tissues (González-Alzaga et al. 2015; Lukaszewicz-Hussain 2010; Monroy-Noyola et al. 2007); resulting damage to the respiratory system, convulsions, cardiac arrhythmia, and others as DNA damage (Castillo-Cadena et al. 2006; José Conceição Lima et al. 2001; Khan et al. 2008). On the other hand, low-methamidophos concentrations may produce biochemical alterations related to abdominal pain, nausea, diarrhea, salivation, fatigue, depression, anxiety, and confusion (Castillo-Cadena et al. 2006; Fiedler et al. 2015).

In this context, the methamidophos removal from superficial and groundwater are of primary concern due to its particular high toxicity and possible undetectable presence in environment. Nowadays, existing diverse technological methods for methamidophos removal are reported, such as biodegradation (Ramu and Seetharaman 2014; Wang et al. 2010), adsorption by polyamidoamine (PAMAM) derivatives (Durán-Lara et al. 2015), photocatalytic degradation (Dai et al. 2008; Wei et al. 2009; Zhang et al. 2006, 2009b), and degradation under microwave irradiation (Zhang et al. 2009a). Nevertheless, nowadays adsorption with diverse adsorbents is considered an alternative method of many pollutants, including pesticides. In this context, different organic and inorganic adsorbents such as activated carbons and clays have been used, among many others (Ahmad et al. 2010; Dutta and Singh 2015). In fact, natural zeolites are abundant materials of low cost, environment friendly, and exhibit high thermal and chemical stability (Misaelides 2011).

Among the zeolitic material properties is its net negative surface charge, allowing inorganic contaminants

removal and no good affinity with organic pollutants (Nakhli et al. 2017; Reeve and Fallowfield 2018). As it is well known, several authors have reported the adding of certain organic molecules that can modify the zeolite surface; causing changes in their structural and textural properties, and thus enhances the simultaneous adsorbent adsorption toward specific contaminants. Hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) is a cationic surfactant commonly used for water remediation due to its physical and chemical characteristics (Phugare et al. 2012; Reeve and Fallowfield 2018; Roxana Elena Apreutesei and Carmen Teodosiu 2008). Even the zeolite application for pollutant removal in different matrices is a greatly studied field; it is worth mentioning that the effect of HDTMA concentration specifically with methamidophos adsorption onto modified zeolites is not reported yet.

In an adsorption process, the adsorption mechanism is essential, which may be chemical or physical sorption and elucidated through thermodynamic parameters. Physisorption is related to relatively weak interactions such as van der Waals force or electrostatic forces, while chemisorption involves stronger chemical linkage between adsorbent and adsorbate (Ghosal and Gupta 2017). Indeed, in an adsorption study, when the adsorption reaches equilibrium, the estimation of several thermodynamic parameters such as the Gibbs energy change ( $\Delta G^\circ$ ), the enthalpy change ( $\Delta H^\circ$ ), and the entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) can be calculated by the thermodynamic equilibrium constant ( $K$ ). This  $K$  constant can be mainly calculated based on adsorption isotherms as Langmuir, Freundlich, and other else (Salvestrini et al. 2014; Tran et al. 2016).

Therefore, in the present work, a natural clinoptilolite was conditioned previously with a NaCl solution followed by a modification with a HDTMA surfactant at different concentrations. The main structural and textural properties of the obtained zeolitic materials were determined. The effect of HDTMA concentration for methamidophos removal in aqueous medium was assessed and the modified zeolitic material with the maximum adsorption capacity was chosen for further experiments. Subsequently, an adsorption study was carried out including kinetics and isotherms for all prepared zeolites. The effect of adsorbent dosage, pH, and temperature were only evaluated with the best adsorbent. Finally, thermodynamic parameters were determined to understand and describe methamidophos adsorption mechanism.

## 2 Material and Methods

### 2.1 Reagents

Methamidophos standard as pesticide commonly used in agriculture activities (99.9% purity), 4-p-(dimethylamino) benzaldehyde (99.0% purity), and cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) (99.9% purity) were supplied as materials of analytic grade without further purification and purchased from Sigma Aldrich. A stock solution of methamidophos (1000 mg/L) was prepared by dissolving methamidophos standard in deionized water; other subsequent methamidophos solutions were prepared by dilutions from stock solution. Furthermore, chemicals such as sodium hydroxide (NaCl), hydrochloric acid, and methanol were of analytical reagent grade used as provided. Solutions of 0.1 mol/L NaOH and 0.1 mol/L HCl were prepared for pH adjustment. It should be pointed out that deionized water was used for all the solutions.

### 2.2 Adsorbents Preparation

In this research, the zeolitic materials used were a natural zeolite identified as ZN, a natural zeolite treated with sodium chloride identified as ZN-Na, and previously obtained ZN-Na zeolite modified with HDTMA surfactant at different concentrations (10–100 mmol/L) and identified as: ZHDTMA10, ZHDTMA25, ZHDTMA50, ZHDTMA75, and ZHDTMA100, respectively; which are prepared as described below:

#### 2.2.1 Natural Zeolitic Material

Natural clinoptilolite (ZN) sample was obtained from San Luis Potosí, Mexico. It was crushed up in an agate mortar and sieved to the particle size fraction 0.420 to 0.841 mm; finally, was washed with deionized water and air-dried at room temperature.

#### 2.2.2 Natural Zeolitic Material Treated with Sodium Chloride

The zeolitic material was treated two times in a 0.1 mol/L NaCl solution at reflux for 3 h with a 1:10 solid/liquid ratio. Afterwards, ZN-Na sample was decanted and washed with deionized water until there was no presence of chloride ions using an  $\text{AgNO}_3$  test.

Finally, the sodic zeolitic material (ZN-Na) was air-dried at room temperature.

#### 2.2.3 Zeolitic Material Modified with HDTMA

By separation, ZN-Na sample was treated in a HDTMA solution at different concentrations (10, 25, 50, 75, and 100 mmol/L) for 48 h at 30 °C with a 1:10 solid/liquid ratio under constant stirring at 120 rpm using a temperature-controlled bathroom. Therefore, ZHDTMA samples were decanted and washed with deionized water to eliminate the surfactant excess. Finally, the HDTMA-modified zeolitic materials were air-dried at room temperature and identified according to their HDTMA concentration, respectively.

### 2.3 Adsorbents Characterization

Natural, NaCl-conditioned, and the best surfactant-modified zeolitic materials were systematically characterized by several analytic techniques such as the scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and BET-specific surface area by  $\text{N}_2$  physisorption measurements. The zero point charge ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) was also determined in each studied zeolitic material.

#### 2.3.1 Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Surface morphologies of ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 were directly obtained using a scanning electron microscope (JEOL JMS 5900 LV SEM) at 20 kV with an energy dispersive spectroscopy (EDS). All samples were placed directly on a carbon-type aluminum holder and coated with a gold layer for 2 min, using a Denton Vacuum Desk II platter to avoid charging effects; images were obtained with a backscattered electrons detector. EDS tests were performed on a significantly high number of points in order to detect a potential heterogeneous distribution of surface elements.

#### 2.3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

The framework vibrations of ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 were analyzed in the wave number range from 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$  using a 360 FT-IR ESP Nicolet

spectrophotometer. All the samples were prepared using KBr pellet with 1% of zeolitic material in study.

### 2.3.3 Specific Surface Area

The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas of ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 were performed through N<sub>2</sub> physisorption measurements using a BEL Japan INC model Belsorp-Max equipment at 77 K. The samples were out gassed under N<sub>2</sub> gas flux at 200 °C for 2 h before specific surface areas were measured.

### 2.3.4 Zero Point Charge

The zero point charge (pH<sub>ZPC</sub>) was determined as follows: 100 mg of each zeolitic material was placed with 10 mL of 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub> solution. The initial pH of solutions was previously adjusted between 1.0 and 11 with a PHM210 standard pH meter with intervals of 1 unit by adding 0.1 mol/L HCl or 0.1 mol/L NaOH solutions. The experiments were carried out at 100 rpm and 25 °C for 24 h. Each experiment was done in triplicate.

