

Cinética de sorción de NO_3^- en esmectita-illita NO_3^- sorption kinetics on smectite-illite

C. Becerril-Enciso ^a, M. Cruz-Sánchez ^{a,*}, J. Alcaraz-Cienfuegos ^b, P. Girón-García ^c
C. Esquivel-Macías ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.

^c Departamento de Dinámica Terrestre Superficial, LANGEM, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Ciudad de México, México.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se evaluó la cinética de sorción de nitratos a temperatura ambiente en soluciones acuosas de NaNO_3 con concentraciones de NO_3^- de 25, 50, 100 y 200 mg/L con valores de pH 6, 7 y 8, empleando esmectita-illita purificada proveniente de una toba riolítica ubicada en el municipio de Epazoyucan, Hidalgo, con una abundancia relativa de esmectita 36.52%, illita 8.69%, cuarzo 39.13% y plagioclasa sódica 15.65%, sin considerar las fases amorfas o minoritarias no detectadas por difracción de rayos X. Las curvas cinéticas determinadas experimentalmente indican mayor sorción de NO_3^- en las soluciones de mayor concentración (200 mg/L de NO_3^-), particularmente a valores de pH 7, siendo la cantidad máxima retenida de NO_3^- de 0.0903 meq/g (5.5995 mg/g). Aunque se emplearon los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden, se considera que la cinética de pseudo segundo orden presenta una mejor correlación con los datos experimentales.

Palabras Clave:

Esmectita, illita, sorción, cinética, nitratos.

Abstract

In the present research work, the kinetics of nitrate sorption was evaluated at room temperature in aqueous NaNO_3 solutions with NO_3^- concentrations of 25, 50, 100, and 200 mg/L with pH values of 6, 7, and 8, using smectite-illite purified from a rhyolitic tuff located in the municipality of Epazoyucan, Hidalgo, with a relative abundance of 36.52% smectite, 8.69% illite, 39.13% quartz and 15.65% sodium plagioclase, without considering the amorphous or minority phases not detected by X-ray diffraction. The kinetic curves determined experimentally indicate greater sorption of NO_3^- in the highest concentration solutions (200 mg/L of NO_3^-), particularly at pH values of seven, with the maximum amount of NO_3^- retained being 0.0903 meq/g (5.5995 mg/g). Although the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models were used, it is considered that the pseudo-second order kinetics have a better correlation with the experimental data.

Keywords:

Smectite, illite, sorption, kinetics, nitrates.

1. Introducción

La eutrofización es un problema que actualmente confrontan los sistemas acuáticos superficiales a nivel global y se genera debido a la acumulación excesiva de materia orgánica, iones y moléculas que actúan como nutrientes para la proliferación de microorganismos como hongos, algas y bacterias, así como para el desarrollo de plantas. En ríos, lagos e incluso en el mar, una de las consecuencias de este proceso es la disminución de la concentración de oxígeno a niveles letales para los animales que los habitan, afectando sensiblemente el ecosistema (Smith y Schindler, 2009).

Además de la materia orgánica, la presencia de iones como PO_4^{3-} , NO_3^- y NH_4^+ en los sistemas acuáticos contribuyen de

manera significativa en los procesos de eutrofización (Ferreira *et al.*, 2011). El origen de estos compuestos puede ser de fuentes naturales o bien antropogénicas, siendo las actividades agrícolas y las descargas de aguas residuales municipales los principales vectores que contribuyen al enriquecimiento de estos compuestos en el agua (Williams *et al.*, 1998).

La necesidad de incrementar la producción de alimentos para satisfacer las demandas de una población en continuo crecimiento y garantizar la seguridad alimentaria, conlleva, inevitablemente, a incrementar el uso de fertilizantes y recursos naturales como el agua, donde México no es la excepción, como se observa en el desarrollo de cultivos como el aguacate, la naranja, el limón, el mango, avena forrajera, maíz forrajero, caña de azúcar y alfalfa verde mediante técnicas de irrigación (Organización de las

*Autor para la correspondencia: mcruz@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: be404654@uaeh.edu.mx (Cynthia Becerril-Enciso), mcruz@uaeh.edu.mx (Misael Cruz-Sánchez), jorgec@unam.mx (Jorge Alcaraz-Cienfuegos), pgiron@geologia.unam.mx (Patricia Girón-García), esquivel@uaeh.edu.mx (Carlos Esquivel-Macías)

Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, FAO, 2006).

La incidencia y persistencia de nitratos en ambientes acuáticos superficiales radica en su elevada solubilidad a temperatura ambiente y, de manera indirecta, en el amplio uso de fertilizantes, como KNO_3 , NH_4NO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que además de la urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), actúan como fuentes de nitrógeno, siendo junto con el P y el K los nutrientes primarios para el desarrollo de las plantas. Cabe mencionar que desde el año de 1961 y hasta el año 2013, el consumo de fertilizantes nitrogenados se incrementó globalmente en 950% y el de fertilizantes fosfatados en 380%, aproximadamente, siendo países como China, India, Estados Unidos y Brasil los principales consumidores (Lu y Tian, 2017).

La presencia de nitratos (NO_3^-) en aguas de consumo humano se ha asociado al *síndrome del niño azul* o *metahemoglobinemia infantil* que se caracteriza por una disminución del transporte de oxígeno en la sangre, promoviendo un cambio en la coloración de la piel a un color gris-azulado, que puede tornarse más grave hasta inducir un coma y eventualmente la muerte. Es importante mencionar que los infantes menores de 7 meses o en periodo de lactancia son más sensibles a la intoxicación por nitratos. En este caso, no solo el agua de consumo contaminada con nitratos puede constituir un riesgo (límite de concentración en aguas de consumo humano 50 mg/L, Organización Mundial de la Salud, WHO, 2011), sino también algunas verduras como el brócoli, la remolacha o betabel, la zanahoria, la coliflor y las espinacas, entre otras, debido a su elevada concentración de NO_3^- (Knobeloch et al., 2000; Majumdar, 2003; Washington State Department of Health, 2022).

Actualmente se conocen diversas técnicas para la remoción de nitratos en agua, que pueden ser clasificadas por su naturaleza en: (a) biológicas, donde se emplean microorganismos desnitrificantes para reducir los nitratos a nitrógeno; (b) físicas donde la separación se lleva a cabo con membranas, mediante intercambio iónico o adsorción y (c) las químicas, que se basan en la reducción del nitrato ya sea fotoquímica, metálica o electroquímica (Liu et al., 2022). Dentro de las técnicas de separación físicas se puede incluir el proceso de sorción, que involucra diversos mecanismos tales como la adsorción, la absorción y el intercambio iónico, siendo un proceso cooperativo que permite la separación de iones y moléculas mediante interacciones electrostáticas principalmente.

Las arcillas han sido utilizadas ampliamente para separar en soluciones acuosas diversos tipos de metales como Zn (Dähn et al., 2021), Cr VI (Rathore y Verma, 2021), Cu y Pb (Hussain y Ali, 2021), Cd y Pb (Ahrouch et al., 2022), Fe, Zn y Ni (Ibighami et al., 2022) e incluso Na (Musie y Gonfa, 2022); moléculas orgánicas como pigmentos o colorantes (Ewis et al., 2022) o iones inorgánicos como NH_4^+ y PO_4^{3-} (Alshameri et al., 2018; Fan et al., 2021; Zamparas et al., 2021), así como NO_3^- (El Ouardi et al., 2015; Lazaratou et al., 2020), debido no solo a su relativa abundancia en la naturaleza sino también a sus propiedades fisicoquímicas derivadas de su estructura (Meunier, 2005; Ismajli et al., 2015).

El objetivo del trabajo de investigación fue evaluar la cinética de sorción de nitratos en soluciones acuosas ideales a diferentes concentraciones y valores de pH a temperatura ambiente, empleando esmectita-illita proveniente del municipio de Epazoyucan, Hidalgo, aplicando los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden para identificar los factores que influyen en la sorción de nitratos en estos minerales.

2. Desarrollo experimental

2.1. Descripción del material

Para el trabajo de investigación se utilizaron muestras representativas de una toba riolítica alterada a esmectita-illita del municipio de Epazoyucan, Hidalgo (Cruz-Sánchez et al., 2021). Inicialmente las muestras fueron fragmentadas y pulverizadas en un mortero de ágata hasta alcanzar dimensiones del orden de 150 μm de diámetro, posteriormente las partículas se dispersaron en agua desionizada (en una relación de 50 g:500 mL) empleando un agitador mecánico con aspas de acero durante 15 minutos. Al concluir el tiempo, la suspensión se transfirió a una probeta para separar las partículas más densas por sedimentación. En ensayos preliminares se definió un tiempo óptimo de sedimentación de 3 minutos para obtener una mayor concentración de la fracción de arcillas.

