

## ADSORCION DE BENTAZONA E IMAZAPYC DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE SILICA FUNCIONALIZADA: ANALISIS EXPERIMENTAL Y COMPUTACIONAL

ADSORPTION OF BENTAZONE AND IMAZAPYC FROM WATER BY USING FUNCTIONALIZED SILICA: EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL ANALYSIS

**Diego Colasurdo<sup>a,b</sup>, Sergio Laurella<sup>a,b</sup>, Agustín Spaltro<sup>a,c</sup>, Danila Ruiz<sup>a,c</sup>, Sandra Simonetti<sup>d,e</sup> y Patricia Allegretti<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Grupo a CEDECOR (Centro de Estudio de Compuestos Orgánicos), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 115 y 47, (1900), La Plata, Argentina

<sup>b</sup>CIC-BA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires), Argentina

<sup>c</sup>CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina

<sup>d</sup>Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina

<sup>e</sup>Universidad Tecnológica Nacional(UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI Bahía Blanca, Argentina

**Palabras clave:** Adsorción, Sílice funcionalizada, Bentazona, Imazapyc, Análisis computacional.

**Resumen.** En este estudio, se utilizó sílica prístina y funcionalizada (derivados de 3-aminopropilo y 3-mercapto) para la eliminación de los pesticidas bentazona e imazapyc de soluciones acuosas. Los materiales se caracterizaron por isotermas BET y espectroscopía FT-IR confirmando la funcionalización, y se evaluó su capacidad de adsorción en equilibrio a diferentes fuerzas iónicas. Se observa que las capacidades máximas de adsorción disminuyen en el siguiente orden: 3-aminopropilo>sílica> 3-mercaptopropilo. Un aumento en la fuerza iónica produce una mejora en la eliminación de los pesticidas. Todas las isotermas son de tipo Ib y siguen el modelo de Langmuir.

**Keywords:** Adsorption, Functionalized silica, Bentazone, Imazapyc, Computational analysis

**Abstract.** In this study, pristine and functionalized silica (3-aminopropyl and 3-mercapto derivatives) were successfully used for the removal of the pesticides bentazone and imazapyc from aqueous solutions. Materials were characterized by BET isotherms and FT-IR spectroscopy confirming the functionalization, and their equilibrium adsorption capacity was evaluated at different ionic strengths. It is observed that the maximum adsorption capacities decrease in the order: 3-aminopropyl >silica>3-mercaptopropyl. An increase in ionic strength produces an enhancement in the removal of pesticides. All isotherms are Ib-type and follow the Langmuir model.

## 1 INTRODUCCION

Cada año, toneladas de pesticidas sintetizados para uso en agricultura son vertidos al medio ambiente de manera inapropiada generando serios problemas ambientales. Entre estas sustancias, la bentazona y el imazapyc se utilizan en gran escala.

Bentazona es un herbicida de contacto post-emergencia de amplio espectro que pertenece al grupo químico de las benzotiadiazinonas. Generalmente se aplica a dosis de 1,0 a 2,2 kg ha<sup>-1</sup> en una variedad de cultivos, como alfalfa, arroz, maíz, maní, papa, frijol, soya, sorgo, árboles frutales y otros. Al ser un herbicida de contacto, afecta las partes de la planta donde se aplica (Romero et al., 1996). La bentazona es poco soluble en agua y muy resistente a la hidrólisis, no siendo susceptible de degradación abiótica, aunque sí sufre fotodegradación, tanto en suelo como en agua (Bruzzoniti et al., 2016). Debido a su baja afinidad de unión con el suelo y su movilidad relativamente alta (Huber y Otto, 1994), la bentazona se ha detectado con frecuencia en aguas superficiales y subterráneas en una concentración por encima del límite permitido, causando un riesgo potencial para los organismos acuáticos y las personas (Li et al. al., 2003; Organización Mundial de la Salud, 2014). Este pesticida ha sido clasificado como carcinógeno del Grupo E (evidencia de no carcinogenicidad para los humanos).