## 2.4 Methamidophos Adsorption Experiments

The effect of the cationic surfactant concentration onto methamidophos adsorption behavior was evaluated to select the zeolitic material with the best HDTMA concentration for methamidophos removal. Subsequently, a methamidophos adsorption behavior from aqueous solution only with ZN, ZN-Na, and the zeolitic material with the maximum adsorption capacity were evaluated by different parameters such as contact time and adsorbate concentration by batch experiments. Lastly, the effect of adsorbent dosage, pH, and temperature effect was evaluated only with the zeolitic material with the maximum adsorption capacity.

### 2.4.1 Effect of HDTMA Concentration onto Methamidophos Adsorption Experiments

By batch equilibrium technique, methamidophos adsorption experiments were performed at 20 °C for 24 h and 120 rpm in 20-mL glass vials at room temperature and equilibrium pH ~ 5.9 using a temperature-controlled bathroom, for these purpose by separated 100 mg of each identified zeolitic material (ZN, ZN-Na, ZHDTMA10, ZHDTMA25, ZHDTMA50,

ZHDTMA75, and ZHDTMA100) were put in contact with 10 mL of 15 mg/L of methamidophos solution. Preliminary experiments revealed a contact time of 24 h for equilibrium to be reached; subsequently, the samples were decanted and filtered by using millipore membranes with 0.45 μm of pore size. Spectrophotometry UV-Vis analysis method was used to determinate the amount of methamidophos adsorbed in the samples at equilibrium using a spectrophotometer Lambda 10 at λ = 405 nm according to the reported method by Shah et al. (2015). Previously, a calibration curve was prepared with a blank and six standard methamidophos solutions (0.6 to 40.0 mg/L) from methamidophos stock solution. All experiments were conducted in duplicate, and blank samples without methamidophos were also conducted together with adsorption experiments. All adsorption tests were run in duplicate too. The methamidophos amount adsorbed on zeolitic adsorbents ( $q_e$ ) in mg/g was considered as difference between initial in solution and remaining after equilibration with zeolitic material. The methamidophos amount adsorbed on zeolitic adsorbents at equilibrium ( $q_e$ ) in mg/g was calculated by Eq. (1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

where  $q_e$  is the amount of methamidophos per gram of zeolitic material (mg/g),  $C_0$  is the initial methamidophos concentration in the solution (mg/L),  $C_e$  is the final methamidophos concentration in solution at equilibrium (mg/L),  $V$  is the volume of the solution (L), and  $m$  is the zeolitic material mass used (g).

### 2.4.2 Adsorption Kinetics

Kinetic studies of methamidophos adsorption on treated zeolitic materials determine the time required to establish equilibrium conditions and to describe the adsorbate adsorption rates. After that, the zeolitic material with the best HDTMA concentration was selected; kinetics was performed by batch equilibrium technique at 20 °C and 120 rpm, as follows: by separation, 100 mg of each identified zeolitic material (ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25) was put in contact with 10 mL of 15 mg/L of methamidophos solution. The samples were shaken for different times (0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 6, 18, 24, 48, 54, 66, and 72 h), and then the samples were decanted and filtered by using millipore membranes

with 0.45  $\mu\text{m}$  of pore size. Methamidophos samples were analyzed as described in effect of HDTMA concentration section. All adsorption tests were run in duplicate, and the obtained experimental data were evaluated with pseudo-first order, pseudo-second order, and second-order kinetic models in their not linearized form by using Origin 8.1 computer program.

#### 2.4.3 Adsorption Isotherms

An adsorption isotherm describes the relationship between adsorbate in solution and adsorbent at a constant temperature under certain conditions. The methamidophos concentration effect over methamidophos adsorption behavior was also tested by batch equilibrium technique with the same conditions abovementioned in Section 2.4.1. By separation, 0.1 g of each zeolitic material (ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25) was put in contact with 10 mL of different methamidophos concentrations (between 0.6 and 45 mg/L). After contact time, the samples were decanted and filtered with millipore membranes (0.45  $\mu\text{m}$  pore size). Methamidophos samples were analyzed as mentioned above. All adsorption tests were run in duplicate, and the experimental data were evaluated with adsorption isotherms reported such as Langmuir, Freundlich, and Langmuir-Freundlich models in their not linearized form by using Origin 8.1 computer program.

#### 2.4.4 Adsorbent Dosage Effect onto Methamidophos Adsorption Experiments

The adsorbent dosage effect on methamidophos adsorption experiments was performed only with ZHDTMA25 with the same conditions previously mentioned, as follows: by separation, mixture diverse adsorbent dosage (20, 40, 60, 80, 100, and 120 mg) of ZHDTMA25 sample was put in contact with 10 mL of 15 mg/L methamidophos solution in 20-mL glass vials. The samples were decanted and filtered by using millipore membranes with a pore size of 0.45  $\mu\text{m}$ . All adsorption tests were run in duplicate, and samples were analyzed as described in Section 2.4.1.

#### 2.4.5 Effect of pH onto Methamidophos Adsorption Experiments

To evaluate effect of pH onto methamidophos adsorption, experiments were carried out only with

ZHDTMA25 material by batch equilibrium technique at 20 °C for 24 h and 120 rpm, in 20-mL glass vials using a temperature-controlled bathroom. By separation, 100 mg of ZHDTMA25 material was put in contact with 10 mL of 15 mg/L of methamidophos solution at different pH values from 2 to 11. The initial pH values were adjusted by adding 0.1 mol/L HCl or 0.1 mol/L NaOH solutions. The pH of each solution was measured periodically with a PHM210 standard pH meter and was kept constant until equilibrium was reached, and then the samples were decanted and filtered by using millipore membranes with a pore size of 0.45  $\mu\text{m}$ . The pH final was measured in each solution. All adsorption tests were run in duplicate, and samples were analyzed as described in Section 2.4.1.

#### 2.4.6 Temperature Effect onto Methamidophos Adsorption Experiments

The temperature influence over methamidophos adsorption behavior was also tested only with the best surfactant-modified material (ZHDTMA25) by batch equilibrium technique for 24 h and 120 rpm, in 20-mL glass vials and equilibrium pH  $\sim$  5.9 using a temperature-controlled bathroom. By separation, 100 mg of ZHDTMA25 zeolitic material was put in contact with 10 mL of methamidophos solution at 15.0 mg/L at 283, 293, 303, and 313 K. Then, the samples were decanted and filtered by using millipore membranes with a pore size of 0.45  $\mu\text{m}$ . All adsorption tests were run in duplicate, and methamidophos samples were analyzed as described in Section 2.4.1. Finally, thermodynamic parameters such as enthalpy, entropy, and Gibbs free energy were too evaluated ZHDTMA25 material at different temperatures (283 to 313 K) on the methamidophos adsorption; the applied equations and the data were mathematically treated and examined.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Adsorbent Characterization Results

##### 3.1.1 Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

The surface, morphology, and elemental chemical composition of all studied zeolitic particles were performed by SEM-EDS analysis. Figure 1 shows micrographs of

zeolitic materials at  $\times 3000$  magnification; the observed morphological changes and evolution are shown; all zeolite samples showed the presence of several clinoptilolite crystal-sizes of different forms. Natural zeolitic material (ZN) morphology (Fig. 1a) shows small and very thin crystals which are cubic or polyhedral shaped (coffin shaped), characteristics of clinoptilolite type zeolite. The ZN-Na and ZHDTMA25 morphologies are shown in Fig. 1b, c, respectively; both materials present wider and bigger crystals than ZN crystals attributed to the realized treatments. Even though the morphology of all the zeolitic materials was maintained, only the crystal sizes were affected. Similar morphologies were previously reported by other authors (Dávila-Estrada et al. 2016).

The chemical composition measured by EDS for ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 is presented in Table 1. In all the zeolitic materials, the main elements such as Si, Al, and O, corresponding to aluminosilicates, were identified. Other elements also are present in minor proportion such as  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ . The  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  contents diminished when the ZN material was treated with NaCl solution, this behavior indicates that some of these cations were replaced in the material by  $\text{Na}^{1+}$ , then the content of  $\text{Na}^{1+}$  was higher in ZN-Na material ( $1.94 \pm 0.20$  wt.%) than in ZN material ( $0.51 \pm 0.05$  wt.%). It is well known that these cations are located along with water molecules in the cavities and channels inside the aluminosilicates framework, and that the  $\text{Na}^{1+}$  ion is preferably exchangeable with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Mg}^{2+}$  ions due to its ionic radius and the preference of monovalent cations than divalent cations (Rasouli et al. 2012).

