

## ARTICULO DE INVESTIGACIÓN

**REMOCIÓN DE CARBARIL DEL AGUA MEDIANTE UN HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR MODIFICADO CON UN TENSOACTIVO DE ORIGEN NATURAL****CARBARYL REMOVAL FROM WATER USING A LAYERED DOUBLE HYDROXIDE MODIFIED WITH A NATURAL SURFACTANT****TRABAJADO PRESENTADO 17<sup>th</sup> International Scientific Congress CNIC 2025  
VIII INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENT**

Mariana Acosta-Lopez <sup>a,\*</sup> (0009-0007-8657-0205)  
Robert Hausler<sup>a</sup> (0000-0002-2534-6070)  
Étienne Bérubé<sup>a</sup> (0009-0004-5949-1315)

<sup>a</sup> Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement, École de Technologie Supérieure, 1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, H3C1K3, Québec, Canada.

<sup>a,\*</sup> cc-mariana.acosta-lopez@etsmtl.ca

Recibido: 18 de julio de 2025;

Aceptado: 12 de octubre de 2025;

**RESUMEN**

Carbaril es un insecticida ampliamente utilizado en la agricultura mundial. Su acumulación en el ambiente representa serios riesgos tanto para la salud humana como para los ecosistemas, afectando particularmente a polinizadores esenciales como las abejas. En este trabajo, se sintetizó un hidróxido doble laminar (HDL) modificado con un tensioactivo natural mediante el método de coprecipitación, y se evaluó su desempeño en la adsorción de carbaril del agua. El material, denominado CaAl-PS-HDL, contiene calcio y aluminio en sus capas principales, así como palmitato de sodio (PS) intercalado en el espacio interlaminal. Esta combinación de cationes y PS minimiza los riesgos de toxicidad asociados con el adsorbente. El objetivo del trabajo fue caracterizar el material mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Así como, evaluar la capacidad del material para adsorber el carbaril y los efectos del tiempo de contacto, la concentración inicial del plaguicida, la dosis del adsorbente, el pH y la temperatura en el proceso de adsorción. Se observó un aumento significativo del espaciamiento basal del HDL tras la modificación con PS. La capacidad de adsorción de CaAl-PS-HDL fue significativamente mayor que la del HDL inorgánico, involucrando interacciones hidrofóbicas y polares entre el contaminante y el adsorbente. La comparación con otros adsorbentes de tipo arcilloso y mineral indica que CaAl-PS-HDL es adecuado para su potencial aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas por pesticidas.

**Palabras claves:** adsorción; carbaril; hidróxidos dobles laminares; tensioactivo natural; tratamiento de agua.

**ABSTRACT**

Carbaril is a widely used insecticide in the agricultural industry worldwide. Accumulation of this compound in the environment poses serious risks to both human health and ecosystems, particularly by impacting essential pollinators such as bees. The adsorption of carbaryl onto layered double hydroxides (LDH) has not been previously studied. In this work, a surfactant-modified LDH was synthesized via the coprecipitation method and evaluated as an adsorbent for carbaryl removal from water. The material, denoted as CaAl-PS-LDH, contains Ca and Al in the main layers, with sodium palmitate (PS) as the interlayer anion. This combination of cations and a natural, food-grade surfactant minimizes toxicity risks associated with the adsorbent. The aim of this work was to characterize the material using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). As well as to evaluate its adsorption capacity for carbaryl and the effects of contact time, initial pesticide concentration, adsorbent dose, pH, and temperature on the adsorption process. A significant increase in the LDH basal spacing was observed after modification with PS. The adsorption capacity of CaAl-PS-LDH was significantly higher than that of the unmodified inorganic LDH, involving both hydrophobic and polar interactions between the contaminant and the adsorbent. Comparison with other clay- and mineral-type adsorbents indicates that CaAl-PS-LDH is suitable for potential application in the treatment of pesticide-contaminated water.

**Keywords:** adsorption; carbaryl; layered double hydroxides; natural surfactant; water treatment.

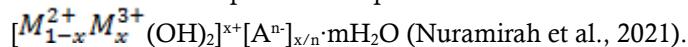


## INTRODUCCIÓN

Los pesticidas se utilizan de manera excesiva para mejorar los rendimientos de la producción agrícola a nivel mundial. Sin embargo, estas sustancias frecuentemente se dispersan en el ambiente mediante diferentes mecanismos, como la filtración, la volatilización, la evaporación y la escorrentía, contaminando así, el agua, el suelo y el aire. La acumulación de pesticidas en los ecosistemas produce numerosos efectos negativos tanto en el ambiente como en la salud humana; la exposición prolongada a residuos de pesticidas en el agua potable es causante de afectaciones tanto agudas como crónicas a la salud. Debido a su toxicidad, estabilidad, persistencia y potencial de bioacumulación, estos compuestos se consideran contaminantes emergentes (Gravand & Aghileh, 2024 ; Poudel et al., 2020).

Entre estos contaminantes, el carbaril destaca por su uso extensivo y por su persistencia en el medio ambiente. El carbaril es un carbamato, insecticida de amplio espectro, que se acumula y se detecta con frecuencia en aguas superficiales y subterráneas, alrededor del mundo. Su persistencia en los ecosistemas acuáticos representa serios riesgos tanto para el ambiente como para la salud humana. La toxicidad del carbaril afecta a organismos no objetivo, incluidos polinizadores esenciales como las abejas, provocando un aumento en la mortalidad y cambios en su comportamiento. Estos impactos pueden alterar los servicios de polinización, que son fundamentales para la productividad agrícola y para la estabilidad de los ecosistemas naturales, lo que agrava los desafíos relacionados con la seguridad alimentaria mundial (Pérez et al., 2012; USEPA, 2025).

En este contexto, los hidróxidos dobles laminares (HDL) poseen numerosas propiedades que los hacen útiles para aplicaciones ambientales, particularmente como adsorbentes en el tratamiento de agua. Los HDL representan una clase versátil de materiales naturales y sintéticos, comúnmente conocidos como arcillas aniónicas, hidrotalcitas o compuestos de tipo hidrotalcita. Estos materiales son representados mediante la fórmula general:



Los HDL tienen una estructura laminar particular compuesta por capas que contienen dos tipos de cationes metálicos. La carga positiva resultante de estas capas es neutralizada por aniones situados en los espacios interlaminares. Su estructura única, le confiere a los HDL varias propiedades como adsorbentes, tales como baja toxicidad, una alta área superficial específica, una capacidad de intercambio aniónico y una estructura modulable. Además, estos materiales son relativamente fáciles y económicos de sintetizar, con propiedades que pueden modificarse al variar ya sea los cationes metálicos, los aniones interlaminares o las condiciones de síntesis (Johnston et al., 2021).