Por otro lado, imazapyc pertenece a la familia química de las imidazolinonas. Este grupo de herbicidas (que incluye miembros polares e ionizables) ha sido reportado como uno de los más frecuentemente detectados en aguas superficiales y subterráneas (Battaglin et al., 2000). Estos herbicidas se aplican para el control de un amplio espectro de malezas gramíneas y de hoja ancha en tierras no cultivables (pastos, bosques, etc.) y en muchos cultivos como trigo, canola, colza y girasol (Tan et al., 2005). ; Schirmer et al., 2016; Tozzi et al., 2016). Puede usarse como herbicida preemergente o postemergente, y también puede formularse como sal de amonio. Su alta solubilidad en agua y su relativamente baja constante de disociación ácida aumentan su potencial de lixiviación. Imazapyc puede transportarse rápidamente a través de todas las regiones de una planta, incluidas las partes comestibles (como semillas, hojas y frutos), acumulándose en tejidos en crecimiento activo y, por lo tanto, no es adecuado para cultivos alimentarios. La vida media de imazapyc en suelo oscila entre 31 y 233 días (dependiendo de las características del suelo y condiciones ambientales).

Entre los procedimientos generales para eliminar pesticidas del agua, se ha probado ampliamente la adsorción en varios adsorbentes. Los adsorbentes más comunes que se han estudiado son los carbones activados y los materiales silíceos (Reichenberger et al., 2007).

La sílica comercial es un material que generalmente se caracteriza como mesoporoso, con una estructura principalmente amorfa y un gran volumen de distribución de poros mayores de 20 Å. La naturaleza de la superficie de la sílica, que generalmente es una red con grupos siloxano (Si-O-Si) y silanoles (Si-OH), es de gran importancia. Los silanoles superficiales son sitios donde puede ocurrir la adsorción física de agua u otras moléculas polares. Los grupos silanol en la superficie de la sílica pueden modificarse químicamente produciendo un enlace covalente que afecta sus propiedades químicas y físicas (Anbia y Salehi, 2012; Makavipour y Pashley, 2015; Sharma y Gupta, 2015) produciendo modificaciones en su capacidad de adsorción. Existen dos procesos principales para la modificación superficial (o funcionalización) de la sílica utilizando grupos orgánicos (Howarter y Youngblood, 2006; Pasternack et al., 2008; Crudden et al., 2005; Zhao y Lu, 1998).

En este trabajo, se prueban tres tipos diferentes de materiales de sílica como adsorbente de bajo costo para la remoción de los pesticidas bentazona e imazapyc de soluciones acuosas.

## 2 CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES

Las propiedades texturales, es decir, el área superficial específica, los volúmenes de poro y tamaño de poro medio de los adsorbentes estudiados se presentan en la Tabla 1, donde SBET es la superficie total calculada por el método BET,  $S_{ext}$  y  $S_{micro}$  son las áreas externas y de microporos respectivamente,  $C$  es una constante adimensional relacionada con la interacción  $N_2$ -adsorbente,  $V_{poro}$  y  $V_{micro}$  representan el volumen de poro y microporo respectivamente, y  $L_0$  es el tamaño de poro medio. Se puede observar que tras la funcionalización, Si-NH<sub>2</sub> no ha sufrido reducción significativa en  $S_{ext}$  ni en  $S_{micro}$  (son un 4% y un 3% inferiores a los de sílica); mientras que Si-SH muestra una reducción más pronunciada en  $S_{ext}$  y  $S_{micro}$  con respecto a los valores de la sílica (-7% y -24% respectivamente). También se puede extraer de la Tabla 1 que el proceso de funcionalización ha causado una reducción en  $V_{poro}$  y un aumento en  $V_{micro}$  en ambos adsorbentes, Si-NH<sub>2</sub> y Si-SH.

Una mayor concentración de grupos orgánicos en la red puede conducir a un menor grado de orden mesoscópico y una reducción en el diámetro de poro, volumen de poro y áreas superficiales específicas. La Tabla 1 muestra que el área superficial BET para la sílica es de 263,7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; y la sílica funcionalizada con amino y tiol mostró una disminución del área superficial de 255,8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y 205,3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, debido al llenado de los poros por el silano. La disminución de la superficie específica y la porosidad de los materiales se ha observado en otros materiales adsorbentes (Li et al., n.d.; Thamilselvi y Vedhaiyan Radha, 2017; Macquarrie et al., 1999; Saeung y Boonamnuayvitaya, 2008). Esto confirma la presencia de los grupos NH<sub>2</sub>- y SH- dentro de los canales de la sílica.