Specifically, for ZHDTMA25 material, the  $\text{Na}^{1+}$  wt.% content showed a lower value compared with ZN-Na material due to the amino groups of HDTMA cationic surfactant only were mainly exchanged with

monovalent  $\text{Na}^{1+}$  ions over the zeolitic material surface; however, the monovalent  $\text{Na}^{1+}$  ions presents inward the zeolitic structure, were not exchanged, which explains it's still presence of sodium in the surfactant-modified zeolite (Rojas-Pavón et al. 2015).

### 3.1.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Figure 2 shows the FTIR transmittance spectra of ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 materials. In all zeolitic materials appear the principal FTIR spectra bands, which are related to internal tetrahedral vibrations of  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$  tetrahedral or Si-O-Si and Si-O-Al bridges. The bands at  $3620\text{ cm}^{-1}$  and  $3420\text{ cm}^{-1}$  are the clinoptilolite characteristic broad bands related to acidic hydroxyl groups Si-O(H)-Al and to the hydrogen-bounding hydroxyl groups, respectively. The band at  $1632\text{ cm}^{-1}$  is related to deformation vibration of absorbed water. Furthermore, the band at  $1068\text{ cm}^{-1}$  is associated with asymmetric O-T-O stretching vibration for framework Si and Al content (Ruiz-Serrano et al. 2010). Other bands that appear at  $1200\text{ cm}^{-1}$  and  $600\text{ cm}^{-1}$  are attributed to asymmetric T-O stretching vibrations of the free tetrahedral group  $\text{TO}_4$  and to O-T-O binding, respectively. Finally, the bands at 520 and 730 correspond to the "pore opening" and to symmetric stretching of free  $\text{TO}_4$ , respectively (Mozgawa et al. 2011). However, in Fig. 2c, the HDTMA modification causes the apparition of two intense bands at  $2924\text{ cm}^{-1}$  and  $2858\text{ cm}^{-1}$  correspond to asymmetric and symmetric - $\text{CH}_2$  stretching vibration, respectively (H. Y. Wang et al. 2011).

### 3.1.3 Specific Surface Area

Table 2 exhibits the obtained BET-specific surface areas for ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 were 30.6, 29.9, and  $16.7\text{ m}^2/\text{g}$  respectively. It was found that the BET-

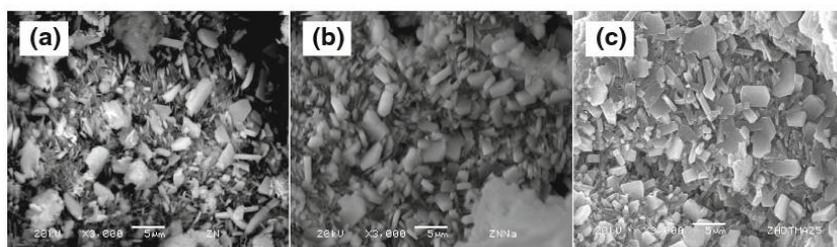


Fig. 1 SEM micrographs of the zeolitic materials at  $\times 3000$  magnification: a ZN, b ZN-Na, and c ZHDTMA25

**Table 1** Chemical composition of all the zeolitic materials determined by EDS

Element	ZN (wt.%)	ZN-Na (wt.%)	ZHDTMA25 (wt.%)
O	40.47 ± 0.85	46.13 ± 1.38	45.44 ± 2.74
Na	0.51 ± 0.05	1.94 ± 0.20	1.64 ± 0.10
Mg	0.39 ± 0.08	0.19 ± 0.11	0.31 ± 0.07
Al	8.95 ± 0.31	7.55 ± 0.53	8.50 ± 0.18
Si	40.88 ± 0.35	39.11 ± 1.92	37.89 ± 1.91
K	2.95 ± 0.34	1.70 ± 0.20	2.19 ± 0.43
Ca	3.58 ± 0.20	2.31 ± 0.28	2.51 ± 0.28
Fe	2.26 ± 0.37	1.04 ± 0.09	1.54 ± 0.38

**Table 2** Specific surface areas of all the zeolitic materials determined by BET method

Zeolitic material	Specific surface area
ZN	30.6
ZN-Na	29.9
ZHDTMA25	16.7

specific surface area showed a small decrease after being conditioned with sodium chloride. In the meantime, BET-specific surface area of ZN-Na material decreased after modification with HDTMA. A similar behavior has been observed with other authors (Dávila-Estrada et al. 2016). This behavior can be explained due to HDTMA dimensions blocked some main channels of the clinoptilolite, which impeded N<sub>2</sub> pass throughout the channels (Dávila-Estrada et al. 2018; Reeve and Fallowfield 2018).

### 3.1.4 Zero Point Charge

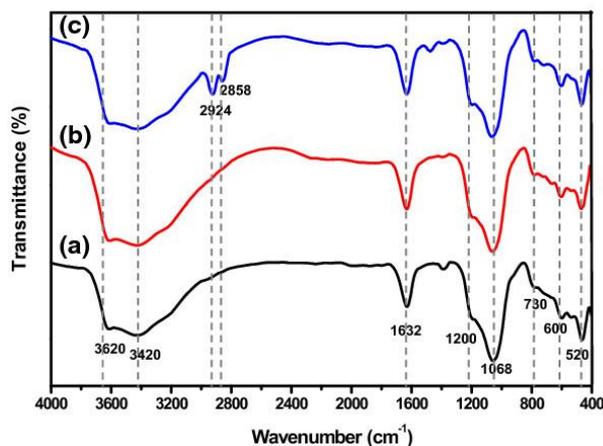
The obtained pH<sub>ZPC</sub> of the unmodified and modified zeolitic materials are presented in Table 3. The pH<sub>ZPC</sub> values slightly increased after conditioning with NaCl and modification with HDTMA, these results agree with

the report by Dávila-Estrada et al. (2018). The net surface charge of a solid adsorbent is a main factor that may explain the adsorption behavior as it will be analyzed in detail in Section 3.6.

### 3.2 Effect of HDTMA Concentration onto Methamidophos Adsorption Experiments

Methamidophos adsorption capacity of all zeolitic materials modified with several HDTMA concentrations at 20 °C and 24 h of contact time are shown in Fig. 3. As can be observed, the values of the methamidophos adsorption on surfactant-modified zeolites at different concentrations showed a nonlinear correlation between methamidophos adsorption capacity with surfactant concentration treatment. The maximum methamidophos adsorption capacity was obtained for the ZHDTMA25 sample; subsequently, the descendent order of methamidophos adsorption capacity with the other surfactant-modified zeolites was ZHDTMA100, ZHDTMA 50, ZHDTMA10, and ZHDTMA75 samples. It should be mentioned that all HDTMA

**Fig. 2** Fourier transform infrared spectra of zeolitic materials: **a** ZN, **b** ZN-Na, and **c** ZHDTMA25

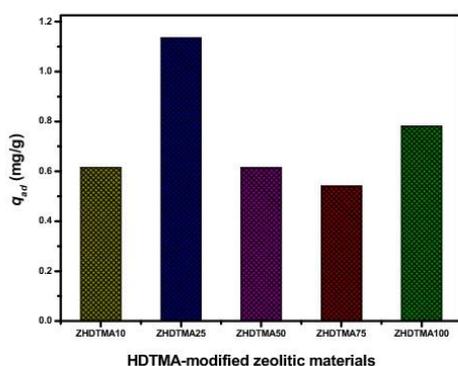


**Table 3** Zero point charge of all the zeolitic materials determined by potentiometric determination

Zeolitic material	pH <sub>ZPC</sub>
ZN	5.62
ZN-Na	5.83
ZHDTMA25	5.72

concentrations selected were much higher than the critical micellar concentration (CMC) of the HDTMA (0.9 mmol/L), which guarantees the micelles formation in solution (Li et al. 2008). According to Hommaid and Hamdo (2014), the HDTMA adsorption on the external surface of a natural clinoptilolite is governed by cationic exchange and hydrophobic interactions. It means that to lower HDTMA concentrations than CMC, mainly Na<sup>1+</sup> ions present in the external surface zeolite are exchanged with the NH<sub>4</sub><sup>1+</sup> cations of HDTMA surfactant until a monolayer is formed, and to higher HDTMA concentrations than the CMC, HDTMA bilayers are formed, which are bounded by hydrophobic interactions. Therefore, the zeolite external surface charge is charged from negative into positive and now displays anion exchange capacity.