Una vez separadas las fracciones de minerales densos y la fracción de arcillas se secaron a 60 °C durante 24 h o hasta mantener una masa constante. Debido a que las arcillas se compactaron y se plegaron después de la sequedad, fue necesario molerlas nuevamente en un mortero de ágata y tamizarlas para obtener partículas con dimensiones entre 53 a 60 μm de diámetro. La secuencia de preparación de las muestras para los experimentos cinéticos se ilustra en la figura 1.



Figura 1. Esquema de las principales etapas de preparación de las arcillas.

2.2. Caracterización fisicoquímica del material

2.2.1. Composición química

La composición química total del material arcilloso se estableció mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro marca Rigaku, modelo ZSX Primus II, equipado con una lámpara de Rh como fuente primaria de rayos X y ventana de Be. Para el análisis de los elementos mayores se prepararon perlas de vidrio mediante la fusión de 0.8 g de muestra y 7.2 g de fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y LiBO_2 en relación 1:1) en crisoles de aleación Pt-Au (95-5) empleando LiBr (250 g/L) como antiadherente, evaluando las pérdidas por calcinación a 950 °C. Para cuantificar los elementos traza se aplicó el método de prensado en cera. El análisis cuantitativo de los elementos se determinó mediante curvas de calibración estándar usando como muestras de control referencias geoquímicas internacionales.

2.2.2. Identificación de fases cristalinas

Las principales fases cristalinas se identificaron mediante difracción de rayos X (método de polvos), empleando un

difractómetro marca Siemens, modelo D5000, equipado con un goniómetro vertical Bragg-Brentano y detector de centelleo, así como un monocromador secundario de grafito en la entrada del detector y un tubo de rayos X con ánodo de Cu tipo FK60-04x12.

Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de $4^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, empleando radiación Cu K α 1.5406 Å, tamaño de paso de 0.02° y una velocidad angular de 15 rpm. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 30 kV y 20 mA. La identificación de las fases cristalinas se realizó empleando el método Hanawalt y el programa MATCH! versión 1.11j, comparando los datos experimentales con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2.3. Micromorfología y microanálisis de minerales

La micromorfología y la composición química puntual de cristales seleccionados se determinó en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6300, acoplado a un equipo de microanálisis por energía dispersiva de rayos X operado a 15 kV y 25 mA. Las muestras se depositaron en un portamuestras metálico empleando cinta de grafito como adhesivo y recubiertas con grafito para su observación y análisis.

2.2.4. Área superficial y volumen de poros

Las propiedades de superficie y las características de poros del material arcilloso se analizaron mediante la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (-196 °C). Los datos se obtuvieron en condiciones estáticas, empleando N₂ líquido como sustancia criogénica. Para esta técnica se utilizó un equipo de adsorción marca Quantachrome, modelo Autosorb 1C. A partir de los datos experimentales se calculó el volumen total de poros mediante la regla de Gurtvish, el área superficial se estimó mediante la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y el volumen de microporos se evaluó con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Lowell y Shields, 1991). Por otra parte, el volumen de mesoporos fue definido mediante la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos.

2.2.5. Punto de carga cero (PCC)

Para determinar el punto de carga cero (PCC) de la fracción arcillosa se prepararon dos series de soluciones con un volumen de 50 mL conteniendo KCl 0.01 M y 0.1 M, respectivamente. En cada serie se ajustó el pH desde un valor de 2 hasta 12, mediante la adición de HCl al 1% o KOH 0.1 M, estas soluciones se etiquetaron con el valor del pH inicial (pH_i). Posteriormente, se agregó a cada solución 0.5 g de la muestra y se dejó reaccionar bajo agitación continua durante 24 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo, la suspensión fue filtrada y se registró el pH final de la solución (pH_f). El punto de carga cero (PCC) se estableció mediante una gráfica de ΔpH (pH_f - pH_i) contra el valor de pH_i para cada serie de soluciones de KCl utilizadas (Milonjić et al., 1975; Lazarević et al., 2007).

2.2.6. Carga eléctrica y concentración de sitios ácidos y básicos

La carga eléctrica dominante en la superficie de las partículas se estableció a través de las diferencias de pH entre la muestra dispersa en agua y en una solución KCl 1 M, empleando una relación sólido-solución de 1 g - 2.5 mL. La diferencia entre el pH en KCl y el pH en H₂O es un indicador de las cargas eléctricas superficiales en las muestras.

Para estimar la densidad de carga superficial se prepararon soluciones de NaOH 0.01 N y HCl 0.01 N, agregando, de manera respectiva, 25 mL de cada solución a 2 g de arcilla, dejando reaccionar el ácido o la base durante 24 h bajo agitación a temperatura ambiente. Al término del tiempo de reacción, la suspensión fue filtrada y se valoraron las soluciones de NaOH y HCl residuales. La diferencia de concentración de las especies reaccionantes se asignó a los sitios ácidos o básicos presentes en la superficie del material bajo estudio (Duc et al., 2005).

2.2.7. Capacidad total de intercambio

La capacidad total de intercambio catiónico se evaluó mediante la reacción de intercambio iónico de una solución de NH₄(OOCCH₃) 1 M a pH 7 con el material arcilloso en proporción 1 g:25 mL, manteniendo la reacción en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Una vez concluida la reacción, la suspensión se filtró y se analizaron los iones desplazados por el ion NH₄⁺ mediante análisis por espectrometría de emisión óptica en plasma inductivamente acoplado (AEO-ICP), empleando curvas de calibración estándar. El equipo que se utilizó para el análisis elemental fue un Espectrómetro de Emisión Óptica marca Perkin-Elmer, modelo Optima 8300.

2.3. Cinética de sorción de nitratos

La cinética de sorción de nitratos se realizó empleando una serie de sistemas independientes con soluciones de NaNO₃ con valores de concentración de NO₃⁻ de 25, 50, 100 y 200 mg/L, las cuales se mantuvieron en contacto con las arcillas, en una proporción de 0.5 g: 25 mL, en frascos de polietileno herméticos, bajo agitación constante, a temperatura ambiente, durante un intervalo de tiempo de 1 a 25 h, separando cada solución de manera secuencial cada hora.

Al término de cada tiempo de reacción entre la solución y las arcillas, la suspensión fue filtrada a través de membranas de nylon con diámetro de poro de 0.45 μm para analizar el contenido de nitratos mediante la técnica complejométrica del ácido salicílico-ácido sulfúrico y espectrometría de absorción de radiación visible a 410 nm (Palomino, 1997; Licon-Trillo et al., 2001) en un espectrofotómetro de radiación visible Spectronic 20 Genesys. La diferencia entre la concentración inicial y la concentración final de NO₃⁻ en solución se consideró como la concentración de nitratos retenidos en las arcillas, los cuales fueron representados en términos de la concentración de NO₃⁻ (meq/g) contra tiempo.

Para establecer la influencia del pH en la sorción de nitratos por las arcillas, se realizaron los experimentos cinéticos a valores de pH 6, pH 7 y pH 8, ajustando el pH de las soluciones con HNO₃ o NaOH diluidos, en los casos en que fue necesario.

2.3.1. Cinética de pseudo primer orden

La ecuación cinética de pseudo primer orden o de Lagergren (1898) se emplea para describir el proceso cinético de sorción en sistemas heterogéneos constituidos por un sorbato que se encuentra en la fase líquida y un sorbente constituido por una fase sólida y se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

donde q_e y q_t representan la cantidad del sorbato retenido por unidad de masa del sorbente (meq/g) en condiciones de equilibrio y en cualquier instante de tiempo t, respectivamente. Donde K₁

representa la constante de velocidad de sorción de pseudo primer orden (1/h). Después de la integración y la aplicación de las condiciones de frontera para $t=0-t$ y $q_t=0-q_t$, la ecuación (1) se puede expresar como:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

la representación gráfica de los datos experimentales en función de $\ln(q_e - q_t)$ respecto de t y su corrección mediante regresión lineal permite obtener un valor estimado de q_e y la constante de velocidad de pseudo primer orden K_1 a partir de los valores de la ordenada y la pendiente de la gráfica corregida.