La Figura 1 muestra el espectro FT-IR de la sílica y los dos sólidos funcionalizados. Se observa que los espectros de la sílica amorfa y la sílica modificada son similares, excepto por pequeños picos debidos a grupos funcionales característicos (resaltados con flechas en la Figura 1). El espectro IR de la sílica muestra una serie de picos que ya se han analizados en la literatura. Los picos entre 480 y 500 cm<sup>-1</sup> se pueden asignar a la vibración de los enlaces Si-O (Bell et al., 1968). A 800 cm<sup>-1</sup>, se produce la vibración de tipo de flexión de los enlaces Si-OH. En la región de 970–980 cm<sup>-1</sup> se produce un estiramiento del enlace Si-OH (Morrow y McFarlan, 1992). Además, se observan bandas alrededor de 2400 cm<sup>-1</sup> y 1600 cm<sup>-1</sup> debido a distorsiones en el enlace Si-OH. A 1090 cm<sup>-1</sup> se observa el pico más pronunciado correspondiente a la flexión del enlace Si-O-Si (LlansolaPortolés et al., 2009). Entre 3400 y 3500 cm<sup>-1</sup> se pueden observar los picos correspondientes a las vibraciones de los enlaces Si-OH. Todos los picos mencionados anteriormente aparecen en los espectros IR de Si-NH<sub>2</sub> y Si-SH, ya que los tres materiales comparten el interior (y parte del exterior) de la estructura de la sílica. Sin embargo, se observan picos y distorsiones en los espectros de Si-NH<sub>2</sub> y Si-SH con respecto al espectro IR de sílica, y se han asignado a vibraciones moleculares comparándolas con compuestos similares (Pretsch et al., 2009).

Los espectros de ambos adsorbentes muestran una serie de picos en la región de 3000 a 2800 cm<sup>-1</sup>. Se pueden asignar al estiramiento asimétrico del enlace C-H debido a los grupos orgánicos covalentemente unidos a la sílica. Aparecen tres pequeños picos a 680, 1490 y 1560 cm<sup>-1</sup> en los espectros de Si-NH<sub>2</sub>, y pueden asignarse a deformaciones de -NH<sub>2</sub>. El espectro IR de Si-SH muestra un pico a 700 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la tensión C-S.

Otra confirmación de una funcionalización exitosa es la reducción en la intensidad relativa de las bandas correspondientes a la vibración de los grupos OH (es decir, los de 3400-3500, 2400 y 1600 cm<sup>-1</sup>), que disminuyen o incluso desaparecen en los espectros IR de Si-NH<sub>2</sub> y

Si-SH. Es notoria la disminución o desaparición de las bandas a  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  debido a distorsiones en el estiramiento Si-OH, y se observa claramente una disminución en la intensidad de las bandas debido a las vibraciones Si-OH.

Es importante remarcar en este punto que algunas bandas que deberían estar presente en los espectros de los materiales funcionalizados en realidad no aparecen, y esto es comprensible suponiendo que están enmascaradas por picos más fuertes debido a la estructura de la sílica. Por ejemplo, cualquier absorción IR debida a los modos de vibración asignados a los enlaces Si-O-C queda enmascarada por las fuertes señales de absorción de Si-O-Si a  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

La concentración de grupos amino se determinó por valoración ácido-base. Para Si-NH<sub>2</sub>, la cantidad total de grupo amina, después de la funcionalización con reactivos de silano, fue de  $2,375\text{ mmol g}^{-1}$ . Debido a que el proceso de funcionalización para insertar grupos -NH<sub>2</sub> y -SH es idéntico, y los reactivos son estructuralmente similares, se puede predecir que la concentración de grupos -SH sería comparable a la de -NH<sub>2</sub>.

Tabla 1: Propiedades texturales del adsorbente obtenidas de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de BET.

Adsorbente	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C	V <sub>pore</sub> (mLg <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (mLg <sup>-1</sup> )	L <sub>0</sub> (nm)
Si-OH	263.7	27.2	236.5	139.2	1.111	0.0106	17.2
Si-NH <sub>2</sub>	255.8	26.2	229.6	110.1	0.149	0.0205	19.08
Si-SH	205.3	25.5	179.8	39.0	0.531	0.0189	11.45

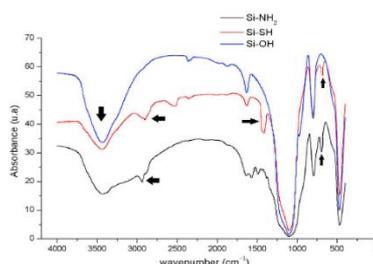
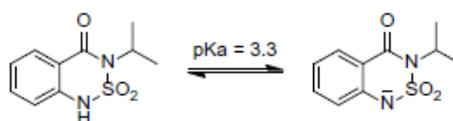


Figura 1. Espectro FT-IR de los materiales de sílica



Esquema 1.