Consequently, it was expected that these surfactant modifications enhance the methamidophos adsorption, and that be more favorable to high-surfactant concentrations suggesting a complete sodium exchange of surfactant-modified samples. However, in ZHDTMA50, ZHDTMA75, and ZHDTMA100 materials, methamidophos adsorption were also less effective, most



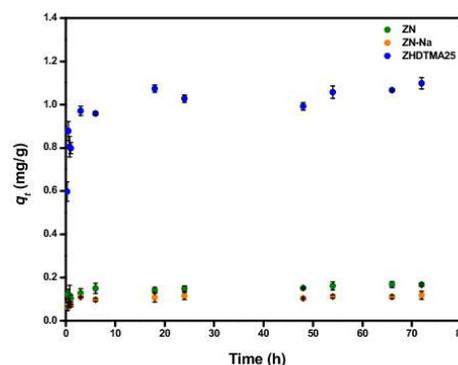
**Fig. 3** Methamidophos adsorption capacity of zeolitic materials modified with several HDTMA concentrations at 20 °C and 24 h of contact time

Springer

likely due to the formation of HDTMA double layer over the zeolitic material surface so that hydrophilic groups also prevailed in these cases (Li et al. 2008). In addition, the results described above are probably the result of some structural HDTMA arrangements in alkyl chains of cationic surfactant (Grundgeiger et al. 2015). Also, considering that methamidophos structure has a hydrophobic and a hydrophilic dominium; in adsorption terms means that adsorption might occur in three sites: over the zeolitic materials external surface, HDTMA head micelles, and among the HDTMA tails. This behavior between adsorption capacity and surfactant concentration behavior was also observed by Grundgeiger et al. (2015) over the atrazine adsorption on organo-beidellites, concluding that a higher surfactant concentration does not mean higher adsorption capacity.

### 3.3 Adsorption Kinetics

Figure 4 shows the relation between the contact time and the methamidophos adsorption onto ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 materials. As can be inferred, modifying the zeolitic material with HDTMA has a noticeable impact on the equilibrium adsorption capacity. According to kinetic curve, in ZHDTMA25 sample, the experimental results showed rapid and high-methamidophos adsorption in the first 12 h, equilibrium was reached in approximately 24 h, and no further changes in methamidophos adsorption were observed after these contact times. It was also observed that methamidophos concentration increased with contact time. The efficiency in an adsorption process is defined



**Fig. 4** Kinetic results of methamidophos adsorption onto studied zeolitic materials

by kinetics. According to the specialized literature, the pseudo-first order (Lagergren) (Bellú et al. 2010), pseudo-second order (Ho) (Ho and McKay 1999), and second-order (Elovich) (Low 1960) models are the most widely used because they can easily describe the adsorption kinetics.

Therefore, in this study, the three kinetic models abovementioned were used to describe the methamidophos adsorption behavior onto ZN, ZN-Na, and HDTMA25 materials. The relation between the experimental data and each predicted kinetic model was determined by correlation coefficients ( $R^2$ ). Therefore, the obtained experimental data were modeled by the pseudo-first order, pseudo-second order, and second-order kinetics equations in their nonlinearized forms, as expressed by Eq. (2), Eq. (3), and Eq. (4) respectively:

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + (\alpha \beta t)) \quad (4)$$

where  $q_e$  and  $q_t$  are the amounts of methamidophos adsorbed (mg/g) at equilibrium and at time  $t$  (h), respectively;  $K_1$  is the pseudo-first order adsorption rate constant (1/h);  $K_2$  is the pseudo-second order adsorption rate constant (g/mg h);  $\alpha$  is the Elovich adsorption rate constant (mg/g);  $\beta$  is related to the extent of surface coverage (g/mg).

The obtained kinetic parameters were tested by pseudo-first order, pseudo-second order, and second-order kinetic models by nonlinear regression analysis and tabulated in Table 4. However, the obtained data did not fit the second order model. The data showed that correlation coefficient ( $R^2$ ), for the pseudo-second order kinetic model is much higher in comparison with pseudo-first order kinetic model, for the three materials. According to the pseudo-second order model, the obtained  $q_e$  value was 1.042 mg/g, very close from the experimental  $q_e$  value 1.028 mg/g, the  $K$  value is lower than ZN and ZN-Na materials; it means that adsorption occurs faster with ZHDTMA25 material. And finally,

the residual sum of squares (RSS) was the lowest in the three materials compared with the pseudo-first kinetic model; therefore, the pseudo-second order model was the most appropriate kinetic model for describing the methamidophos adsorption in study.

### 3.4 Adsorption Isotherms

Figure 5 shows methamidophos adsorption equilibrium experiments carried out for ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 samples. It can be clearly observed that the degree of methamidophos removal by ZN-Na efficiently increased after the modification with HDTMA.

To describe the experimental data of adsorption isotherms, Langmuir, Freundlich, and Langmuir-Freundlich models are the most frequently applied. The Langmuir model assumes that a fixed number of accessible sites are available on the adsorbent surface, and all sites have the same energy; adsorption is reversible; once an adsorbate occupies a site, no further adsorption can occur on that site; and finally, no interaction occurs between adsorbed species (Langmuir 1917). Then, the Langmuir isotherm was employed in its nonlinear form and is described in Eq. (5):

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

where  $C_e$  is the methamidophos concentration in solution at equilibrium (mg/L),  $q_e$  is the amount of methamidophos adsorbed at equilibrium (mg/g),  $K_L$  and  $q_{max}$  are the Langmuir constants, related to the affinity between an adsorbent and adsorbate (L/mg) and the maximum adsorption capacity (mg/g), respectively.

On the other hand, the Freundlich isotherm model (Hashemian et al. 2013) describes the adsorbents with heterogeneous surface and considers multilayer adsorption also analyzed using the nonlinear Eq. (6):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

where  $q_e$  is the amount of methamidophos adsorbed at equilibrium (mg/g),  $C_e$  is the methamidophos concentration at equilibrium (mg/L),  $K_F$  is the Freundlich adsorption constant related to adsorption capacity of the adsorbent (L/g), and  $1/n$  is the energy of adsorption effectiveness of zeolitic material calculated.

**Table 4** Kinetic parameters of methamidophos adsorption onto ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 from aqueous medium

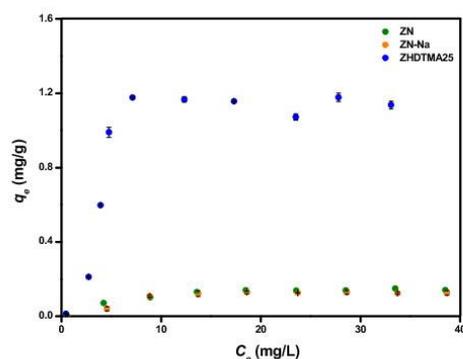
Kinetic model	Parameters	ZN material	ZN-Na material	ZHDTMA25 material
Pseudo-first order	$q_e$ (mg/g)	0.150	0.108	1.011
	$K_1$ (1/h)	2.247	2.048	3.070
	$R^2$	0.685	0.738	0.682
	RSS	0.003	0.001	0.071
Pseudo-second order	$q_e$ (mg/g)	0.153	0.111	1.042
	$K_2$ (g/mg h)	23.808	32.738	5.386
	$R^2$	0.810	0.860	0.854
	RSS	0.002	5.67E-4	0.032

And finally, Langmuir-Freundlich isotherm model (Turiel et al. 2003) also was analyzed using the nonlinear Eq. (7).

$$q_e = \frac{q_{max} K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (7)$$

where  $q_e$  is the amount of methamidophos adsorbed at equilibrium (mg/g),  $C_e$  is the methamidophos concentration at equilibrium (mg/L),  $K_{LF}$  is the Langmuir-Freundlich adsorption constant related to adsorption capacity of the adsorbent calculated (L/g), and  $1/n$  is the adsorption intensity calculated (if the value of  $1/n$  is less than unity, it implies a heterogeneous surface structure with minimum interaction between adsorbed molecule).