2.3.2. Cinética de pseudo segundo orden

La ecuación cinética de pseudo segundo orden se basa en la capacidad de sorción de la fase sólida en el equilibrio, la cual es independiente de la concentración del adsorbato, pero dependiente del tiempo y puede ser expresada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

donde q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido (meq/g) en el tiempo t (h), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (meq/g) y K_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/meq h). La integración de esta ecuación para condiciones de $t=0-t$ y $q_t=0-q_t$ permite obtener la siguiente expresión lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{q_e} \right) \quad (4)$$

la representación gráfica de t/q_t contra t y la corrección de los datos mediante regresión lineal permite evaluar simultáneamente q_e y la constante de velocidad K_2 (Ho y McKay, 1999; Ho y Wang, 2004; Ho, 2006).

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica del material

La preparación previa de las muestras de arcilla para los experimentos de sorción de nitratos (figura 1) permitió la separación del 30% de minerales densos con textura de arena (figura 2), los cuales no se incluyeron en este trabajo de investigación. La fracción fina recuperada (70%) presenta la particularidad de plegado o "enrollamiento", después del secado, característico de las arcillas como esmectita (figura 3).



Figura 2. Aspecto arenoso de la fracción densa después de la separación por sedimentación y secado.



Figura 3. (a) Detalle del plegamiento de la fracción de arcillas después del tratamiento de secado y (b) muestra pulverizada empleada en los experimentos de sorción de nitratos.

3.1.1. Composición química

La composición química total de la fracción de arcillas (figura 3) se indica en la tabla 1. Destaca la abundancia relativa de SiO_2 con 67.18%, Al_2O_3 con 15.92% y K_2O con 4.29%, el resto de los óxidos que componen la muestra presentan una abundancia inferior al 3%. En los elementos traza se encontraron en mayor proporción Rb, Sr, Ba y Zr con 134 mg/Kg, 100 mg/Kg, 611 mg/Kg y 101 mg/Kg, respectivamente.

Tabla 1. Composición química total de la fracción arcillosa (PPC* pérdidas por calcinación).

| Óxidos mayores | %Peso | Elementos Traza | (mg/Kg) |
|-------------------------|------------|-----------------|---------|
| SiO_2 | 67.18 | Rb | 134 |
| TiO_2 | 0.18 | Sr | 100 |
| Al_2O_3 | 15.92 | Ba | 611 |
| Fe_2O_3 | 2.6 | Y | 33 |
| MnO | 0.06 | Zr | 101 |
| MgO | 0.59 | Nb | 7 |
| CaO | 1.11 | V | 8 |
| Na_2O | 1.54 | Cr | 48 |
| K_2O | 4.29 | Co | 4 |
| P_2O_5 | 1.16 | Ni | 21 |
| PPC* | 5.37 | Cu | 17 |
| Total | 100 | Zn | 78 |
| | | Th | 28 |
| | | Pb | 19 |

3.1.2. Identificación de fases cristalinas

De acuerdo con los análisis de difracción de rayos X se han identificado en la fracción arcillosa minerales como cuarzo (SiO_2) con número de archivo JCPDF 78-1252, plagioclasas como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) con número de archivo JCPDF 9-0466, arcillas como esmectita $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con número de archivo JCPDF 13-0135 e illita $\text{K}_{0.7}\text{Al}_{2.0}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ con número de archivo JCPDF 24-0495 (figura 4). La estimación semicuantitativa de la abundancia relativa de las fases cristalinas empleando la metodología RIR (Hubbard y Snyder, 1988; Hillier, 2000; Hillier, 2003) con el programa Match! (2011) es la siguiente: cuarzo 39.13%, plagioclasas 15.65%, esmectita 36.52% e illita 8.69%, sin considerar las fases amorfas o minoritarias no detectadas por difracción de rayos X.

Para propósitos comparativos, en la figura 5 se muestra el patrón de difracción de rayos X característico de la fracción densa separada por sedimentación, destacando las reflexiones asociadas

a cuarzo y plagioclasas, así como débiles reflexiones asociadas a esmectita.

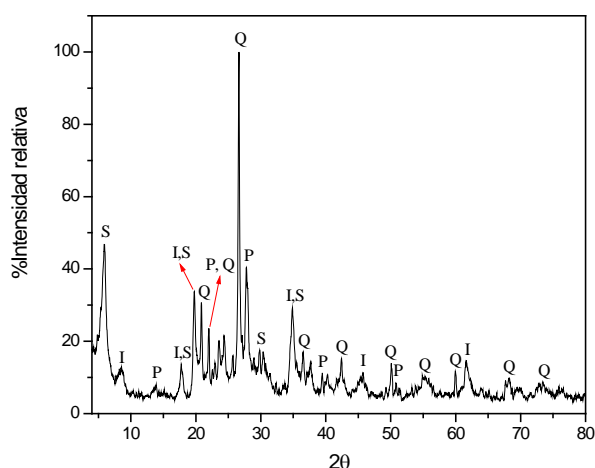


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X característico para la fracción arcillosa. Se indican las principales reflexiones asociadas a esmectita (S), illita (I), cuarzo (Q) y plagioclasa sódica (P).

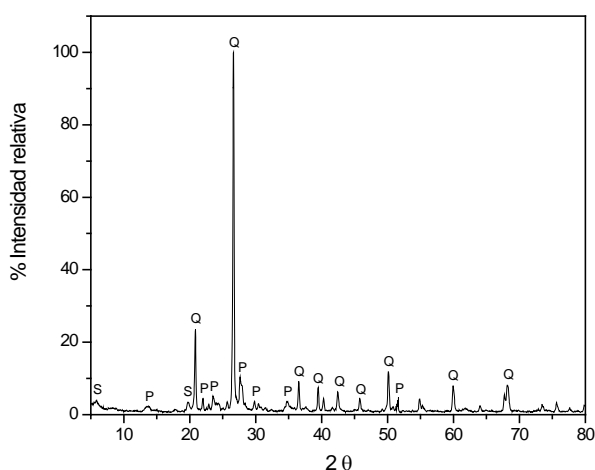


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X característico para la fracción densa. Se indican las principales reflexiones asociadas a esmectita (S), cuarzo (Q) y plagioclasa sódica (P).

3.1.3. Micromorfología y microanálisis

La micromorfología de las arcillas se distingue por presentar un hábito laminar con un plegamiento en el borde a manera de “hojuela de maíz” (figura 6) o bien con bordes similares a flamas, como en las “hojas de arce” (figura 7), las dimensiones de las arcillas se encuentran comprendidas entre 5 y 20 μm de longitud. El hábito observado en las muestras de arcillas corresponde a esmectita interestratificada con illita de acuerdo con lo reportado por Keller *et al.* (1986). Las arcillas se encuentran coexistiendo con minerales como cuarzo, plagioclasas y feldspatos alcalinos aglutinados por una matriz vítrea (figuras 8 y 9) a partir de la cual se desarrolla esmectita-illita (Cruz-Sánchez *et al.*, 2021).

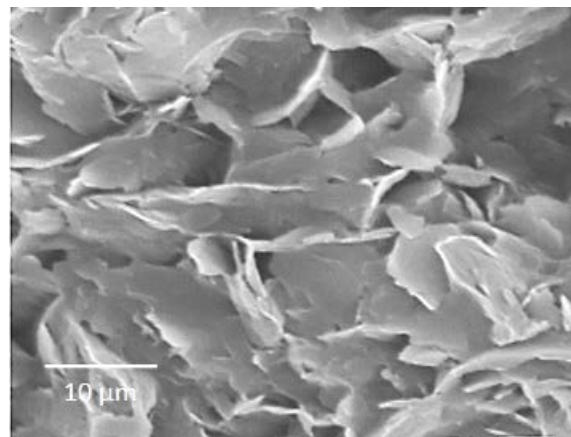


Figura 6: Micromorfología de esmectita interestratificada con illita, destaca el plegamiento en los bordes de las láminas.

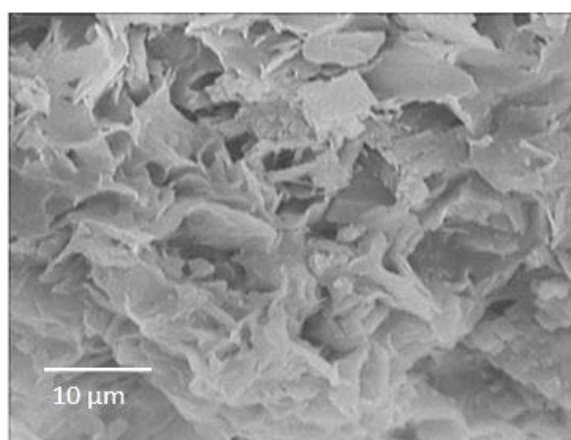


Figura 7: Detalle de la morfología laminar con bordes desarrollados a manera de flamas, característicos de esmectita interestratificada con illita.