### 3 EXPERIMENTOS DE ADSORCION

#### 3.1 Bentazona

En el Esquema 1 se muestra el equilibrio ácido-base en solución acuosa de la bentazona (Caldas et al., 2015). En cuanto al valor de pKa de este plaguicida, se puede suponer que la bentazona existe principalmente como un anión a pH neutro.

La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción de bentazona a diferentes valores de fuerza iónica (0.010; 0.50 y 1.0) sobre sílica amorfa y funcionalizada a temperatura ambiente (298 K). Todas las isotermas son de tipo Ib según la clasificación de la IUPAC (Sing et al., 1985).

Las capacidades máximas de adsorción disminuyen claramente en el orden  $\text{Si-NH}_2 > \text{Si-OH} > \text{Si-SH}$  en las tres fuerzas iónicas.  $\text{Si-NH}_2$  muestra un incremento de aproximadamente 5% con respecto a la sílica prístina, mientras que para  $\text{Si-SH}$  se reduce en un 65%. Estos cambios en la adsorción no pueden atribuirse a cambios en superficie específica, sino a cambios en la superficie del adsorbente. De acuerdo con los valores de  $\text{pK}_a$  de los grupos funcionales en los tres adsorbentes, se espera que a pH neutro las superficies de sílica y  $\text{Si-SH}$  permanezcan neutras, mientras que la superficie de  $\text{Si-NH}_2$  tiene una naturaleza principalmente catiónica (sería, en realidad,  $\text{Si-NH}_3^+$ ). Para la bentazona, que existe en forma aniónica en la sílica, la principal interacción adsorbente-adsorbato debe ser el enlace de hidrógeno. Se espera que la atracción sea más débil en el caso de  $\text{Si-SH}$ .

Por otro lado, un aumento en la fuerza iónica genera un aumento de la capacidad de adsorción de la bentazona sobre los materiales adsorbentes. Por ejemplo, al pasar de 0,010 a 0,50 de fuerza iónica, las capacidades máximas de adsorción aumentan un 40 % para  $\text{Si-OH}$ , un 60 % para  $\text{Si-NH}_2$  y más del 300 % para  $\text{Si-SH}$ . Una posible explicación a este hecho es que la alta concentración de sal genera una disminución de la solubilidad de los compuestos orgánicos en medios acuosos. Este efecto, conocido como “efecto salino” (Endo et al., 2012), provoca una reducción en la solubilidad de la bentazona y, por lo tanto, cambia el equilibrio de adsorción y hace que más moléculas de plaguicidas se asienten en la superficie del sólido.

En soluciones de 5 a 20  $\text{mgL}^{-1}$  de concentración inicial,  $\text{Si-NH}_2$  elimina entre el 50 % y el 70 % de la bentazona de la fase líquida (a fuerzas iónicas de 0,010 y 1,0 respectivamente).

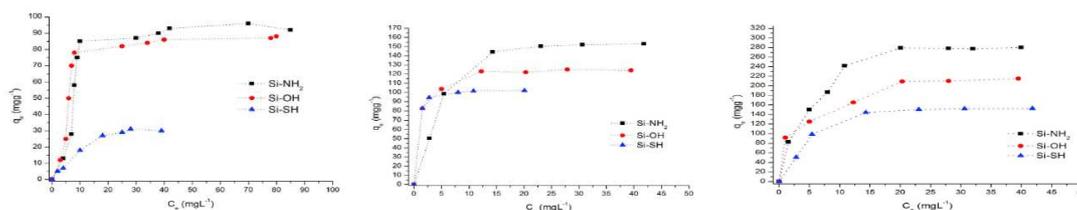


Figura 3. Isothermas de adsorción de bentazona sobre sílica ( $\text{Si-OH}$ ) y materiales funcionalizados  $\text{Si-NH}_2$  y  $\text{Si-SH}$  a 298 K y fuerza iónica 0,010, 0,50 y 1,0 respectivamente (izquierda a derecha).