The experimental results from ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 were analyzed by nonlinear, Langmuir, Freundlich, and Langmuir-Freundlich models. The



**Fig. 5** Adsorption isotherms methamidophos adsorption onto studied zeolitic materials

obtained data did not fit Langmuir-Freundlich model. From the results in Table 5, the data showed that correlation coefficient  $R^2$ , for Langmuir model is higher compared with Freundlich model for the three materials. The value of affinity binding site,  $K_L$  obtained from the Langmuir isotherms with ZN and ZN-Na materials were 0.221 and 0.177 mg/g and for ZHDTMA25 sample was 0.253 L/mg. The higher value of  $K_L$  indicates functional group that exists in ZHDTMA25 has a stronger chemical bonding with the methamidophos in comparison to ZN and ZN-Na. In addition, the adsorption capacity, obtained  $q_{max}$  from the Langmuir isotherms with ZN and ZN-Na materials were 0.160 and 0.151 mg/g and for ZHDTMA25 sample was 1.385 mg/g. A similar behavior was showed by Freundlich isotherms where the adsorption capacity,  $K_F$ , for ZHDTMA25 of 0.420 mg/g is higher than ZN and ZN-Na of 0.049 mg/g and 0.041 mg/g, respectively. ZHDTMA25 indicates the HDTMA presence compared with ZN and ZN-Na and it has the strong chemical bonding between the zeolitic material, HDTMA, and methamidophos, which affected the methamidophos adsorption process. Nevertheless, this may not contributed with a higher adsorption energy value,  $1/n$ , as can observed due to do not showed a significant difference among the studied materials. Although, lower values for residual sum of squares (RSS) were observed in the Langmuir isotherm model in the nonlinear adjustment with the three adsorbents. Thus, it was confirmed statistically that the Langmuir model was the best fit to the experimental data to describe the methamidophos adsorption process onto zeolitic materials under study.

Adsorption has been used as an alternative removal method for different pesticides. Unfortunately, there are few studies of methamidophos adsorption with different adsorbent solid materials; moreover, an adsorption

**Table 5** Isotherm parameters for methamidophos adsorption onto ZN, ZN-Na, and ZHDTMA25 from aqueous medium

Isotherm model	Parameters	ZN material	ZN-Na material	ZHDTMA25 material
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	0.160	0.151	1.385
	$K_L$	0.221	0.177	0.253
	$R^2$	0.921	0.875	0.787
	RSS	0.001	0.002	0.326
	$1/n$	0.304	0.330	0.327
Freundlich	$K_F$	0.049	0.041	0.420
	$R^2$	0.759	0.715	0.629
	RSS	0.004	0.005	0.569

study with zeolitic materials modified with surfactant such as HDTMA do not exist until now. However, contrasting the results determined by other authors, the methamidophos adsorption capacity obtained in this work is very close to those reported by using sandy clay soil and higher than other type of soil as shown in Table 6.

### 3.5 Adsorbent Dosage Effect onto Methamidophos Adsorption Experiments

Figure 6 presents the effect of adsorbent mass on methamidophos adsorption. It is clear from this figure that methamidophos removal percentage increased by increasing ZHDTMA25 amount due to increased availability surface resulting from the bigger mass of the adsorbent. On the other hand, the results showed that methamidophos adsorption capacity decreased with increasing the ZHDTMA25 dosage due to lower availability of methamidophos to the ZHDTMA25 availability. The adsorption efficiency onto ZHDTMA25 sample is highly affected by the adsorbent dosage and showed that increasing the clinoptilolite dosage did not lead to a considerable increase in the efficiency of the

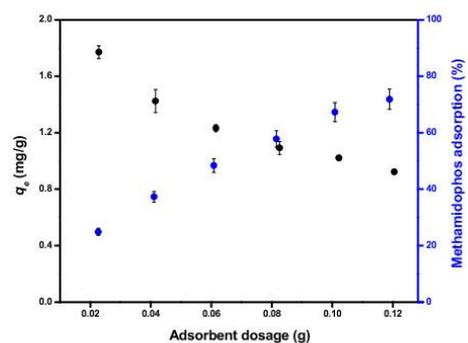
**Table 6** Adsorption capacities of methamidophos using different adsorbent solid materials

Adsorbent	Adsorption capacity	References
HDTMA-modified zeolitic material	1.385 mg/g	This work
Soil	0.250 mg/g	(Yu and Zhou 2005)
Sandy clay soil	1.877 mg/g	(Koleli et al. 2007)

methamidophos removal. For ZHDTMA25 sample, even a high mass of adsorbent did not result in complete pesticide removal. However, at a higher dosage (> 0.8 g), adsorption reaches equilibrium. So, in this study, the optimum adsorbent dosage was 0.1 g. It was used in the batch adsorption studies.

### 3.6 Effect of pH onto Methamidophos Adsorption Experiments

The pH of the aqueous medium exerts profound influence on an adsorption process, since pH variations impact not only on the present species of adsorbate but also on the net surface charge of the solid adsorbent. In this context, Fig. 7 shows the methamidophos adsorption behavior on ZHDTMA25 zeolite at different pH conditions. High adsorption efficiencies were achieved at pH values among 4 to 9, in which was reached a maximum adsorption capacity of  $1.045 \pm 0.064$  mg/g at pH 6.0. The adsorption behavior can be explained not



**Fig. 6** Effect of adsorbent dosage in methamidophos adsorption onto studied ZHDTMA25

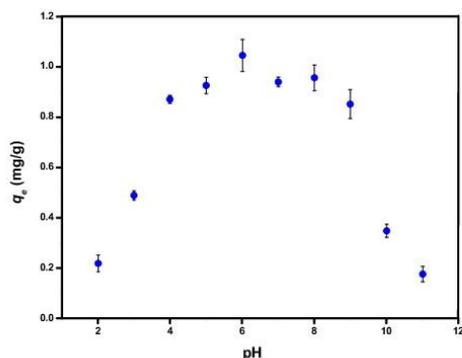
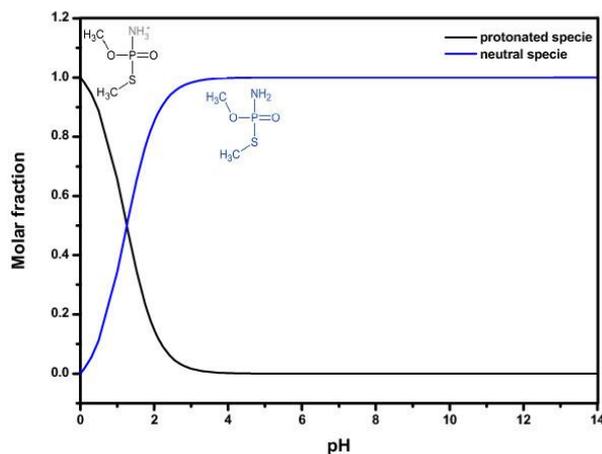


Fig. 7 Effect of pH in methamidophos adsorption onto studied ZHD-TMA25 material

only on methamidophos present species but also on the net surface charge and zeolitic material properties as some authors reported (Misaelides 2011; Reeve and Fallowfield 2018).

Figure 8 shows the methamidophos species distribution diagram. The results exhibit that methamidophos could undergo one acid-base process and have a protonated form ( $\text{NH}_3^+$ ), and a neutral form ( $\text{NH}_2$ ) attributed to the amino group protonation and deprotonation. At pH higher than pKa (1.21), the amino group exists predominantly in the neutral form and at pH lower than pKa; the amino group exists predominantly in the protonated form. Therefore, in the range where high-adsorption capacities are shown, the predominant species, the

Fig. 8 Chemical distribution of methamidophos species in aqueous medium as a pH function



neutral form, is easily adsorbed onto ZHD-TMA25 compared to the protonated form.