Sin embargo, la capacidad de los HDL para adsorber compuestos no iónicos e hidrofóbicos como los contaminantes orgánicos, suele ser baja. A pesar de ello, los HDL pueden modificarse para incrementar su capacidad de retención de compuestos orgánicos, neutros y con poca solubilidad en agua, como el carbaril, mediante la incorporación de aniones orgánicos como los tensioactivos. Esta modificación altera tanto la estructura como las propiedades de los HDL, cambiando sus propiedades de hidrofílicas a hidrofóbicas (Hashim et al., 2016).

No obstante, las investigaciones sobre la adsorción de compuestos orgánicos mediante HDL modificados con tensioactivos se ha centrado predominantemente en el uso de tensioactivos sintéticos como aniones interlaminares (Cornejo et al., 2008). Estos tensioactivos sintéticos son ampliamente preferidos por su accesibilidad y buen rendimiento; sin embargo, suelen ser producidos mediante procesos químicos que dependen de recursos no renovables. Y, a medida que la ciencia y la tecnología adoptan cada vez más los principios de la química verde, surge la necesidad creciente de identificar alternativas más seguras y sostenibles (Bahraminejad et al., 2021).

En respuesta, los tensioactivos de origen natural, comúnmente conocidos como biosurfactantes, están ganando importancia en los sectores industrial y ambiental. Estos compuestos de base biológica, obtenidos de fuentes como plantas, microorganismos, hongos y residuos agrícolas o alimentarios, representan una alternativa a los tensioactivos sintéticos debido a su baja toxicidad, su alta biodegradabilidad, su resistencia química y su compatibilidad ambiental (Filho et al., 2023). Su biocompatibilidad y seguridad los vuelven óptimos para su uso en productos farmacéuticos, alimentarios y cosméticos. De hecho, los biosurfactantes han emergido recientemente como la opción ideal en las industrias cosmética y de cuidado personal, reflejando una tendencia más amplia hacia ingredientes ecológicos y saludables (Moldes et al., 2021).

De esta manera, en el presente estudio, se investiga la síntesis de un HDL compuesto por cationes de calcio y aluminio, junto con el uso de un tensioactivo de origen natural y de grado alimenticio, el palmitato de sodio (PS), como agente modificador del material adsorbente para la remoción de carbaril del agua. Esta combinación de cationes y un tensioactivo de origen natural reduce la toxicidad y los riesgos ambientales y a la salud asociados



con el adsorbente, lo que lo convierte en una opción segura para potenciales aplicaciones en el tratamiento de agua.

El PS es un compuesto ampliamente estudiado y seguro, utilizado comúnmente en la producción de alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos. Su seguridad para el consumo ha sido rigurosamente evaluada para cumplir con los estándares internacionales, por instituciones reguladoras como la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA) y la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA). Además, el PS es altamente compatible con una gran variedad de compuestos y condiciones de procesamiento, manteniendo su estabilidad y funcionalidad en un amplio rango de pH, temperatura y otros parámetros, lo que lo hace versátil para diversas aplicaciones (NCBI, 2025a).

En el presente trabajo, se desarrolló un material adsorbente mediante la síntesis de un CaAl-HDL modificado con PS por el método de coprecipitación. El objetivo del trabajo fue caracterizar el material adsorbente mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Así como, evaluar la capacidad de adsorción del material para eliminar el carbaril del agua y los efectos del tiempo de contacto, la concentración inicial del plaguicida, la dosis del adsorbente, el pH y la temperatura en la eficiencia del proceso de adsorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos

El carbaril de grado analítico (naftalen-1-il N-metilcarbamato) fue suministrado por Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania). Las sales metálicas nitrato de calcio al 99 % ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de aluminio al 99 % ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) fueron proporcionadas por Fisher Scientific, Alemania, y Thermo Scientific, Alemania, respectivamente. El tensioactivo palmitato de sodio al 97 % fue suministrado por TCI America, EE. UU. Todos los productos químicos se utilizaron sin purificación adicional.

### Síntesis de HDLs

El HDL inorgánico (CaAl-HDL) se sintetizó mediante el método de coprecipitación descrito por Saha et al. (2018). Para ello, se disolvieron 32 mmol de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 16 mmol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 250 mL de agua desionizada. La solución se agitó continuamente bajo una atmósfera de nitrógeno. El pH de la solución se ajustó gradualmente a 8.5 mediante la adición gota a gota de una solución de NaOH 0.5 mol  $\text{L}^{-1}$ , hasta obtener una suspensión gelatinosa blanca. La mezcla se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente.

Posteriormente, se centrifugó y se lavó cinco veces con agua desionizada para recuperar el precipitado. El producto final se secó a 80 °C durante 12 horas.

La síntesis del HDL modificado con palmitato de sodio (CaAl-PS-HDL) también se realizó mediante el método de coprecipitación bajo una atmósfera de nitrógeno. En este caso, se disolvieron 32 mmol de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 16 mmol de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 250 mL de una solución acuosa de palmitato de sodio 0.01 M. Los pasos posteriores fueron los mismos empleados para la síntesis del CaAl-HDL.

### Caracterización de los materiales

Las características estructurales de los HDL se estudiaron mediante la difracción de rayos X (XRD) mediante un difractómetro Empyrean DY-2516 (Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, Reino Unido), con fuente de radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Los escaneos se realizaron en un rango  $2\theta$  de 4° a 60°, con un tamaño de paso de 0.01°. El análisis de los datos se llevó a cabo con el software High Score Plus (Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, Reino Unido). El espacio basal de las muestras se determinó a partir del pico de difracción correspondiente a la reflexión (002), utilizando la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Ec. 1})$$

donde  $d$  es la distancia entre las capas ( $\text{\AA}$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $\text{\AA}$ ),  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $n$  es el orden de la difracción.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) se efectuó en un espectrómetro Spectrum Two (PerkinElmer, Waltham, MA, EE. UU.), en un rango espectral de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando el método de pastilla de KBr.