### 3.2 Imazapyc

En el Esquema 2 se muestra los equilibrios ácido-base en solución acuosa de Imazapyc (de Oliveira Arias et al., 2014). En cuanto a los valores de  $\text{pK}_a$  de este pesticida, se puede suponer que imazapyc existe principalmente como un doble ion a pH neutro.

Isothermas de adsorción de imazapyc (a fuerzas iónicas de 0,010, 0,50 y 1,0) sobre sílica amorfa y funcionalizada a 298 K se muestran en la Figura 4. Todas las isothermas son de tipo Ib según la clasificación de la IUPAC.

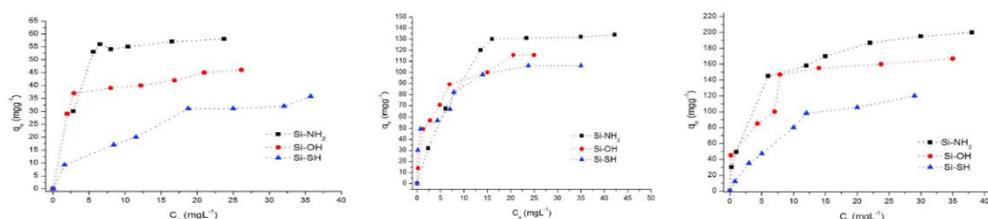
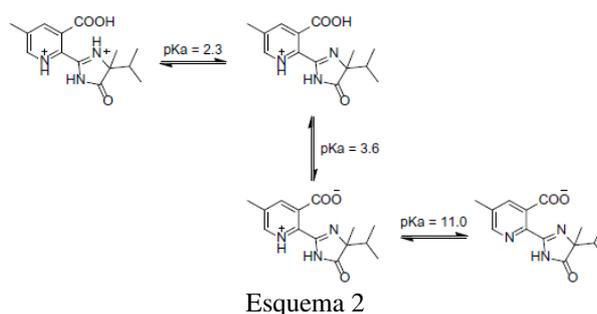


Figura 4. Isothermas de adsorción de imazapyc sobre sílica ( $\text{Si-OH}$ ) y materiales funcionalizados  $\text{Si-NH}_2$  y  $\text{Si-SH}$  a 298 K y fuerza iónica 0,010, 0,50 y 1,0 respectivamente (izquierda a derecha).



Las isothermas obtenidas por adsorción de imazapyc muestran el mismo patrón observado en el caso de la bentazona: 1) Las capacidades máximas de adsorción disminuyen en el orden  $\text{Si-NH}_2 > \text{Si-OH} > \text{Si-SH}$ ; y 2) un aumento en fuerzas iónicas provoca un aumento de las capacidades máximas de adsorción. Las explicaciones a estos hechos son análogas a las expuestas en el caso de la bentazona.

En el caso del imazapyc, se puede observar como las cantidades adsorbidas son menores en comparación con las obtenidas en los experimentos de eliminación de bentazona. Esto se explica porque imazapyc tiene mayor solubilidad en fase acuosa ( $2230 \text{ mgL}^{-1}$  vs  $570 \text{ mgL}^{-1}$  para bentazona a  $298 \text{ K}$ ) y mayor volumen molecular ( $0.415 \text{ nm}^3$  para imazapyc vs  $0.217 \text{ nm}^3$  para bentazona).

En soluciones de  $10$  a  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de concentración inicial,  $\text{Si-NH}_2$ , elimina entre  $40\%$  y  $50\%$  de imazapyc de la fase líquida a  $0,010$  y  $1,0$  fuerzas iónicas, respectivamente.