La composición química de cristales seleccionados de esmectita interestratificada con illita determinada mediante el análisis de energía dispersiva se indica en la tabla 2. Para el cálculo de la fórmula estructural se consideró el modelo de capas de tetraedros y octaedros que constituyen a esmectita (figura 10) y una celda unitaria anhidra con 11 átomos de oxígeno, asignando Al^{3+} a sitios tetraédricos (Al^{IV}) donde $\text{Si}+\text{Al}=4$, el excedente de Al^{3+} se asignó a sitios octaédricos (Al^{VI}). El hierro se consideró como Fe^{2+} y junto con Ti y Mg se asignó a sitios octaédricos. Na, K y Ca se consideraron como cationes interlaminares (Caillère y Hémin, 1963; Ramseyer y Boles, 1986). La estructura de illita se asumió con la misma organización que esmectita.

La composición química de esmectita se puede representar en el intervalo de composiciones: $\text{K}_{0.24-0.34}\text{Na}_{0.11-0.20}\text{Ca}_{0.05-0.068}(\text{Al}_{1.50-1.62}\text{Fe}_{0.071-0.16}\text{Ti}_{0.001-0.006}\text{Mg}_{0.16-0.29})(\text{Si}_{4-4.02})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, en tanto que illita se representa como: $\text{K}_{0.498}\text{Na}_{0.093}\text{Ca}_{0.021}(\text{Al}_{1.67}\text{Fe}_{0.14}\text{Ti}_{0.006}\text{Mg}_{0.18})(\text{Si}_{3.68}\text{Al}_{0.32})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

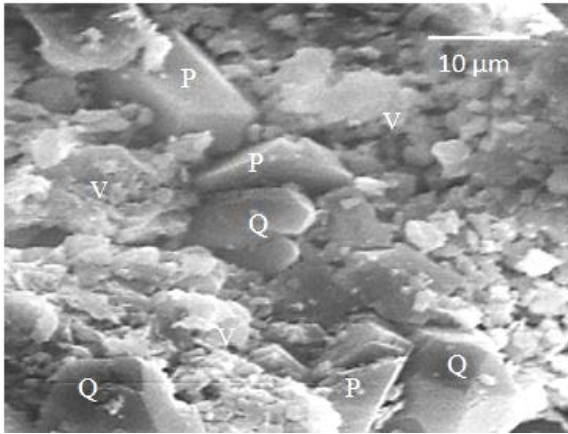


Figura 8: Micrografía indicando la coexistencia de plagioclasas (P) y cristales de cuarzo (Q) inmersos en una matriz de vidrio volcánico alterado (V).

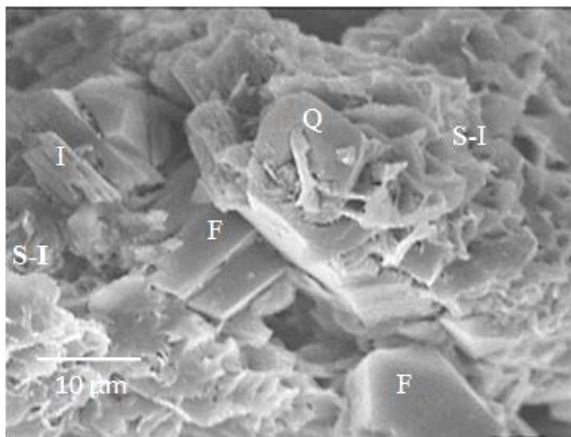


Figura 9: Micrografía donde se destaca un cristal de cuarzo (Q), listones de illita (I), láminas de esmectita interestratificada con illita (S-I) y feldespatos alcalinos (F).

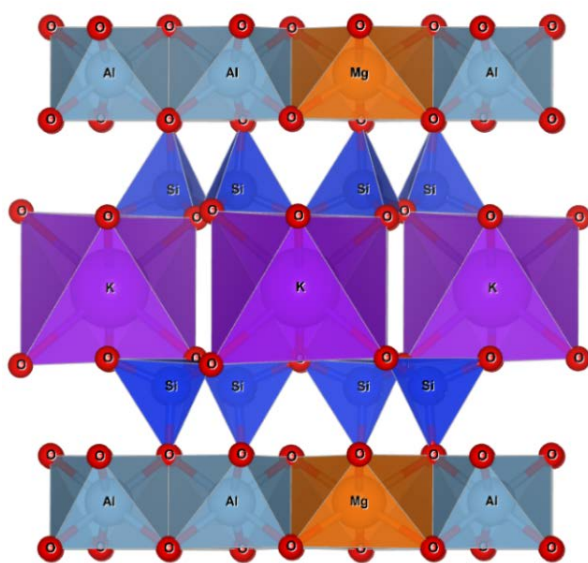


Figura 10: Modelo estructural de capas de tetraedros y octaedros en esmectita (Momma e Izumi, 2011; Grazulis et al., 2009; COD ID 1100102.CIF, S.Ref.)

Tabla 2. Composición química de la celda unitaria de cristales seleccionados de esmectita-illita.

| Óxidos (%Peso) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 59.98 | 66.70 | 66.80 | 67.22 | 67.37 |
| TiO ₂ | 0.13 | 0.11 | 0.03 | --- | 0.14 |
| Al ₂ O ₃ | 27.63 | 22.79 | 22.20 | 21.28 | 23.23 |
| FeO | 2.83 | 2.27 | 3.12 | 2.23 | 1.43 |
| MgO | 1.96 | 1.83 | 2.26 | 3.25 | 2.71 |
| CaO | 0.32 | 0.85 | 1.04 | 1.06 | 0.76 |
| Na ₂ O | 0.78 | 0.96 | 1.48 | 1.68 | 1.19 |
| K ₂ O | 6.37 | 4.49 | 3.07 | 3.28 | 3.17 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Celda Unitaria | | | | | |
| Si | 3.68 | 4.00 | 4.00 | 4.02 | 4.00 |
| Al ^(IV) | 0.32 | -- | --- | -- | -- |
| Suma | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.02 | 4.00 |
| Al ^(VI) | 1.67 | 1.61 | 1.57 | 1.50 | 1.62 |
| Fe | 0.14 | 0.11 | 0.16 | 0.11 | 0.071 |
| Ti | 0.006 | 0.005 | 0.001 | --- | 0.006 |
| Mg | 0.18 | 0.16 | 0.20 | 0.29 | 0.24 |
| Suma | 1.996 | 1.88 | 1.931 | 1.90 | 1.937 |
| Ca | 0.021 | 0.055 | 0.067 | 0.068 | 0.05 |
| Na | 0.093 | 0.11 | 0.17 | 0.20 | 0.14 |
| K | 0.498 | 0.34 | 0.24 | 0.25 | 0.24 |
| Suma | 0.612 | 0.50 | 0.477 | 0.518 | 0.43 |

3.1.4. Área superficial y volumen de poros

La isoterma de adsorción de nitrógeno para la fracción arcillosa con esmectita-illita se clasifica como isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos (figura 11), con un ciclo de histéresis bastante estrecho tipo H4 típico de poros desarrollados entre láminas a manera de rendijas (Sing et al., 1985), la cobertura de microporos, si están presentes, se realiza a valores de presión relativamente bajos.

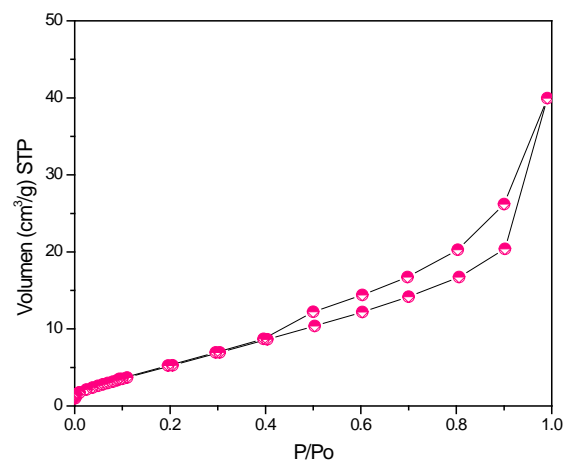


Figura 11. Isooterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para la fracción arcillosa.