La morfología de los HDL fue analizada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Hitachi SU-8230 (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokio, Japón).



La composición elemental de las muestras se determinó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) acoplada al FESEM. Para ello, las muestras fueron recubiertas con platino bajo atmósfera de argón utilizando un recubridor por pulverización catódica Q150T (Quorum Technologies, East Sussex, Inglaterra).

### Estudios de adsorción

Los experimentos de adsorción de carbaril a partir de soluciones acuosas se realizaron por separado mediante el método de equilibrio por lotes. Las concentraciones del pesticida se cuantificaron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Cary 60 (Agilent, Santa Clara, California, EE.UU.), midiendo la absorbancia a una longitud de onda de  $\lambda = 280$  nm. Cada experimento de adsorción se llevó a cabo por triplicado.

Una cantidad determinada de adsorbente se dispersó en 50 mL de solución de pesticida a una concentración específica y se agitó a 100 rpm. Después de cada tiempo de contacto, se tomó una muestra de la solución y se centrifugó para determinar la concentración del pesticida.

Las capacidades de adsorción tanto del HDL inorgánico como del HDL modificado para la remoción de carbaril fueron comparadas midiendo las cantidades de pesticida adsorbidas a partir de soluciones con una concentración inicial de carbaril de 50 mg L<sup>-1</sup> en distintos intervalos de tiempo.

Se estudiaron los efectos del tiempo de contacto, el pH y la concentración inicial del pesticida. El pH inicial se ajustó agregando unas gotas de soluciones de NaOH o HCl.

La cantidad de pesticida adsorbido se determinó a partir de las concentraciones inicial y final de carbaril en la fase líquida, utilizando la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $q_t$  es la cantidad de pesticida adsorbido en el tiempo  $t$  (mg g<sup>-1</sup>);  $V$  es el volumen de la solución (L);  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones iniciales y en el tiempo  $t$  del pesticida, respectivamente (mg L<sup>-1</sup>) y  $m$  es la masa del adsorbente (g).

Para determinar los mecanismos involucrados en la adsorción de carbaril, se evaluaron los modelos cinéticos no lineales de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. La concordancia entre los datos experimentales y las predicciones de los modelos se evaluó mediante el coeficiente de correlación  $R^2$ .

Las isotermas de adsorción se obtuvieron variando las concentraciones iniciales de carbaril entre 10 y 50 mg L<sup>-1</sup> y se construyeron graficando la cantidad de pesticida adsorbido por unidad de masa de adsorbente ( $Q_e$ ) contra la concentración de equilibrio en solución ( $C_e$ ). Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de isoterma de Langmuir (Ecuación 3) y Freundlich (Ecuación 4):

$$Q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 4})$$

En estas ecuaciones,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) representa la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente en equilibrio y  $C_e$  es la concentración del adsorbato en equilibrio en la fase líquida (mg L<sup>-1</sup>). En el modelo de Langmuir,  $q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) es la capacidad máxima de adsorción y  $k_L$  (L mg<sup>-1</sup>) es la constante de afinidad. En el modelo de Freundlich,  $K_F$  y  $1/n$  son constantes empíricas relacionadas con la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los materiales

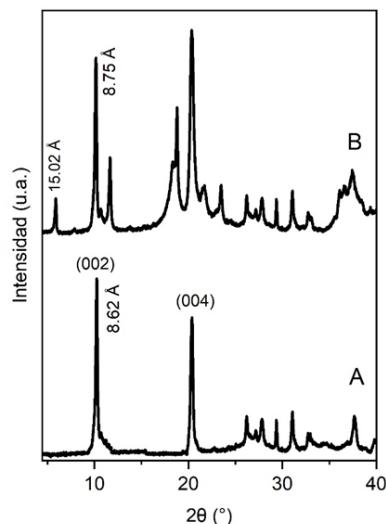
En la Figura 1 se muestra el patrón XRD para CaAl-HDL y CaAl-PS-HDL. El HDL inorgánico presenta un espacio basal ( $d_{002}$ ) de 8.62 Å, el cual corresponde al pico de difracción (002) de CaAl-HDL (JCPDS 04-012-4448) en la base de datos del “International Center for Diffraction Data (ICDD)”. El material es representado por la fórmula química:  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ , lo que confirma la fase principal correspondiente a CaAl-HDL conteniendo el anión  $\text{NO}_3^-$  entre las capas y presentando una estructura laminar cristalina bien definida.

Tras la modificación con PS, se observaron nuevos picos de difracción correspondientes a espacios basales de 15.02 Å y 8.75 Å en CaAl-PS-HDL, lo que indica una intercalación exitosa del tensioactivo que provocó un aumento del espacio interlaminar. Estas modificaciones se deben a que las redes lámbricas ajustan su espaciamiento para acomodar la geometría de las moléculas insertadas, lo que puede dar lugar a diversos arreglos supramoleculares dentro de las capas del HDL (Zhang et al., 2012).



Tanto las muestras de CaAl-HDL como las de CaAl-PS-HDL muestran reflexiones intensas características de arcillas laminares, lo que indica una fase bien cristalizada y una estructura en doble capa bien definida (Saha et al., 2018).

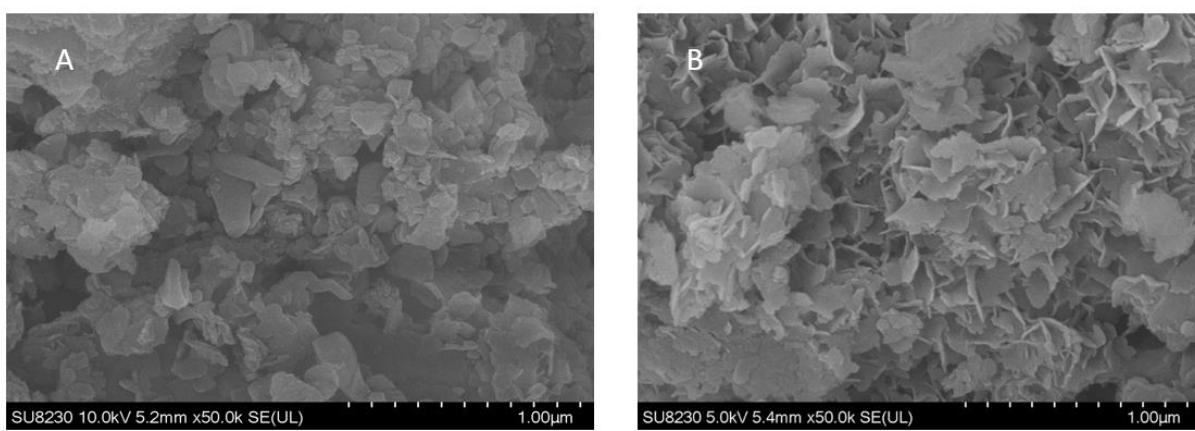
El HDL inorgánico mostró los picos característicos de difracción de CaAl-HDL, con un espaciamiento basal ( $d_{002}$ ) de 8.62 Å. Dado que la capa tipo brucita de los HDL tiene un espesor de 4.8 Å, CaAl-HDL posee un espaciamiento interlaminar de 3.82 Å, lo cual concuerda con el diámetro iónico del anión nitrato (Li et al., 2016). Por otra parte, el patrón de difracción de rayos X (XRD) de CaAl-PS-HDL mostró un pico distintivo correspondiente a un espaciamiento basal de 15.02 Å, indicando que el HDL modificado tiene un espaciamiento interlaminar de 10.22 Å.