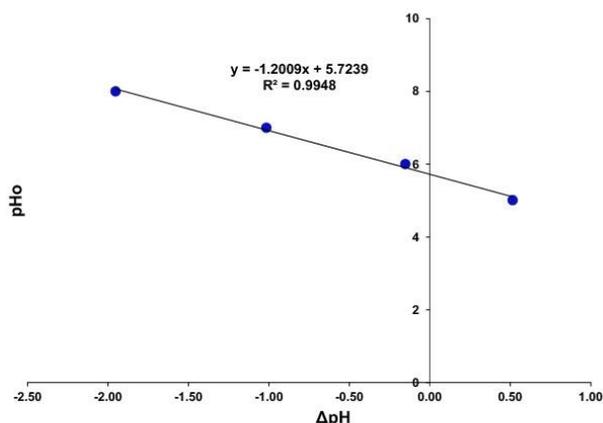
Finally, the surface charge of the zeolitic material is the other decisive factor on methamidophos adsorption efficiency. Although  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  for all zeolitic materials were reported in Section 3.5, Fig. 9 shows the  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  plot for ZHD-TMA25 material, the obtained experimental  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  for this material was 5.72 by potentiometric determination. This means that at that pH the surface charge is neutral, while at higher pH values, the surface charge is negative, and at lower pH values, the surface charge is considered positive.

According to obtained  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  on ZHD-TMA25 material and the chemical distribution of methamidophos species, the adsorption of neutral methamidophos species will be favored only at  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$ . These results suggest that the dominant adsorption mechanism was based on hydrophobic interactions between ZHD-TMA25 and neutral methamidophos molecules, and that the zeolite hydrophobicity is significant for adsorption. This behavior is possible in some drugs too, as reported by Fukahori et al. (2011).

### 3.7 Temperature Effect onto Methamidophos Adsorption Experiments

Figure 10 shows the effect of temperature onto methamidophos adsorption behavior by ZHD-TMA25 material. As can be observed, the methamidophos adsorption capacity decreased with temperature increasing

Fig. 9 Zero point charge of ZHDTMA25 material



from 293 to 313 K for 15 mg/L methamidophos concentration; it can be due to methamidophos solubility. According to Jusoh et al. (2011), mentioned at lower temperature among 303 and 323K occurs the physisorption process; taking in count this and that methamidophos adsorption was performance from 283 to 313 K, it would suggest that the mechanism is physisorption.

Thermodynamic parameters indicate all the energy changes related with an adsorption process. Methamidophos adsorption onto ZHDTMA25 material was evaluated at four different temperatures (283–313 K), which were used to explain the behavior

adsorption process. Therefore, the thermodynamic such as Gibbs function change ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy change ( $\Delta H^\circ$ ), and entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) that explains feasibility, spontaneity, and the nature of adsorbate-adsorbent interactions obtained were determined at 24 h of equilibrium time and pH equilibrium using the van't Hoff modified equation in its linearized form by the following equations:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (9)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ) / T \quad (10)$$

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

where  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $T$ ,  $R$ , and  $K$  are the enthalpy change, entropy change, Gibbs free energy;  $T$  is absolute temperature in Kelvin degrees;  $R$  is the ideal gases constant ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol K); and  $K$  is the distribution coefficient in (mL/g) with initial  $C_o$  and equilibrium  $C_e$  methamidophos concentrations (mg/L) respectively. The enthalpies and entropies change were

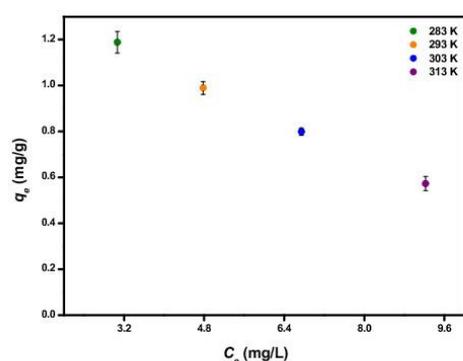
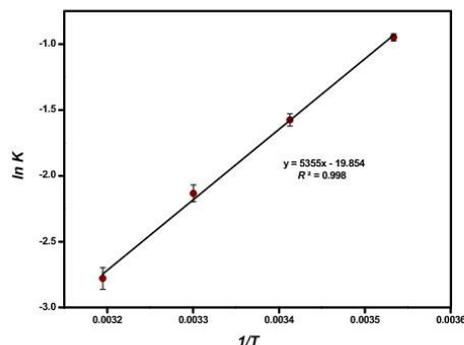


Fig. 10 Effect of temperature in methamidophos adsorption onto studied ZHDTMA25 material



**Fig. 11**  $\ln K$  vs.  $1/T$  plots for methamidophos adsorption onto studied ZHDTMA25 material

calculated from the slopes and intercepts of the linear plots of  $\ln K$  vs.  $1/T$  respectively as shown in Fig. 11.

All the determined thermodynamic parameter values in ZHDTMA25 sample are listed in Table 7. The calculated enthalpy was  $-44.62$  kJ/mol; the  $\Delta H^{\circ}$  negative sign indicates an exothermic adsorption onto sample treated suggesting that the adsorption process was favored by a decrease in temperature (Fu et al. 2015; Mbarki and Kesraoui 2018; Mitrogiannis et al. 2015). The obtained negative  $\Delta S^{\circ}$  value describes decreasing degree of freedom and randomness during methamidophos adsorption, usually associated with a not spontaneous process where the system shows an exothermic behavior. The calculated  $\Delta G^{\circ}$  values were 2.230, 3.837, 5.373, and 7.232 kJ/mol for 283 K, 293 K, 303 K, and 313 K respectively; the  $\Delta G^{\circ}$  positive sign suggests a not spontaneous process. Mitrogiannis et al. (2015) reported that  $\Delta G^{\circ}$  values were among 0–20 kJ/mol that correspond to a physisorption process. In addition, the  $\Delta G^{\circ}$  values increased with temperature increase indicates that methamidophos adsorption was favorable at lower temperatures since the adsorption process does not require energy to be carried out.

**Table 7** Thermodynamic parameters for methamidophos adsorption onto ZHDTMA25 from aqueous medium at different temperatures

Sample	$\Delta H^{\circ}$	$\Delta S^{\circ}$	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)			
	(kJ/mol)	(kJ/mol K)	283 K	293 K	303 K	313 K
ZHDTMA25	-44.62	-0.165	2.230	3.837	5.373	7.232

#### 4 Conclusions

In the present study, ZN-Na modification with HDTMA surfactant was successfully realized. The obtained values of the methamidophos adsorption on surfactant-modified zeolites at different concentrations, showed a nonlinear correlation between methamidophos adsorption capacity with surfactant concentration treatment, most likely due to the formation of HDTMA double layer over the zeolitic material surface so that hydrophilic groups also prevailed in these cases and some structural HDTMA arrangements in alkyl chains of cationic surfactant; it means that some active sites may not be occupied. Methamidophos adsorption kinetics onto ZHDTMA25 material was well fitted by the pseudo-second model showing a rapid adsorption before 12 h of contact and an adsorption capacity at equilibrium at 24 h. Adsorption isotherms adjusted well for the Langmuir model, indicating an adsorption process on monolayer adsorption and no interaction occurs between adsorbed species. The adsorption process onto HDTMA-modified zeolitic material in study mainly depends on methamidophos concentration, pH, and temperature. Thermodynamic parameters indicated that methamidophos adsorption onto ZHDTMA25 sample was a physisorption process, feasible, not spontaneous, exothermic, and with decreased randomness. The proposed interaction mechanism in the methamidophos adsorption onto ZHDTMA25 is the partitioning of organic solutes into the organic solvent-like hydrophobic phase created by the alkyl chains of HDTMA; it may involve the electrostatic and the London-van der Waals interactions. Due to all the obtained results, the present study shows another zeolite application in the water treatment not considered until now, a HDTMA-modified zeolitic material as an efficient adsorbent for removal organophosphate pesticides such as methamidophos from aqueous medium by batch system. Therefore, it can be considered as an alternative removal method.

**Funding Information** The authors acknowledge financial support from CONACYT (Project 215997), Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, and CONACYT scholar Grant No. 364190 for Sonia Alvarez Garcia.