La estimación del área superficial mediante la ecuación de BET es de 25.55 m²/g, con un volumen total de poros, mesoporos y microporos indicados en la tabla 3, observándose un dominio de mesoporos.

Tabla 3. Características texturales de esmectita-illita (adsorción de N₂ a 77 K).

| Parámetro | Valor |
|--------------------------------------|---------------------------|
| Área superficial | 25.55 m ² /g |
| Volumen total de Poros (P/Po 0.9915) | 0.0618 cm ³ /g |
| Volumen de mesoporos | 0.0574 cm ³ /g |
| Volumen de microporos | 0.0044 cm ³ /g |

3.1.5. Punto de carga cero

El punto de carga cero definido para esmectita-illita en el volumen de la muestra se presenta a pH 7 (figura 12), tanto con la solución de KCl 0.001 M como con KCl 0.1 M, indicando que debajo de pH 7 el sistema puede adsorber cationes de manera preferencial y por encima de pH 7 puede adsorber aniones de manera selectiva, aclarando que de manera general, minerales como cuarzo, plagioclasas y el vidrio, por sus propiedades fisicoquímicas, contribuyen de manera limitada a los procesos de sorción, definiéndose esta propiedad específicamente en esmectita-illita.

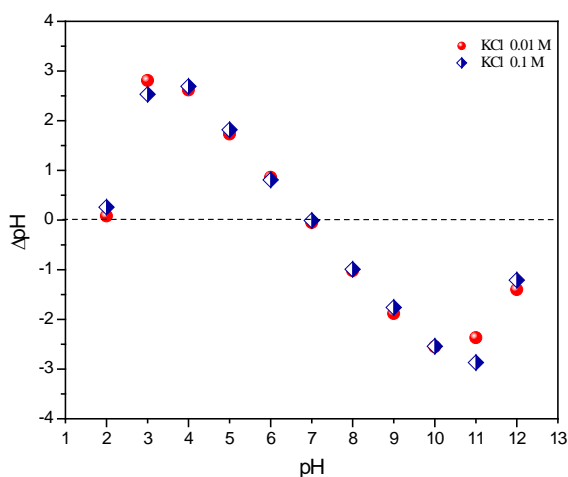


Figura 12: Determinación del punto de carga cero empleando soluciones de KCl 0.01 M y 0.1 M.

3.1.6. Carga eléctrica y concentración de sitios ácidos y básicos

La fracción de arcillas presentó valores de pH en agua 7.07 y en KCl 1 N de 6.74, con una carga neta de -0.33, con la posibilidad de absorber cationes de manera preferencial. Por otra parte, la concentración de sitios básicos (OH⁻) es de 0.2140 mmol/g y la de sitios ácidos (H⁺) es de 0.1832 mmol/g, existiendo un predominio de sitios básicos en la superficie de las partículas de arcilla. A partir de estos datos es posible calcular la densidad de carga superficial σ (C/m²) considerando la constante de Faraday y el valor del área superficial de la muestra (Eren y Afsin, 2008). Siendo para los sitios ácidos $\sigma_H = 0.6918$ C/m² y para los sitios básicos $\sigma_{OH} = 0.8081$ C/m², con una carga neta superficial negativa.

Los sitios de carga negativa por lo general se atribuyen a las sustituciones isomórficas en las arcillas, por ejemplo de Al³⁺ en

los sitios tetraédricos reemplazando a Si⁴⁺ y de Mg²⁺ o Fe²⁺ en los sitios octaédricos sustituyendo a Al³⁺ (Meunier, 2005). En tanto que los sitios de carga positiva se asignan a defectos estructurales, vacancias, disolución y a hidrógeno terminal en las capas octaédricas desarrollando grupos AlOH₂⁺ a valores inferiores a pH 10 (Hedström et al., 2016), de esta manera destaca la naturaleza anfotérica de las arcillas, similar a la de algunos óxidos metálicos (Preocanin y Kallay, 1998) y que es dependiente del pH.

3.1.7. Capacidad total de intercambio

La capacidad total de intercambio catiónico se indica en la tabla 4, siendo Ca 0.2033 meq/g, Na 0.0963 meq/g, K 0.0561 meq/g y Mg 0.0544 meq/g, los principales iones intercambiables en las arcillas (cuarzo, plagioclasas y vidrio no contribuyen de manera significativa).

Tabla 4. Capacidad total de intercambio catiónico (meq/g).

| Catión | CIC (meq/g) |
|--------------|---------------|
| Na | 0.0963 |
| K | 0.0561 |
| Mg | 0.0544 |
| Ca | 0.2033 |
| Si | 0.0387 |
| Al | 0.0044 |
| Fe | 0.0004 |
| Total | 0.4536 |

3.2. Cinética de sorción de nitratos

La evolución de la sorción de NO₃⁻ en el sistema conformado por esmectita-illita (coexistiendo con cuarzo, feldspatos, plagioclasas y el vidrio volcánico) a temperatura ambiente, depende del pH, de la concentración inicial de las soluciones de nitratos y del tiempo de reacción, como se aprecia en las curvas cinéticas de las figuras 13, 14 y 15.

A pH 6 la mayor sorción de nitratos se logra con la solución de 200 mg/L, con 0.0532 meq/g (3.2989 mg/g), disminuyendo la cantidad de nitratos retenidos conforme disminuye la concentración de las soluciones iniciales desde 100 mg/L (0.0074 meq/g), 50 mg/L (0.0049 meq/g) y 25 mg/L (0.0019 meq/g). En las primeras horas de reacción (1-10 h), se aprecia un incremento gradual de la sorción de NO₃⁻, posteriormente las curvas se comportan de manera asintótica (figura 13), indicando que se han cubierto los sitios disponibles para la sorción bajo las condiciones de reacción.

En los experimentos a pH 7, la sorción de nitratos presenta un incremento gradual significativo durante las primeras 5 horas, posteriormente se observa un comportamiento asintótico (figura 14). La mayor sorción de nitratos se aprecia con la solución de 200 mg/L siendo de 0.0903 meq/g (5.5995 mg/g), seguida de la solución con 100 mg/L (0.0268 meq/g) y en menores proporciones con las soluciones de 50 mg/L (0.0066 meq/g) y 25 mg/L (0.0035 meq/L).

Cuando se utilizan las soluciones a pH 8, se observa una mayor diferenciación de las curvas cinéticas de sorción respecto de las curvas a pH 6 y 7 (figura 15). La sorción de nitratos se incrementa gradualmente en las primeras horas de reacción, para posteriormente adoptar un comportamiento asintótico. La mayor sorción de NO₃⁻ se obtuvo con la solución de 200 mg/L, siendo de 0.0190 meq/g (1.1782 mg/g), disminuyendo la sorción en las

soluciones con 100 mg/L (0.0135 meq/g), 50 mg/L (0.0062 meq/g) y 25 mg/L (0.0019 meq/g).

La sorción de NO_3^- para las soluciones de 25 mg/L y 50 mg/L en los diferentes valores de pH experimentales no presentan diferencias significativas. Sin embargo, para las soluciones de mayor concentración, se aprecia una sorción más eficiente a pH 7. Tomando como referencia las soluciones de nitratos con 200 mg/L, la sorción disminuye de acuerdo con la serie $\text{pH } 7 > \text{pH } 6 > \text{pH } 8$, observándose la menor sorción a pH 8, lo cual puede ser ocasionado por la competencia entre los iones OH^- y NO_3^- bajo el ajuste del pH de las soluciones con NaOH.

La sorción de NO_3^- en las condiciones experimentales es comparable con los resultados reportados por Battas *et al.* (2019) para arcillas no modificadas (exceptuando el proceso de purificación), capacidad que podría incrementarse bajo modificación o tratamientos adicionales (Lazaratou *et al.*, 2020), no obstante, en este punto se debe valorar no solo la capacidad de retención, sino la posible aplicación, particularmente en la mitigación de la perturbación de acuíferos (Cruz-Sánchez *et al.* 2020) o contaminación de aguas de consumo, donde se debe evitar la incorporación de sustancias que puedan resultar nocivas a la salud.