**Fig. 1** Patrón de difracción de rayos X de (A) CaAl-HDL y (B) CaAl-PS-HDL

### Morfología

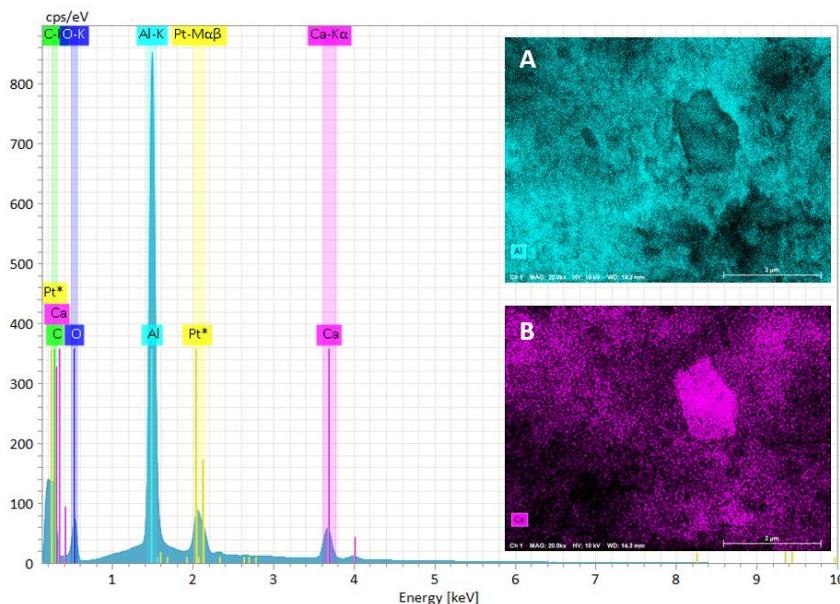
La Figura 2 muestra las imágenes FESEM de CaAl-HDL (A) y CaAl-PS-HDL (B). En la Figura 2A, CaAl-HDL presenta la estructura típica en forma de “rosa de arena” característica de los materiales de tipo HDL (Adachi-Pagano et al., 2000). Tras la modificación con el tensioactivo, CaAl-PS-HDL (Figura 2B) posee una morfología cristalina en forma de láminas. Estos cristales presentan un grosor en el rango nanométrico y dimensiones laterales en el rango micrométrico, lo cual es característico de los materiales laminares (Shamitha et al., 2019).



**Fig. 2** Imágenes FESEM: (A) CaAl-HDL con morfología de “rosa de arena”, y (B) cristales de CaAl-PS-HDL con morfología laminar.

## Composición elemental

La Figura 3 presenta el análisis EDS del HDL modificado, confirmando su composición por los elementos Ca, Al, O y C. Las Figuras 3A y 3B muestran una distribución uniforme de Al y de Ca en toda la muestra, lo que indica la presencia de la estructura de HDL modificado. Por otra parte, las señales de C y O indican la incorporación exitosa del tensioactivo orgánico PS ( $C_{16}H_{31}NaO_2$ ) en el espacio interlaminar.



**Fig. 3** Análisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) de CaAl-PS-HDL mostrando presencia de Al, Ca, O y C. Las imágenes (A) y (B) ilustran la distribución elemental de Al y Ca, respectivamente.

## Análisis FT-IR

La Figura 4 muestra los espectros FT-IR de CaAl-HDL y CaAl-PS-HDL, en donde se muestran las bandas de vibración características de los materiales de tipo HDL (Li et al., 2016). En el caso del CaAl-HDL, la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia de aniones  $NO_3^-$  en el espacio interlaminar (Saha et al., 2018).

Por otra parte, ambas muestras presentan bandas de baja intensidad entre  $527\text{ cm}^{-1}$  y  $781\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a las vibraciones de los enlaces metal–óxigeno en las capas principales de los materiales. Además, las bandas observadas en el rango de  $3400\text{ cm}^{-1}$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los grupos O–H presentes en las capas de hidróxidos de ambos HDL (Saha et al., 2018).

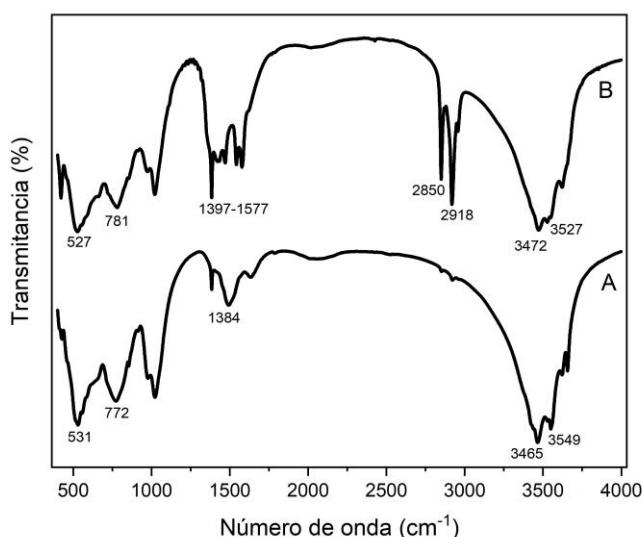
Asimismo, CaAl-PS-HDL presenta picos intensos a  $2850\text{ cm}^{-1}$  y  $2918\text{ cm}^{-1}$ , característicos de los enlaces C–H, los cuales se atribuyen a los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  de las cadenas orgánicas largas de los aniones de palmitato (Mahboobeh et al., 2010). De forma similar, las bandas dentro del rango de  $1397\text{ cm}^{-1}$  a  $1577\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de los grupos  $-\text{COO}^-$  y  $-\text{COOH}$ , indicando la presencia de grupos funcionales carboxílicos del tensioactivo modificador en el espacio interlaminar (Nhlapo et al., 2007).