#### 4 ANÁLISIS COMPUTACIONAL

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965) es empleada para el modelado mecánico cuántico computacional utilizado en la ciencia de materiales para investigar las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas de muchos cuerpos, en particular, los átomos, las moléculas y las fases condensadas. Los cálculos DFT pueden proporcionar una herramienta útil para la predicción de las interacciones entre moléculas y superficies. En el presente trabajo, hemos seleccionado el herbicida imazapyc para realizar un análisis computacional complementario para contribuir al conocimiento del fenómeno de adsorción en los materiales de sílica. Para los cálculos DFT (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965), hemos empleado el método de PAW (Blochl, 1994; Kresse y Furthmüller, 1996; Kresse y Joubert, 1999) y el gradiente generalizado (GGA) con el funcional Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al.*, 1996; Perdew *et al.*, 1997) implementado con Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) (<http://www.vasp.at/>), aplicando la corrección Grimme-D2 (Grimme, 2006) y un análisis complementario de cargas de Bader (Bader, 1990; Tang *et al.*, 2009). La búsqueda de las configuraciones de menor energía para el imazapyc adsorbido sobre los materiales  $\text{Si-OH}$ ,  $\text{Si-NH}_2$  y  $\text{Si-SH}$  se realizó a partir de la optimización de todas las geometrías. La disminución de la energía de adsorción del herbicida imazapyc sobre los materiales estudiados se produce en el orden:  $\text{Si-NH}_2 > \text{Si-OH} > \text{Si-SH}$ , y esto concuerda con los resultados experimentales. En la Tabla 2 se pueden observar las energías de adsorción relativas entre los diferentes materiales.

La estructura electrónica proporciona datos adicionales sobre la interacción adsorbato-sustrato, y el intercambio electrónico puede considerarse para comprender el proceso de adsorción. Los cálculos DFT muestran que las variaciones de carga electrónica ocurren principalmente en la interfaz entre los anillos de imazapyc y los grupos funcionales más cercanos a la molécula. Cuando imazapyc es adsorbido sobre los materiales, la molécula presenta la carga que se muestra en la Tabla 3 (ver Figura 5). Después de la adsorción, se presenta un reordenamiento de la carga electrónica en la molécula; en consecuencia, ocurren cambios en la carga parcial. El resultado muestra que se presentan cambios mayores, y además, más átomos de imazapyc están involucrados en las interacciones cuando la molécula se adsorbe sobre Si-NH<sub>2</sub>, lo que concuerda con la energía de adsorción más favorable obtenida para este material.

Imazapyc – Sílica	$\Delta E$ (Kcalmol <sup>-1</sup> )
Si-OH	0
Si-NH <sub>2</sub>	-14.7
Si-SH	+19.5

Tabla 2: Energías de adsorción relativas para Imazapyc en los materiales de sílica.

Átomo	Imaz en Si-OH	Imaz en Si-NH <sub>2</sub>	Imaz en Si-SH
C1	2.602	2.648	2.619
C2	3.970	3.975	4.007
C3	4.017	4.012	3.996
C4	3.821	4.122	3.994
C5	2.600	2.625	2.500
C6	1.276	1.207	1.252
C7	4.016	3.975	4.000
C8	1.233	1.271	1.302
C9	3.710	3.709	3.708
C10	1.249	1.246	1.244
C11	4.045	4.024	4.000
C12	3.916	3.887	3.900
C13	3.952	3.945	3.955
C14	3.957	4.067	3.863
H15	0.822	0.892	0.860
H16	0.908	0.995	0.978
H17	0.001	0.001	0.001
H18	0.987	0.970	0.931
H19	0.990	0.961	0.971
H20	0.889	0.955	0.964
H21	0.915	0.918	0.890
H22	0.990	0.974	0.931
H23	0.984	1.001	1.030
H24	1.067	1.059	0.976
H25	1.003	0.946	0.985
H26	1.002	1.047	1.020
H27	1.019	1.043	1.025
H28	1.029	1.015	1.046
H29	1.003	0.980	0.955
H30	0.968	0.932	0.951
H31	0.000	0.001	0.001
O32	7.865	7.770	7.891
O33	7.854	7.717	7.885
O34	7.928	7.891	7.937
N35	7.758	7.552	7.915
N36	7.840	7.730	7.900
N37	7.124	7.113	7.146

Tabla 3: Carga parcial en los átomos de la molécula Imazapyc (Imaz) adsorbida en los materiales Si-OH, Si-NH<sub>2</sub> y Si-SH.

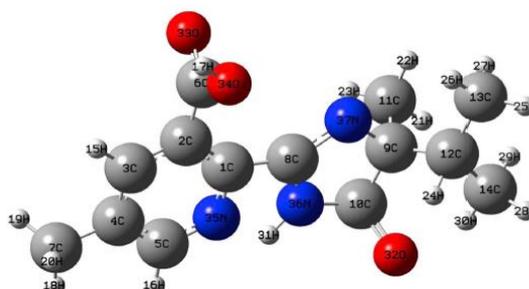


Figura 5: Molécula de Imazapyc. Referencia para átomos (Tabla 3).