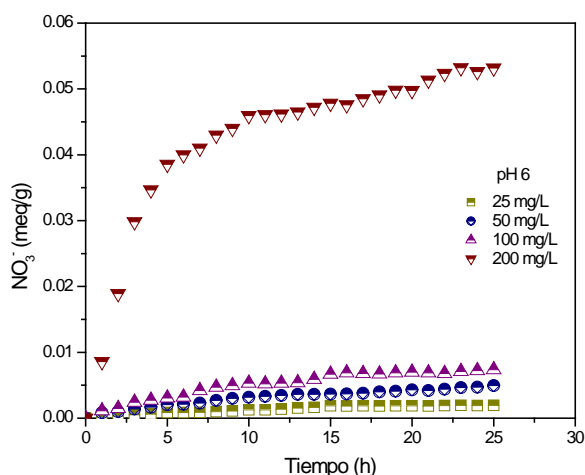


Figura 13. Sorción de NO_3^- a pH 6 en esmectita-illita respecto del tiempo.

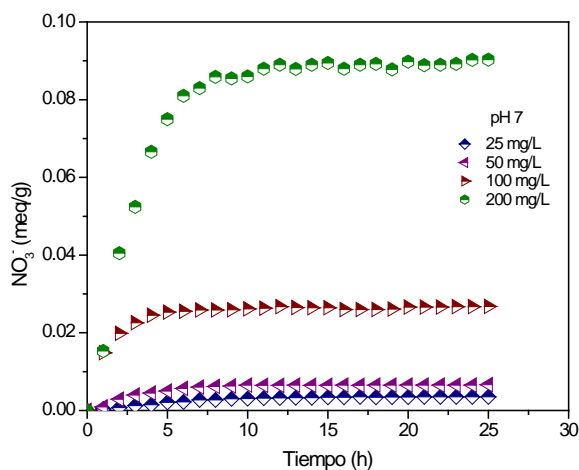


Figura 14. Sorción de NO_3^- a pH 7 en esmectita-illita respecto del tiempo.

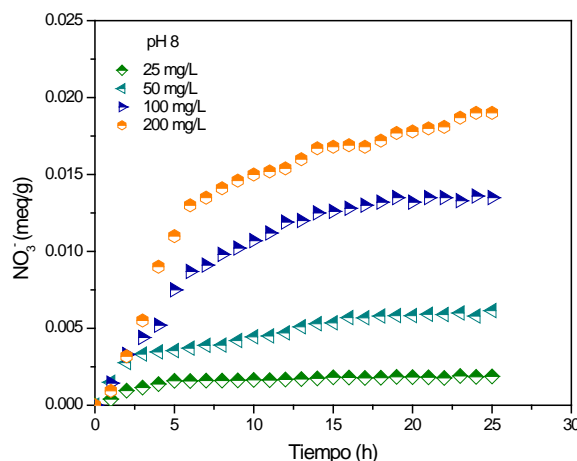


Figura 15. Sorción de NO_3^- a pH 8 en esmectita-illita respecto del tiempo.

3.2.1. Cinética de pseudo primer orden

La aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden a los datos experimentales de sorción de nitratos en las diferentes condiciones de concentración y pH permitió evaluar la constante de velocidad de pseudo primer orden K_1 y estimar la concentración de nitratos sorbida en el equilibrio q_e (tabla 5). En este caso no se aprecia una tendencia en los valores de K_1 que sean dependientes de la concentración de las soluciones de NO_3^- , aunque se observa que los valores de K_1 son relativamente mayores a pH 7. En cuanto a los valores de q_e experimental y calculado no se presenta una buena correlación (salvo excepciones).

Tabla 5. Parámetros cinéticos evaluados para la sorción de NO_3^- de acuerdo con el modelo de pseudo primer orden.

| NO_3^- (mg/L) | K_1 (h^{-1}) | q_e (meq/g) experimental | q_e (meq/g) calculada | r |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------|
| pH 6 | | | | |
| 25 | 0.22496 | 0.0019 | 0.0034 | -0.9162 |
| 50 | 0.11031 | 0.0049 | 0.0053 | -0.9608 |
| 100 | 0.15815 | 0.0074 | 0.0095 | -0.9519 |
| 200 | 0.19246 | 0.0532 | 0.0579 | -0.8450 |
| pH 7 | | | | |
| 25 | 0.24698 | 0.0035 | 0.0048 | -0.9885 |
| 50 | 0.43271 | 0.0066 | 0.0090 | -0.9899 |
| 100 | 0.23358 | 0.0268 | 0.0052 | -0.8369 |
| 200 | 0.25445 | 0.0903 | 0.0481 | -0.9236 |
| pH 8 | | | | |
| 25 | 0.13366 | 0.0019 | 0.0010 | -0.9493 |
| 50 | 0.14293 | 0.0062 | 0.0060 | -0.9606 |
| 100 | 0.19709 | 0.0135 | 0.0164 | -0.9929 |
| 200 | 0.14412 | 0.0190 | 0.0184 | -0.9767 |

La representación de los datos experimentales ajustados al modelo cinético de pseudo primer orden se muestra en las figuras 16, 17 y 18. Las gráficas correspondientes a pH 6 (figura 16) y pH 7 (figura 17) presentan un comportamiento lineal únicamente en las primeras horas del proceso de sorción (1-10 h), sin embargo, después de ello, los datos se desvían de manera considerable, lo cual se puede correlacionar con las curvas de sorción de las figuras 13 y 14; únicamente cuando se

incrementa de manera gradual la sorción de nitratos, el modelo de pseudo primer orden corresponde con los datos experimentales, sin embargo una vez que los datos se comportan de manera asintótica, el modelo no se ajusta a los datos. Cuando se compara la curva de sorción de nitratos a pH 8 (figura 15) con los datos ajustados a este modelo (figura 18) se aprecia una mejor correlación, validando lo comentado previamente.

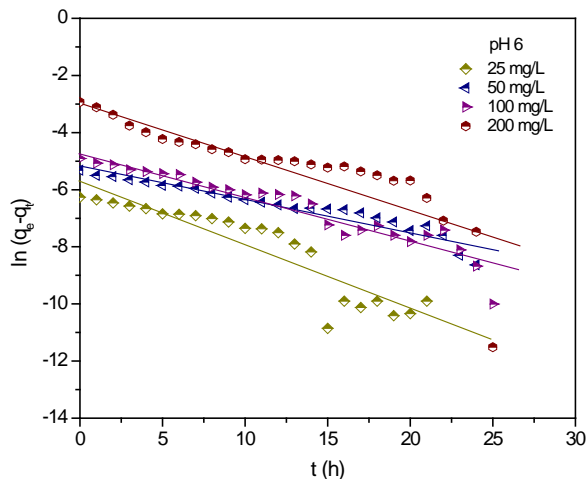


Figura 16. Datos experimentales de la sorción de NO₃ a pH 6 ajustados al modelo cinético de pseudo primer orden.

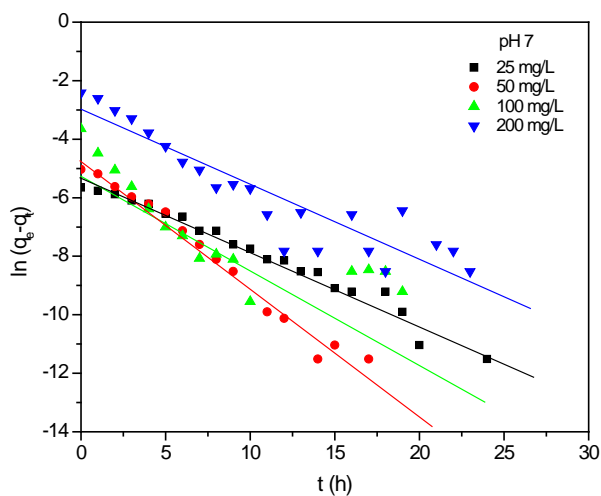


Figura 17. Datos experimentales de la sorción de NO₃ a pH 7 ajustados al modelo cinético de pseudo primer orden.

3.2.2. Cinética de pseudo segundo orden

Los parámetros evaluados aplicando el modelo cinético de pseudo segundo orden a los datos experimentales de sorción de nitratos en las diferentes condiciones experimentales se indican en la tabla 6. Las constantes de velocidad de pseudo segundo orden K_2 tienden a ser mayores a menores concentraciones, por otra parte, los valores estimados de la cantidad sorbida de nitratos q_e tienden a ser mayores que los valores experimentales, pero se aprecia una mejor correlación respecto de la cinética de pseudo primer orden, condición que puede observarse también en los coeficientes de correlación calculados.