#### Compliance with Ethical Standards

**Conflict of Interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- Ahmad, T., Rafatullah, M., Ghazali, A., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Removal of pesticides from water and wastewater by different adsorbents: a review. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, 28(4), 231–271. <https://doi.org/10.1080/10590501.2010.525782>.
- Bellú, S., Sala, L., González, J., García, S., & Frascaroli, M. (2010). Thermodynamic and dynamic of chromium biosorption by pectic and lignocellulosic biowastes. *Journal of Water Resource and Protection*, 2(10), 888–897. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.210106>.
- Caloni, F., Cortinovis, C., Rivolta, M., & Davanzo, F. (2016). Suspected poisoning of domestic animals by pesticides. *Science of the Total Environment*, 539, 331–336. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.005>.
- Carbajal-López, Y., Gómez-Arroyo, S., Villalobos-Pietrini, R., Calderón-Segura, M. E., & Martínez-Arroyo, A. (2016). Biomonitoring of agricultural workers exposed to pesticide mixtures in Guerrero state, Mexico, with comet assay and micronucleus test. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2513–2520. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5474-7>.
- Castillo-Cadena, J., Tenorio-Vieyra, L. E., Quintana-Carabia, A. I., García-Fabila, M. M., Ramírez-San Juan, E., & Madrigal-Bujaidar, E. (2006). Determination of DNA damage in floriculturists exposed to mixtures of pesticides. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1155/JBB/2006/97896>.
- Dai, K., Peng, T., Chen, H., Zhang, R., & Zhang, Y. (2008). Photocatalytic degradation and mineralization of commercial methamidophos in aqueous titania suspension. *Environmental Science and Technology*, 42(5), 1505–1510. <https://doi.org/10.1021/es702268p>.
- Dávila-Estrada, M., Ramírez-García, J. J., Díaz-Nava, M. C., & Solache-Ríos, M. (2016). Sorption of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by surfactant-modified zeolite-rich tuff from aqueous solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2850-y>.
- Dávila-Estrada, M., Ramírez-García, J. J., Solache-Ríos, M. J., & Gallegos-Pérez, J. L. (2018). Kinetic and equilibrium sorption studies of ceftriaxone and paracetamol by surfactant-modified zeolite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(4). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3783-4>.
- Durán-Lara, E. F., Ávila-Salas, F., Galaz, S., John, A., Maricán, A., Gutiérrez, M., et al. (2015). Nano-detoxification of organophosphate agents by PAMAM derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(3), 580–591. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150013>.
- Dutta, A., & Singh, N. (2015). Surfactant-modified bentonite clays: preparation, characterization, and atrazine removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3876–3885. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3656-3>.
- Fenik, J., Tankiewicz, M., & Biziuk, M. (2011). Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 30(6), 814–826. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.02.008>.
- Fiedler, N., Rohitrattana, J., Siriwong, W., Suttiwan, P., Ohman Strickland, P., Ryan, P. B., et al. (2015). Neurobehavioral effects of exposure to organophosphates and pyrethroid pesticides among Thai children. *NeuroToxicology*, 48, 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2015.02.003>.
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., et al. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.101>.
- Fukahori, S., Fujiwara, T., Ito, R., & Funamizu, N. (2011). pH-dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.006>.
- Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (2017). Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>.
- González-Alzaga, B., Hernández, A. F., Rodríguez-Barranco, M., Gómez, I., Aguilar-Garduño, C., López-Flores, I., et al. (2015). Pre- and postnatal exposures to pesticides and neurodevelopmental effects in children living in agricultural communities from south-eastern Spain. *Environment International*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.09.019>.
- Grundgeiger, E., Lim, Y. H., Frost, R. L., Ayoko, G. A., & Xi, Y. (2015). Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. *Applied Clay Science*, 105–106, 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.003>.
- Hashemian, S., Ardakani, M. K., & Salehifar, H. (2013). Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(7), 1–7. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.47A001>.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Hommaid, O., & Hamdo, J. Y. (2014). Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a Syrian surfactant-modified zeolite. *International Journal of ChemTech Research*, 6(7), 3753–3761. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025>.
- José Conceição Lima, F. D. A., Roberto Brasil Oliveira Marques, P. D. E., Silva Nunes, G., & Maria Carvalho Neiva Tanaka, S. (2001). INseticida organofosforado metamidofos: aspectos toxicológicos e analíticos. *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, 11, 17–34.
- Jusoh, A., Hartini, W. J. H., Ali, N., & Endut, A. (2011). Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology*, 102(9), 5312–5318. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.074>.
- Khan, D. A., Bhatti, M. M., Khan, F. A., & Naqvi, S. T. (2008). Adverse effects of pesticides residues on biochemical markers in Pakistani tobacco farmers. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 1, 274–282. [www.ijcem.com/IJCEM806001](http://www.ijcem.com/IJCEM806001).
- Koleli, N., Demir, A., Arslan, H., & Kantar, C. (2007). Sorption behavior of methamidophos in a heterogeneous alluvial soil profile. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.028>.
- Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *Journal of the American*

- Chemical Society, 39(9), 1848–1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>.
- Li, Z., Yuansheng, D., & Hanlie, H. (2008). Transport of micelles of cationic surfactants through clinoptilolite zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.05.006>.
- Lo, C.-C. (2010). Effect of pesticides on soil microbial community. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 45(5), 348–359. <https://doi.org/10.1080/03601231003799804>.
- Low, M. J. D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60(3), 267–312. <https://doi.org/10.1021/cr60205a003>.
- Lukaszewicz-Hussain, A. (2010). Role of oxidative stress in organophosphate insecticide toxicity - short review. *Pesticide Biochemistry and Physiology*. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2010.07.006>.
- Mbarki, F., & Kesraoui, A. (2018). Kinetic, thermodynamic, and adsorption behavior of cationic and anionic dyes onto corn stigmata : nonlinear and stochastic analyses.
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1–3), 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>.
- Mitrogiannis, D., Markou, G., Çelekli, A., & Bozkurt, H. (2015). Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 670–680. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.008>.
- Monroy-Noyola, A., Sogorb, M. A., & Vilanova, E. (2007). Stereospecific hydrolysis of a phosphoramidate as a model to understand the role of biotransformation in the neurotoxicity of chiral organophosphorus compounds. *Toxicology Letters*. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.03.002>.
- Mozgawa, W., Król, M., & Bajda, T. (2011). IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.070>.
- Nakhli, S. A. A., Delkash, M., Bakhshayesh, B. E., & Kazemian, H. (2017). Application of zeolites for sustainable agriculture: a review on water and nutrient retention. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3649-1>.
- Phugare, S. S., Gaikwad, Y. B., & Jadhav, J. P. (2012). Biodegradation of acephate using a developed bacterial consortium and toxicological analysis using earthworms (*Lumbricus terrestris*) as a model animal. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 69, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.11.013>.
- Ramu, S., & Seetharaman, B. (2014). Biodegradation of acephate and methamidophos by a soil bacterium *Pseudomonas aeruginosa* strain Is-6. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 49(1), 23–34. <https://doi.org/10.1080/03601234.2013.836868>.
- Rasouli, M., Yaghoobi, N., Chitsazan, S., & Sayyar, M. H. (2012). Influence of monovalent cations ion-exchange on zeolite ZSM-5 in separation of para-xylene from xylene mixture. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.013>.
- Reeve, P. J., & Fallowfield, H. J. (2018). Natural and surfactant modified zeolites: a review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms. *Journal of Environmental Management*, 205, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>.
- Rojas-Pavón, C. X., Olguin, M. T., Jiménez-Cedillo, M. J., Maubert, A. M., & México, D. F. (2015). Sorption properties of modified clinoptilolite-and mordenite-rich tuffs for manganese removal from aqueous systems. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, 5(1), 29–61.
- Roxana Elena Apreutesei, C. C., & Teodosiu, C. (2008). Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(2), 149–161.
- Ruiz-Serrano, D., Flores-Acosta, M., Conde-Barajas, E., Ramírez-Rosales, D., Yáñez-Limón, J. M., & Ramírez-Bon, R. (2010). Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite. *Journal of Molecular Structure*. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.07.007>.
- Salvestrini, S., Leone, V., Iovino, P., Canzano, S., & Capasso, S. (2014). Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.013>.
- Shah, J., Jan, M. R., Muhammad, M., Ara, B., & Ur Rehman, I. (2015). Development of an indirect spectrophotometric method for determination of methamidophos insecticide in soil, water and vegetable samples. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. <https://doi.org/10.4314/bcse.v29i2.13>.
- Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671–2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>.
- Turiel, E., Perez-Conde, C., & Martín-Esteban, A. (2003). Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. *Analyst*, 128(2), 137–141. <https://doi.org/10.1039/b210712k>.
- Wang, L., Wen, Y., Guo, X., Wang, G., Li, S., & Jiang, J. (2010). Degradation of methamidophos by *Hyphomicrobium* species MAP-1 and the biochemical degradation pathway. *Biodegradation*, 21(4), 513–523. <https://doi.org/10.1007/s10532-009-9320-9>.
- Wang, H. Y., Huang, H. F., & Jiang, J. Q. (2011). The effect of metal cations on phenol adsorption by hexadecyl-trimethylammonium bromide (hdtma) modified clinoptilolite (Ct). *Separation and Purification Technology*, 80(3), 658–662. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.030>.
- Wei, L., Shiftu, C., Wei, Z., & Sujuan, Z. (2009). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.140>.
- Yu, Y., & Zhou, Q. X. (2005). Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.064>.
- Zhang, L., Yan, F., Wang, Y., Guo, X., & Zhang, P. (2006). Photocatalytic degradation of methamidophos by UV irradiation in the presence of nano-TiO<sub>2</sub>. *Inorganic Materials*, 42(12), 1379–1387. <https://doi.org/10.1134/S002016850612017X>.