## Estudio cinético

La capacidad de adsorción de los materiales de tipo HDL depende de varios factores, incluyendo el espaciamiento interlaminar, el área superficial, la estructura cristalina y la estructura supramolecular, entre otros. Particularmente, la naturaleza química y la concentración del anión interlaminar tienen un impacto significativo sobre estas propiedades (Chubar et al., 2017).

Como se muestra en la Figura 5, la adsorción de carbaril por el HDL modificado es significativamente mayor que la del material inorgánico, siendo de  $6.96\text{ mg g}^{-1}$  para CaAl-PS-HDL y de  $1.83\text{ mg g}^{-1}$  para CaAl-HDL; el equilibrio se alcanzó a las 1.5 h y 12 h, respectivamente.

Los resultados demuestran que la fase orgánica intercalada (PS) mejoró significativamente la afinidad del HDL hacia el contaminante orgánico carbaril. De manera similar, se ha observado una adsorción débil en HDLs inorgánicos para otros contaminantes orgánicos que aumenta significativamente después de la modificación de los adsorbentes con aniones orgánicos (You et al., 2002; Bruna et al., 2006).



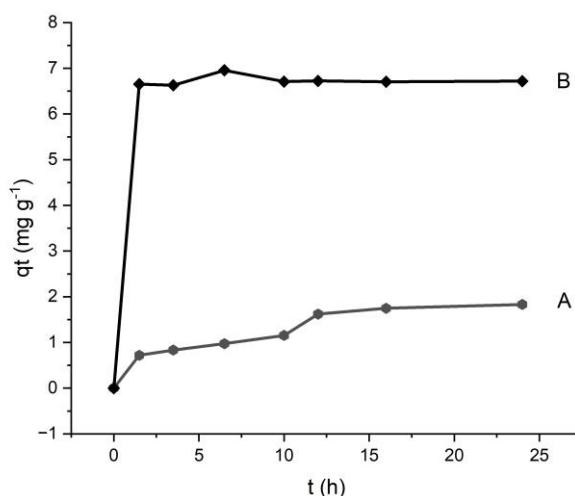
**Fig. 4.** Espectros FT-IR de (A) CaAl-HDL y (B) CaAl-PS-HDL.

Por otra parte, los efectos del pH, la temperatura, la concentración inicial del pesticida y la masa del adsorbente sobre la adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL fueron igualmente evaluados con la finalidad de determinar las mejores condiciones de adsorción.

De igual forma, con la finalidad de estudiar los mecanismos involucrados en la adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL, se evaluaron los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. La concordancia entre los datos experimentales y los valores predichos por los modelos se evaluó mediante los coeficientes de correlación  $R^2$ .

La Tabla 1 resume las condiciones experimentales y los parámetros cinéticos de todas las pruebas realizadas. Ambos modelos ofrecieron un ajuste razonablemente bueno a los datos experimentales; los valores calculados de  $q_e$  coincidieron bien con los valores experimentales  $q_{e,exp}$ . Sin embargo, al comparar los coeficientes de correlación, se observa que el modelo de pseudo-segundo orden proporciona un mejor ajuste global.

Como se muestra en la Tabla 1, los valores de  $q_e$  y la velocidad de adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL se mantuvieron similares en el rango de temperaturas evaluado (288.15–313.15 K), siendo 313.15 K ligeramente más eficaz.



**Fig. 5** Cinética de adsorción de carbaril por (A) CaAl-HDL y (B) CaAl-PS-HDL.



De igual manera, el efecto del pH sobre la capacidad de CaAl-PS-HDL en la adsorción de carbaril se investigó a valores de pH de 4, 6, 7, 8 y 8.5. La Tabla 1 muestra que la captación de carbaril ( $q_{e,exp}$ ) aumentó al incrementar el pH de 7 a 8 y luego a 8.5. También se observó un aumento en la capacidad de adsorción al disminuir el pH de 6 a 4, aunque a un ritmo menos acelerado.

Lo anterior se debe a que la constante de disociación ( $pK_a$ ) del carbaril es de 10.4; por lo tanto, a pH 4, el pesticida se encuentra predominantemente en su forma no ionizada. El aumento en la adsorción a este pH, en comparación con los pH 6 y 6.8, sugiere una preferencia por las interacciones hidrofóbicas con el adsorbente. Esto resulta de un cambio en las propiedades superficiales del adsorbente de hidrofílicas a hidrofóbicas, ya que las largas cadenas de las moléculas de tensioactivo orgánico crean una fase hidrofóbica dentro de la capa interlaminar del HDL orgánico (Zaghouane-Boudiafa et al., 2011).

Por otro lado, a los valores de pH más altos, de 8 y 8.5, el curbaril presenta un mayor grado de ionización, lo que indica la presencia de interacciones polares con el adsorbente, así como la intercalación del pesticida entre las capas del HDL (Rathee et al., 2020). En general, los valores más altos de pH crean las condiciones más favorables para la adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL.

De manera global, la mayor eficiencia de remoción de carbaril se obtuvo a temperatura ambiente (297.15 k), pH de 6.8, una dosis de adsorbente de 0.1 g, y una concentración inicial de pesticida de 50 mg L<sup>-1</sup>. Bajo estas condiciones óptimas, se alcanzó una capacidad de adsorción de 15.99 mg de carbaril por cada gramo de CaAl-PS-HDL.

**Tabla 1.** Parámetros cinéticos obtenidos de los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden bajo diferentes condiciones de adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL.