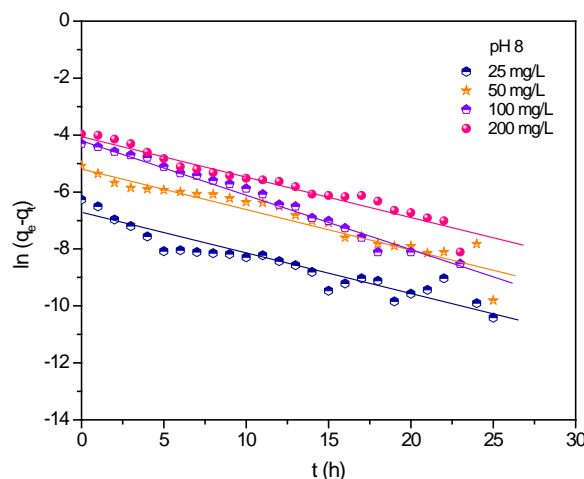


Figura 18. Datos experimentales de la sorción de NO₃ a pH 8 ajustados al modelo cinético de pseudo primer orden.

La representación gráfica de los datos experimentales respecto del modelo cinético de pseudo segundo orden para las diferentes condiciones de sorción se muestran en las figuras 19, 20 y 21. En lo general se aprecia una mayor bondad del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético, con ligeras dispersiones en las primeras horas de la sorción (1-2 h), particularmente en las soluciones más diluidas (25 mg/L y 50 mg/L) a valores de pH 7 y pH 8. Además, es destacable que a pesar de la dispersión de los datos experimentales, debido posiblemente a heterogeneidades de las muestras y errores analíticos, el modelo de pseudo segundo orden se aplica a todo el intervalo de tiempo en las curvas cinéticas de sorción de nitratos.

Tabla 6. Parámetros calculados para la sorción de NO₃⁻ de acuerdo con el modelo cinético de pseudo segundo orden.

| NO ₃ (mg/L) | K ₂ (g/meq h) | q _e (meq/g) experimental | q _e (meq/g) calculada | r |
|---------------------------|-----------------------------|---|--|--------|
| pH 6 | | | | |
| 25 | 13.7754 | 0.0019 | 0.0037 | 0.9634 |
| 50 | 12.9221 | 0.0049 | 0.0067 | 0.9828 |
| 100 | 8.4430 | 0.0074 | 0.0107 | 0.9841 |
| 200 | 4.4009 | 0.0532 | 0.0606 | 0.9958 |
| pH 7 | | | | |
| 25 | 26.1545 | 0.0035 | 0.0049 | 0.9729 |
| 50 | 48.7688 | 0.0066 | 0.0075 | 0.9877 |
| 100 | 70.3928 | 0.0268 | 0.0272 | 0.9997 |
| 200 | 4.50910 | 0.0903 | 0.1000 | 0.9931 |
| pH 8 | | | | |
| 25 | 218.6847 | 0.0019 | 0.0020 | 0.9974 |
| 50 | 27.6170 | 0.0062 | 0.0072 | 0.9913 |
| 100 | 5.9431 | 0.0135 | 0.0192 | 0.9842 |
| 200 | 2.5197 | 0.0190 | 0.0304 | 0.8529 |

Desde la perspectiva de la comparación entre los modelos cinéticos empleados para explicar los datos experimentales, se establece que en este caso, el modelo cinético de pseudo segundo orden presenta matemáticamente un mejor ajuste a la totalidad de los datos en su representación lineal, sin embargo, esto no implica que se justifique el mecanismo de sorción de nitratos en el sistema bajo estudio, toda vez que se asume como un proceso cooperativo en la totalidad del sistema conformado

por las arcillas y los minerales pirogénicos, donde la sorción procede mediante la cobertura de los sitios de sorción compatibles con los nitratos, ya sea mediante atracción electrostática, enlace por puente de hidrógeno o intercambio iónico (Liu *et al.*, 2022).

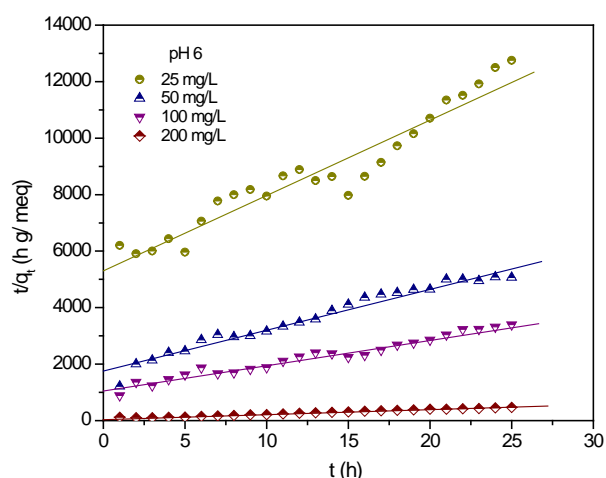


Figura 19. Datos experimentales de la sorción de NO_3^- a pH 6 ajustados al modelo cinético de pseudo segundo orden.

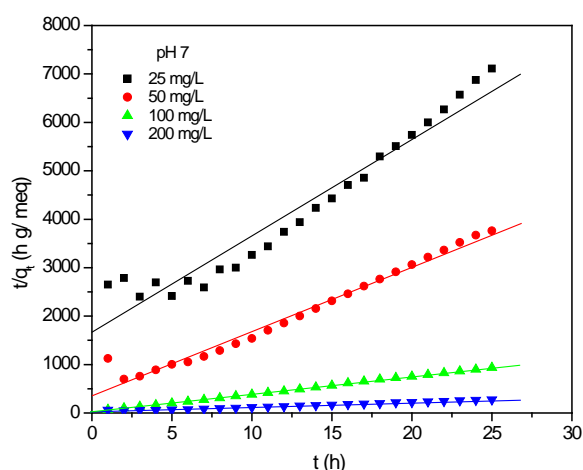


Figura 20. Datos experimentales de la sorción de NO_3^- a pH 7 ajustados al modelo cinético de pseudo segundo orden.

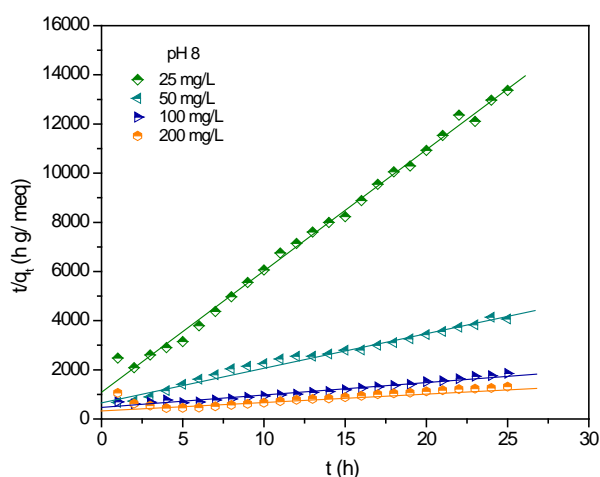


Figura 21. Datos experimentales de la sorción de NO_3^- a pH 8 ajustados al modelo cinético de pseudo segundo orden.

4. Conclusiones

La evaluación cinética de la sorción de NO_3^- en un sistema conformado por esmectita-illita y minerales pirogénicos como cuarzo, plagioclasas y vidrio volcánico empleando soluciones de concentraciones de 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L y 200 mg/L a valores de pH 6, 7 y 8 con tiempos de reacción entre 1 y 25 h, ha permitido observar que es factible retener en la fase sólida hasta 0.0903 meq/g de NO_3^- (aproximadamente 5.6 mg/g) en las condiciones óptimas (pH 7 y concentración de nitratos de 200 mg/L), siendo la sorción un proceso cooperativo entre las distintas fases que constituyen el sistema bajo estudio, donde sin lugar a duda, las arcillas como esmectita-illita juegan el principal rol.

La aplicación de los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden permitió identificar el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales en su forma lineal, resultando más adecuado el modelo cinético de pseudo segundo orden debido a que permite su aplicación a la totalidad de los datos en el intervalo de tiempo analizado y presenta una mejor correlación.