Zhang, L., Yan, F., Shu, M., Li, Q., & Zhao, Z. Y. (2009a). Investigation of the degradation behaviour of methamidophos under microwave irradiation. *Desalination*, 247(1–3), 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.12.037>.

Zhang, L., Yan, F., Su, M., Han, G., & Kang, P. (2009b). A study on the degradation of methamidophos in the presence of nano-TiO<sub>2</sub> catalyst doped with Re. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 54(8), 1210–1216. <https://doi.org/10.1134/S0036023609080075>.

## Anexo 2. Carta de envío y manuscrito enviado

8/10/2018 ScholarOne Manuscripts

☰ Separation Science and Technology

# Home

✍ Author

🔍 Review

Author Dashboard

**2 Manuscripts I Have Co-Authored** >

- [Start New Submission](#) >
- [Legacy Instructions](#) >
- [5 Most Recent E-mails](#) >
- [English Language Editing Service](#) >

### Manuscripts I Have Co-Authored

STATUS	ID	TITLE	CREATED	SUBMITTED
EO: Not Assigned	Draft (LSST-2018-11811.R1)	Structural and textural influences of surfactant-modified zeolitic materials over the methamidophos adsorption behavior	03-Oct-2018	
• Revision		<a href="#">View Submission</a> Submitting Author: Granados-Correa, Francisco		

Separation Science and Technology



**Structural and textural influences of surfactant-modified zeolitic materials over the methamidophos adsorption behavior**

Journal:	Separation Science and Technology
Manuscript ID:	LSST-2018-11811
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	19-Jan-2018
Complete List of Authors:	Alvarez-García, Sonia; Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Química Ramírez-García, Jorge Javier; Universidad Autónoma del Estado de México Granados-Correa, Francisco; Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Química Sánchez-Meza, Juan Carlos; Universidad Autónoma del Estado de México
Keywords:	Surfactant-modified zeolitic material, Methamidophos adsorption, Textural properties, Structural properties, Hexadecyltrimethylammonium

SCHOLARONE™  
Manuscripts

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lsst> Email: [sepsciad@uark.edu](mailto:sepsciad@uark.edu)

### **Anexo 3. Otros productos generados del proyecto**



EL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES EXPRESA SU RECONOCIMIENTO A

**Sonia Álvarez García**

POR SU PARTICIPACIÓN EN NUESTRO CICLO DE SEMINARIOS DEPARTAMENTALES DE QUÍMICA, CON  
EL TEMA:

*“Evaluación del proceso de sorción de metamidofos en medio acuoso con una  
zeólita natural modificada con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y  
determinación de los parámetros termodinámicos”*

CENTRO NUCLEAR “DR. NABOR CARRILLO FLORES”, 1 DE JUNIO, 2018.

M. EN C. EDUARDO DE LA CRUZ SÁNCHEZ  
GERENTE DE CIENCIAS BÁSICAS

DRA. NORMA A. HERNÁNDEZ BELTRÁN  
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



ciencias de la tierra, u.a.z.  
minas y metalurgia - geología - ciencias ambientales

**La Academia Nacional de Ciencias Ambientales  
y la Universidad Autónoma de Zacatecas  
Francisco García Salinas  
a través de  
la Unidad Académica de Ciencias de la Tierra  
y la Licenciatura en Ciencias Ambientales**

Otorgan la presente

## **CONSTANCIA**

**A:** *Alvarez García Sonia, Ramírez García Jorge Javier, Granados Correa Francisco, Sánchez-Meza Juan Carlos.*

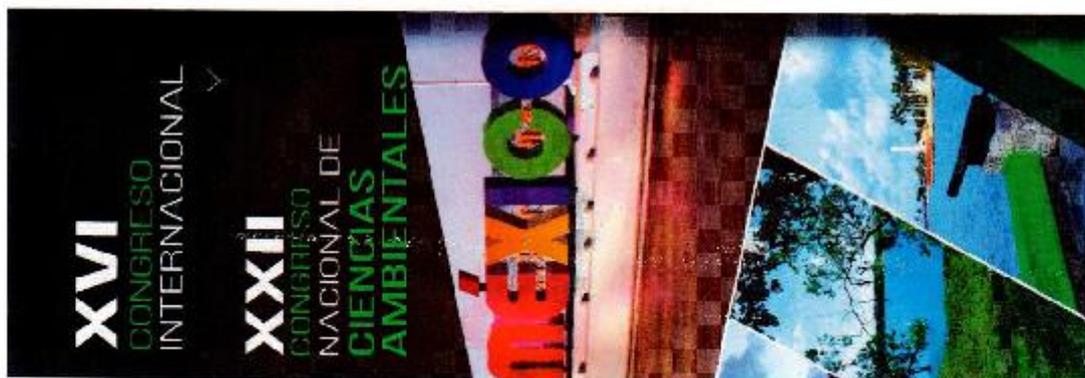
**Por:** Su participación como Ponente con el trabajo: **"ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE METAMIDOFOS SOBRE UN MATERIAL ZEOLÍTICO MODIFICADO CON SURFACTANTE."** en el marco del XVII Congreso Internacional, XXVIII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, celebrado en la ciudad de Zacatecas, Zac., del 11 al 15 de junio de 2018

**Zacatecas, Zac., 15 de junio 2018**

**Dr. Alberto Pereira Corona**  
Presidente ANCA

**Dr. Santiago Valle Rodríguez**  
Secretario ANCA  
Coordinador General Congreso 2018





Congreso  
XVI Internacional  
XXII Nacional  
*Constancia*

A:

ALVAREZ GARCÍA SONIA, RAMÍREZ GARCÍA JORGE JAVIER, GRANADOS  
CORREA FRANCISCO, SÁNCHEZ-MEZA JUAN CARLOS.

POR HABER IMPARTIDO LA PONENCIA DENOMINADA  
"ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE UN PLAGUICIDA ORGANOFOSFORADO EN  
MEDIO ACUOSO CON UNA ORGANOZEOLITA MEXICANA".  
DEL 7 AL 9 DE JUNIO DE 2017 EN LA UNIDAD ACADÉMICA CHETUMAL DE LA  
UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO.

A handwritten signature in black ink, enclosed in a hand-drawn oval.

MTR. ÁNGEL E. RIVERO PALOMO  
RECTOR

A handwritten signature in black ink.

DRA. GISELA V. CAMPOS ÁNGELES  
PRESIDENTE ANCA



**XXVII**  
**CONGRESO**  
Técnico Científico  
**ININ-SUTIN**



El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares  
y el Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear

Otorgan el presente

## **Reconocimiento**

a: Sonia Alvarez García, Jorge Javier Ramírez García,  
Francisco Granados Correa y Juan Carlos Sánchez Meza

Por la presentación del trabajo:

Validación espectrofotométrica para la cuantificación del plaguicida  
metamidofos presente en solución acuosa

**Dra. Lydia Concepción Paredes Gutiérrez**

Directora General  
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

**Ing. Manuel García Barajas**

Secretario General  
Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear

Diciembre de 2017