Condiciones de adsorción					Pseudo-primer-orden			Pseudo-segundo-orden		
$C_0$	m	pH	T	$q_{e,exp}$	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$
5	0.25	6.8	297.15	0.56	0.53	0.074	0.804	0.56	0.258	0.760
10	0.25	6.8	297.15	1.26	4.87	0.002	0.655	7.34	0.002	0.841
20	0.25	6.8	297.15	2.79	2.65	3.295	0.985	2.65	0.001	0.985
30	0.25	6.8	297.15	4.28	4.33	0.178	0.994	4.45	0.134	0.996
40	0.25	6.8	297.15	5.83	6.0	0.182	0.998	6.09	0.138	0.998
50	0.25	6.8	297.15	7.44	8.53	0.245	0.999	8.56	0.325	0.998
50	0.1	6.8	297.15	15.99	18.78	0.044	0.998	22.07	0.002	0.994
50	0.2	6.8	297.15	9.25	11.0	0.071	0.972	12.52	0.007	0.937
50	0.4	6.8	297.15	4.70	5.40	0.095	0.988	5.97	0.021	0.960
50	0.5	6.8	297.15	3.79	4.37	0.070	0.988	4.96	0.018	0.961
25	0.1	4	297.15	5.47	5.25	0.951	0.987	5.96	0.011	0.986
25	0.1	6	297.15	4.66	4.68	0.038	0.981	5.49	0.008	0.989
25	0.1	8	297.15	9.19	8.81	0.140	0.987	9.19	0.037	0.995
25	0.1	8.5	297.15	9.50	8.77	0.138	0.982	9.18	0.034	0.991
25	0.1	6.8	288.15	4.77	4.89	0.034	0.992	5.95	0.006	0.981
25	0.1	6.8	297.15	4.63	4.53	0.022	0.974	5.88	0.003	0.978
25	0.1	6.8	308.15	5.19	5.23	0.044	0.988	6.12	0.008	0.975
25	0.1	6.8	313.15	4.50	4.85	0.053	0.966	5.52	0.012	0.931

$$C_0(\text{mg L}^{-1}); m(\text{g}); T(\text{K}); q_e(\text{mg g}^{-1}); k_1(\text{min}^{-1}); k_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$$

En los procesos de adsorción sólido-líquido, se involucran tres etapas: la transferencia de masa externa, la transferencia intrapartícula y la adsorción en la superficie a través de interacciones físicas o químicas. El modelo cinético de pseudo-primer orden aborda principalmente las dos primeras etapas y asume que la concentración del adsorbato excede ampliamente la disponibilidad de sitios de adsorción. Este modelo describe la transferencia de masa o la fisisorción. Por otro lado, el modelo de pseudo-segundo orden incorpora las tres etapas, enfatizando la quimisorción, y asume que la concentración del adsorbato es más comparable al número de sitios de adsorción disponibles (Benjelloun et al., 2021).



Como se muestra en la Tabla 1, ambos modelos demostraron un buen ajuste a los datos experimentales, con los valores calculados de  $q_e$  alineándose a los valores experimentales  $q_{e,exp}$  para la adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL. Sin embargo, el modelo de pseudo-segundo orden proporcionó el mejor ajuste global para describir la cinética de adsorción.

Los resultados sugieren una posible interacción química entre el carbaril y el HDL modificado (Kim et al., 2022). Por lo tanto, los grupos funcionales del pesticida pueden interactuar con las superficies del adsorbente, determinando principalmente el proceso de adsorción. De esta manera, la adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL involucra tanto interacciones físicas como químicas (Li et al., 2016).

Lo anterior es consistente con los dos mecanismos principales comúnmente asociados con la sorción de contaminantes orgánicos sobre los HDL: la adsorción en la superficie externa y el intercambio de aniones en la capa interlaminar (Johnston et al., 2021). El intercambio de aniones ocurre cuando los aniones presentes en el espacio interlaminar del HDL son reemplazados por las moléculas del contaminante provenientes de la fase acuosa, permitiendo que el pesticida se acomode dentro de la estructura interlaminar. Por otro lado, la adsorción superficial implica la adhesión de contaminante a las superficies externas del HDL, principalmente mediante interacciones electrostáticas, facilitando así la formación de una película molecular o atómica sobre la superficie del adsorbente (Hashim et al., 2016).

Adicionalmente, las interacciones hidrofóbicas entre el surfactante aniónico intercalado en el espacio interlaminar y las moléculas del contaminante potencian aún más el proceso de sorción, contribuyendo a la capacidad de adsorción del material (Zhang et al., 2012). Estos mecanismos sinérgicos resaltan la versatilidad de los HDL como adsorbentes eficientes para la remoción de contaminantes orgánicos.

### Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL se muestra en la Fig. 6. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, cuyos parámetros correspondientes se presentan en la Tabla 2, en donde se observa que el modelo de Freundlich ofrece el mejor ajuste con un coeficiente de determinación  $R^2=0.998$ . El valor de  $n=1.38$  indica un proceso no lineal, en el que la tasa de adsorción aumenta a medida que se incrementa la concentración, lo que sugiere una superficie heterogénea. Este comportamiento coincide con las características de una isoterma Tipo II, la cual representa típicamente una adsorción en capas múltiples sobre superficies con afinidades de adsorción variables. La tendencia general indica un proceso de adsorción favorable. Cabe mencionar que, la estructura química de carbaril está conformada por dos planos moleculares unidos, y presenta un grosor de 6.54 Å en el estado sólido. La molécula está compuesta por un anillo naftaleno lipofílico y un grupo carbonilo hidrofílico, lo que le confiere a este pesticida orgánico no iónico características bipolares (NCBI, 2025b; Sandoz et al., 2000). Por lo tanto, CaAl-PS-HDL posee un espaciamiento interlaminar y una hidrofobicidad adecuados, características que mejoran significativamente la adsorción de carbaril en comparación con el HDL sin modificar.

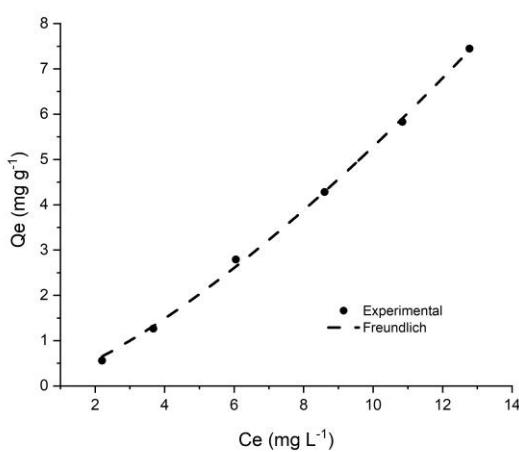


Fig. 6 Isoterma de adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL con ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich.