Es importante mencionar que los parámetros cinéticos evaluados en el presente trabajo de investigación se pueden optimizar mediante el uso de métodos de regresión no lineal (Bujdák, 2020; Revellame *et al.*, 2020) para identificar de manera precisa el modelo cinético más apropiado a la sorción de nitratos en este sistema, investigación que se podrá desarrollar en el futuro próximo.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a Adriana Piña Yaspik y a la Q. Verónica García Hernández por su apoyo en la realización de los análisis químicos.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Ahrouch, M., Gatica, J. M., Draoui, K., Bellido-Milla, D., & Vidal, H. (2022). Clay honeycomb monoliths for the simultaneous retention of lead and cadmium in water. *Environ. Technol. Innov.*, 27, 102765, 1-19.
- Alshameri, A., He, H., Zhu, J., Xi, Y., Zhu, R., Ma, L., & Tao, Q. (2018). Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics, and adsorption isotherms. *Appl. Clay Sci.*, 159, 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.007>
- Battas, A., Gaidoumi, A. E., Ksakas, A., & Kherbeche, A. (2019). Adsorption study for the removal of nitrate from water using local clay. *The Scientific World Journal*, 2019, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2019/9529618>
- Bujdák, J. (2020). Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism. *Appl. Clay Sci.*, 191, 105630, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105630>
- Caillère, S. & Hénin, S. (1963). *Minéralogie des Argiles*, Masson et Cie. Editeurs, Belgique.
- Cruz-Sánchez, M., Ávila-Ortíz, A., Mora-Monzalvo, V., Girón-García, P., & Salcedo-Luna, M. C. (2020). Hidroquímica e índice de calidad del Acuífero del Valle de Tulancingo, Hidalgo, México. *Revista Tediq.* 6(6), 147-156.
- Cruz-Sánchez, M., Becerril-Enciso, C., Girón-García, P., & Salcedo-Luna, M. C. (2021). Identificación de esmectita-illita en rocas volcánicas del municipio de Epazoyucan, Hidalgo. *Revista Tediq.* 7(7), 368-379.
- Dähn, R., Baeyens, B., & Fernandes, M. M. (2021). Zn uptake by illite and argillaceous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 312, 180-193.
- Duc, M., Gaboriaud, F., & Thomas, F. (2005). Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review. *J. Colloid Interface Sci.*, 289(1), 139-147.

- Eren, E., & Afsin, B. (2008). An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *J. Hazard. Mater.*, 151(2-3), 682-691.
- El Ouardi, M., Qourzal, S., Alahiane, S., Assabbane, A., & Douch, J. (2015). Effective removal of nitrates ions from aqueous solution using new clay as potential low-cost adsorbent. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, 5(04), 178-190. <http://dx.doi.org/10.4236/jecas.2015.54015>
- Ewis, D., Ba-Abbad, M. M., Benamor, A., & El-Naas, M. H. (2022). Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. *Appl. Clay Sci.*, 229, 106686, 1-31. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686>
- Fan, T., Wang, M., Wang, X., Chen, Y., Wang, S., Zhan, H., Chen, X., Lu, A., & Zha, S. (2021). Experimental study of the adsorption of nitrogen and phosphorus by natural clay minerals. *Adsorp. Sci. Technol.*, 2021, 1-14. <https://doi.org/10.1155/2021/4158151>
- Ferreira, J. G., Andersen, J. H., Borja, A., Bricker, S. B., Camp, J., Da Silva, M. C., Garcés, E., Heiskanen, A.S., Humborg, Ch, Ignatiades, L., Lancelot, Ch., Menesguen, A., Tett, P., Hoepffner, N., & Claussen, U. (2011). Overview of eutrophication indicators to assess environmental status within the European Marine Strategy Framework Directive. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 93(2), 117-131.
- Hedström, M., Hansen, E. E., & Nilsson, U. (2016). Montmorillonite phase behavior. Relevance for buffer erosion in dilute groundwater. *Clay Technology AB*.
- Hillier, S. (2000). Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Miner.*, 35(1), 291-302.
- Hillier, S. (2003). Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). *Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Public.*, 34, 213-251.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*, B136, 681-689.
- Ho, Y.S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem.*, 34 (5), 451-465.
- Ho, Y.S., & Wang, C.C. (2004). Pseudo-isotherms for sorption of cadmium ion onto tree fern. *Process. Biochem.*, 39(6), 759-763.
- Hubbard, C. R., & Snyder, R. L. (1988). RIR-measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffr.*, 3(2), 74-77.
- Hussain, S. T., & Ali, S. A. K. (2021). Removal of heavy metal by ion exchange using bentonite clay. *J. Ecol. Eng.*, 22(1), 104-111. <https://doi.org/10.12911/22998993/128865>
- Ibigbami, T. B., Adeola, A. O., Olawade, D. B., Ore, O. T., Isaac, B. O., & Sunkanmi, A. A. (2022). Pristine and activated bentonite for toxic metal removal from wastewater. *Water Pract. Technol.*, 17(3), 784-797. <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.018>
- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & Ayucitra, A. (2015). Clay materials for environmental remediation. Springer, Germany.
- Keller, W. D., Reynolds, R. C., & Inoue, A. (1986). Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy. *Clays Clay Miner.*, 34, 187-197.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., & Anderson, H. (2000). Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environ. Health Perspect.*, 108(7), 675-678.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D., & Petrović, R. (2007). Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Appl. Clay Sci.*, 37(1-2), 47-57.
- Lazaratou, C. V., Vayenas, D. V., & Papoulis, D. (2020). The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. *Appl. Clay Sci.*, 185, 105377, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105377>
- Licón-Trillo, L. P., Lee-Rodríguez, V., & Lerma-Molina, J.N. (2001). Manual de análisis de suelo-agua-planta: diagnóstico, interpretación y recomendaciones. Universidad Autónoma de Chiapas, México.
- Liu, Y., Zhang, X., & Wang, J. (2022). A critical review of various adsorbents for selective removal of nitrate from water: Structure, performance, and mechanism. *Chemosphere*, 291, 132728, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132728>
- Lowell, S., & Shields, J. E. (1991). Powder surface area and porosity, 3rd Edition, Chapman-Hall, Great Britain.
- Lu, C., & Tian, H. (2017). Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth Syst. Sci. Data*, 9(1), 181-192.
- Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., Yokochi, A. T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P. & Le Bail, A. (2009). Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 42, 726-729. doi: 10.1107/S0021889809016690
- Majumdar, D. (2003). The blue baby syndrome: nitrate poisoning in humans. *Resonance*, 8(10), 20-30.
- MATCH!® . (2011). Phase identification from powder diffraction. *Crystal Impact V1.11j*
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Springer, Germany.
- Milonjić, S. K., Ruvarac, A. L., & Šušić, M. V. (1975). The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochim. Acta*, 11(3), 261-266.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.*, 44(6), 1272-1276.
- Musie, W., & Gonfa, G. (2022). Adsorption of sodium from saline water with natural and acid activated Ethiopian bentonite. *Results in Engineering*, 14, 100440, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100440>
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, FAO. (2006). Fertilizer use by crop—FAO fertilizer and plant nutrition bulletin 17.
- Palomino, F. (1997). Nueva técnica colorimétrica para la determinación de nitratos en el plasma. *Rev. Fac. Med. Univ. Nac. Colomb.*, 45(2), 63-69.
- Preocanin, T., & Kallay, N. (1998). Application of mass titration to determination of surface charge of metal oxides. *Croat. Chem. Acta*, 71(4), 1117-1125.
- Ramseyer, K., & Boles, J. R. (1986). Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin Basin, California. *Clays Clay Miner.*, 34(2), 115-124.
- Rathore, P., & Verma, R. (2021). Sorption capacity of toxic heavy metal Cr (VI) ion on bentonite clay from aqueous solution by kinetic and thermodynamic studies. *Orient. J. Chem.*, 37(5), 1096-1101.
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, M. E. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Eng. Technol.*, 1, 100032, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Sing, K. S. W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquéro, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure & Appl. Chem.*, 57(4), 603-619.
- Smith, V. H., & Schindler, D. W. (2009). Eutrophication science: where do we go from here? *Trends Ecol. Evol.*, 24(4), 201-207.
- Washington State Department of Health. (2022). Fact sheet: nitrate in drinking water. Available at: <https://doh.wa.gov/sites/default/files/legacy/Documents/Pubs//331-214.pdf>
- WHO, World Health Organization. (2011). Guidelines for drinking-water quality. 4th Ed. WHO Press, p. 307-442.
- Williams, A. E., Lund, L. J., Johnson, J. A., & Kabala, Z. J. (1998). Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. *Environ. Sci. Technol.*, 32(1), 32-39.
- Zamparas, M., Kyriakopoulos, G. L., Drosos, M., & Kapsalis, V. C. (2021). Phosphate and ammonium removal from wastewaters using natural-based innovative bentonites impacting on resource recovery and circular economy. *Molecules*, 26(21), 6684, 1-16. <https://doi.org/10.3390/molecules26216684>