**Tabla 2.** Parámetros de los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de carbaril en CaAl-PS-HDL

Freundlich			Langmuir		
K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
0.22	1.38	0.998	3.58	0.064	0.983
<i>K<sub>f</sub> (mg g<sup>-1</sup>); q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>); K<sub>L</sub> (g mg<sup>-1</sup>)</i>					

Por otro lado, la adsorción de carbaril en materiales de tipo HDL ha sido poco explorada. La Tabla 3 presenta un análisis comparativo de las capacidades de adsorción de CaAl-PS-HDL para el mencionado pesticida frente a otros adsorbentes a base de arcillas y minerales reportados en la literatura.

**Tabla 3.** Comparación de las capacidades de adsorción de varios materiales a base de arcillas y minerales para la remoción de carbaril.

Adsorbente	Capacidad de adsorción de carbaril	Referencia
CaAl-PS-HDL	15.99 mg g <sup>-1</sup>	Este estudio
CaAl-HDL	1.83 mg g <sup>-1</sup>	Este estudio
SDS-alúmina	16.1 mL g <sup>-1</sup>	Arnnok & Burakham, 2014
CTAB-silice	3.7 mL g <sup>-1</sup>	Arnnok & Burakham, 2014
CTAB-zeolita	38.3 mL g <sup>-1</sup>	Arnnok & Burakham, 2014
Montmorillonita	3.7 mg g <sup>-1</sup>	Chen <i>et al.</i> , 2009
Kaolinita	1.6 mg g <sup>-1</sup>	Chen <i>et al.</i> , 2009
Goethita	2.1 mg g <sup>-1</sup>	Chen <i>et al.</i> , 2009
Bentonita	0.145 mg g <sup>-1</sup>	Eldurini <i>et al.</i> , 2010
Arcilla natural	3.25 mg g <sup>-1</sup>	Ouardi <i>et al.</i> , 2013
Smectita	3.0 mg g <sup>-1</sup>	Arroyo <i>et al.</i> , 2004
Suelo de la India	0.6 mg g <sup>-1</sup>	Singh <i>et al.</i> , 2011

Los resultados de esta investigación revelan que CaAl-PS-HDL es un adsorbente efectivo para la remoción de carbaril del agua, ya que después de la modificación del HDL con PS, su capacidad de adsorción para el mencionado pesticida mejoró significativamente.

Este estudio ilustra las ventajas de utilizar tensioactivos naturales como modificadores de materiales de tipo HDL en el desarrollo de adsorbentes ecológicos para la eliminación de contaminantes orgánicos del agua. Las investigaciones futuras se centrarán en evaluar el potencial de regeneración del adsorbente y su efectividad para remover otros tipos de contaminantes emergentes.



## CONCLUSIONES

Se desarrolló un nuevo adsorbente mediante la síntesis de un CaAl-HDL modificado con palmitato de sodio (PS) por el método de coprecipitación. Se evaluó la composición del material conformado por cationes de Ca y Al en las capas principales, junto con el tensioactivo natural PS como anión interlaminar, con el objetivo de minimizar la toxicidad y los riesgos ambientales asociados al material adsorbente. CaAl-PS-HDL fue caracterizado mediante XRD, FESEM, EDS y FT-IR, confirmando la intercalación del PS en el espacio interlaminar del material. Los resultados demuestran que el PS es un tensioactivo eficaz para modificar el CaAl-HDL, ya que se intercaló con éxito en el espacio interlaminar, mejorando significativamente la capacidad del material para eliminar carbaril del agua en comparación con su forma inorgánica no modificada. Esta modificación aumenta el espacio basal y la hidrofobicidad del HDL, potenciando así la adsorción del pesticida orgánico mediante mecanismos físicos y químicos, impulsados principalmente por interacciones tanto hidrofóbicas como polares. Esta investigación resalta las ventajas de la modificación de HDLs mediante la inclusión de tensioactivos de origen natural en su estructura con el objetivo de ajustar las propiedades de estos materiales para aplicaciones ambientales. CaAl-PS-HDL ha demostrado ser adecuado como adsorbente en la eliminación de carbaril del agua. Investigaciones futuras explorarán el potencial de regeneración del adsorbente, su desempeño en la remoción de otros contaminantes emergentes y su efectividad en matrices acuosas complejas para evaluar su aplicabilidad en escenarios reales.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adachi-Pagano, M., Forano, C., & Besse, J.-P. (2000). Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chemical Communications*(1), 91-92.
- Arnnok, P. & Burakham, R. (2014). Retention of Carbamate Pesticides by Different Surfactant-Modified Sorbents: Comparative Study. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25. 10.5935/0103-5053.20140167.
- Arroyo, J. L., Li, H., Teppen, B., Johnston, C.T. & Boyd, S. (2004). Hydrolysis of Carbaryl by Carbonate Impurities in Reference Clay SWy-2. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 8066-8073. <https://doi.org/10.1021/jf048971b>
- Bahraminejad, H., Manshad, A. K. & Keshavarz, A. (2021). Characterization, micellization behavior, and performance of a novel surfactant derived from gundelia tournefortii plant during chemical enhanced oil recovery. *Energy & Fuels*, 35(2), 1259-1272. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03272>
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G., Zerrouq, F. & Lairini, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103-130.
- Bruna F., Pavlovic. I., Barriga C., Cornejo J. & Ulibarri M. (2006). Adsorption of pesticides Carbamamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Applied Clay Science*, 33, 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.004>
- Chen, H., He, X., Rong, X., Chen, W., Liang, W., Li, S. & Huang, Q. (2009). Adsorption and biodegradation of carbaryl on montmorillonite, kaolinite and goethite. *Applied Clay Science*, 46, 102-108. <https://doi.org/doi:10.1016/j.clay.2009.07.006>
- Chubar, N., Gilmour, R., Gerda, V., Mičušík, M., Omastova, M., Heister, K., Man, P., Fraissard, J. & Zaitsevg, V. (2017). Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 254, 62-80. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.013>
- Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I. & Ulibarri, M. (2008). Interaction of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, 43, 155-175. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.2.01>
- Eldurini, N. M. K., Abdulkader, S.S. & Abuhamaid, A.M.Z. (2010). Adsorption of Carbaryl and Benomyl from Water by Jordanian Bentonite. *Al-mustansiryah Journal of Science*, 21(2), 79-88.
- Filho, A. A. P. S., Converti, A., Silva, R. d. C. F. S. d., & Sarubbo, L. A. (2023). Biosurfactants as multifunctional remediation agents of environmental pollutants generated by the petroleum industry. *Energies*, 16(3), 1209. <https://doi.org/10.3390/en16031209>
- Gravand, F. & Aghileh, S. (2024). Investigating on the Residue of Organophosphate Pesticides in the Rice, Soil and Water and Associated Health Risks for Human: A Case Study in Rasht, Iran. *Intech Open*. doi: 10.5772/intechopen.114106
- Hashim N., Sharif, S., Hussein M., Isa I., Kamari A., Mohamed A., Ali N., Bakar S. & Mamat M. (2016). Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review. *Materials Research Innovations*. <https://doi.org/DOI: 10.1080/14328917.2016.1192717>



- Johnston A., L. E., Williams O. & Gomes R. (2021). Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197>
- Kim Y., Son, Y., Bae S., Kim T-H. & Hwang Y. (2022). Particle size and interlayer anion effect on chromate adsorption by MgAl-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106552>
- Li, Y., Bi, H.Y., Li, H. & Jin, Y.S. (2016). Adsorption of Cu(II) on Rhamnolipid-Layered Double Hydroxide Nanocomposite. *Clay and Clay Minerals*, 64(5), 560-570. <https://doi.org/DOI:10.1346/CCMN.2016.064034>
- Mahboobeh, E., Yunus, W., Hussein, Z., Ahmad, M., & Ibrahim, N. (2010). Flexibility Improvement of Poly (lactic acid) by Stearate-Modified Layered Double Hydroxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 1077-1083. <https://doi.org/DOI 10.1002/app.32461>
- Moldes, A., Rodríguez-López, L., Rincón-Fontán, M., López-Prieto, A., Vecino, X. & Cruz, J. (2021). Synthetic and Bio-Derived Surfactants Versus Microbial Biosurfactants in the Cosmetic Industry: An Overview [Review]. *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 2371. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ijms22052371>
- NCBI. (2025a). PubChem Compound Summary for CID 2735111, Sodium palmitate. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-palmitate>
- NCBI. (2025b). PubChem Compound Summary for CID 6129, Carbaryl. National Center for Biotechnology Information. from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbaryl>
- Nhlapo, N., Motumi, T., Landman, E., Verryn, S. M. C. & Focke, W. W. (2007). Surfactant-assisted fatty acid intercalation of layered double hydroxides. *Journal of Materials Science*, 43(3), 1033-1043. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2251-0>
- Nuramirah, AJ., Farah, L., Sheikh, AI., Sheikh, MG., Nur, ND., Asiah, A., Nazrizawati, AT., (2021). Synthesis of calcium-aluminium layered double hydroxide nanohybrid material: A review. *AIP Conference Proceedings* 2368, 020007.
- Ouardi, M., Alahiane, S., Qourzal, S., Abaamrane, A., Assabbane, A. & Douch, J. (2013). Removal of Carbaryl Pesticide from Aqueous Solution by Adsorption on Local Clay in Agadir. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 72-79. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.47A010>
- Pérez, R., Aguilar, A., González, L., Bernal, M. González, C., Santos, A., Zavala, J. & Durán, A. (2012) Agricultura y contaminación del agua. Primera edición. UNAM, Instituto deInvestigaciones Económicas 288 p. ISBN 978-607-02-3550-4
- Poudel, S., Poudel, B., Acharya, B. & Poudel, P. (2020). Pesticide use and its impacts on human health and environment. *Environment & Ecosystem Science*, 4(1), 47-51. <https://doi.org/10.26480/ees.01.2020.47.51>
- Rathee, G., Singh, N. & Chandra, R. (2020). Simultaneous Elimination of Dyes and Antibiotic with a Hydrothermally Generated NiAlTi Layered Double Hydroxide Adsorbent. *ACS Omega*, 5, 2368-2377. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03785>
- Saha, S., Ray, S., Ghosh, S. & Chakraborty, J. (2018). pH-dependent facile synthesis of CaAl-layered double hydroxides and its effect on the growth inhibition of cancer cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(9), 3924-3935. <https://doi.org/10.1111/jace.15555>
- Sandoz, C., Lesca, P., Narbonne, J.F. & Carpy, A. (2000). Molecular Characteristics of Carbaryl, a CYP1A1 Gene Inducer. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 373(1), 275-280. <https://doi.org/10.1006/abbi.1999.1515>
- Shamitha, C., Mahendran, A. & Anandhan, S. (2019). Effect of polarization switching on piezoelectric and dielectric performance of electrospun nanofabrics of poly (vinylidene fluoride)/Ca-Al LDH nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/doi:10.1002/app.48697>
- Singh, R., Singh, S. & Srivastava, G. (2011). Adsorption Thermodynamics of Carbaryl onto Four Texturally Different Indian Soils. *Adsorption Science & Technology*, 29(3), 277-288. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.29.3.277>
- (USEPA). United States Environmental Protection Agency (2025). Pesticides. <https://www.epa.gov/pesticides>
- You, Y., Zhao, H. & Vance, G. F. (2002). Surfactant enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205(1-3), 161-172
- Zaghouane-Boudiafa H. & Boutahala, M., Tiara C., Araba L. & Garin B. (2011). Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl-SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*(173), 36-41. <https://doi.org/doi:10.1016/j.cej.2011.07.032>



Zhang, P., Qian, G., Xu, Z. P., Shi, H., Ruan, X., Yang, J. & Frost, R. L. (2012). Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and reprecipitation mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 367(1), 264-271. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.036>

### CONTRIBUCIÓN AUTORAL

**Mariana Acosta-Lopez** : Autor principal. Responsable de la ejecución de las mediciones en las estructuras. Acumulación de datos, análisis formal, Redacción del artículo (revisión y edición).

**Robert Hausler**: Responsable de la ejecución de las mediciones en las estructuras. Gestor de las estructuras para la realización del estudio. Ejecutor de las mediciones, conceptualización, elaboración de datos, análisis formal Redacción del artículo (revisión y edición).

**Étienne Bérubé** : Autor. Ejecutor de la modelación estadística. Elaboración de tablas y gráficos. Actualización y revisión final del artículo.

*En este artículo no existen conflictos de interés entre los autores.*