## 5 MODELADO

Las isothermas obtenidas para ambos plaguicidas a 0,010 de fuerza iónica en los tres materiales (Figura 3 y Figura 4) fueron ajustadas según los modelos de Langmuir y Freundlich, cuyas expresiones matemáticas se dan en las Ecs. 1 y 2. En estas ecuaciones,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en equilibrio que se calculó con la Ec. 3, mientras que  $K_L$ ,  $q_0$ ,  $K_F$  y  $n$  son los parámetros característicos de cada modelo. La Tabla 4 resume los valores experimentales obtenidos.

$$q_e = \frac{q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1) \quad q_e = K_L \cdot C_e^{1/2} \quad (2) \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (3)$$

Los valores de  $R^2$  muestran que todas las isothermas se adaptan mejor al modelo de Langmuir que al de Freundlich, y este hecho sugiere que el proceso de adsorción es físico, y que el adsorbato se adsorbe en una monocapa (Tang et al., 2019). Los parámetros de isoterma de Langmuir para las isothermas obtenidas con bentazona e imazapyc en los tres adsorbentes para las fuerzas iónicas de 0,01, 0,50 y 1,00 se muestran en la Tabla 5.

Modelo	Parámetros	Bentazona			Imazapic		
		Si-OH	Si-NH <sub>2</sub>	Si-SH	Si-OH	Si-NH <sub>2</sub>	Si-SH
Langmuir	$q_0(\text{mgg}^{-1})$	87.4	90.7	37.1	45.7	67.8	47.1
	$K_L(\text{Lmg}^{-1})$	0.912	0.542	0.0881	1.000	0.418	0.0781
	$R^2$	0.9891	0.9991	0.9914	0.9811	0.9495	0.9831
Freundlich	$K_F(\text{mgg}^{-1})$	88.8	90.3	7.1951	28.8	30.3	7.20
	$n$	4.05	4.22	2.23	7.05	4.22	2.23
	$R^2$	0.9234	0.8852	0.9741	0.9134	0.8852	0.9741

Tabla 4: Parámetros obtenidos para el ajuste de las isothermas a los modelos de Langmuir y Freundlich (a 0,01 NaCl y 298 K).

Langmuir		Si-OH			Si-NH <sub>2</sub>			Si-SH		
		Fuerza iónica			Fuerza iónica			Fuerza iónica		
		0.01	0.50	1.00	0.01	0.50	1.00	0.01	0.50	1.00
Bentazona	q <sub>0</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	87.4	127.6	220.5	90.7	195.7	327.5	37.1	113.7	155.6
	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	0.912	0.580	0.442	0.542	0.117	0.197	0.088	0.843	0.194
	R <sup>2</sup>	0.981	0.967	0.968	0.999	0.953	0.965	0.991	0.968	0.939
Imazapyc	Q <sub>0</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	45.7	119.0	176.9	67.8	166.8	211.1	47.1	97.6	166.6
	K <sub>L</sub> (Lmg <sup>-1</sup> )	1.00	0.502	0.349	0.418	0.141	0.326	0.078	0.911	0.0931
	R <sup>2</sup>	0.981	0.978	0.989	0.949	0.963	0.991	0.983	0.926	0.989

Tabla 5: Parámetros de Langmuir para las isotermas obtenidas con bentazona e imazapyc en los tres adsorbentes a fuerzas iónicas 0,01, 0,50 y 1,00.

## 6 CONCLUSION

Los materiales síliceos fueron sintetizados agregando grupos amino y tiol en la superficie de la sílica amorfa. La síntesis se pudo corroborar a partir del análisis FT-IR de los diferentes materiales comparándolos con el material de partida. Se estudió el equilibrio de adsorción de los pesticidas bentazona e imazapyc en tres materiales Si-OH, Si-NH<sub>2</sub> y Si-SH. También se analizó el efecto del aumento de la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados, concluyendo que un aumento en la concentración salina genera un aumento en la cantidad de plaguicida adsorbido. Los experimentos de adsorción sobre la sílica amorfa y la sílica funcionalizada mostraron que su capacidad de adsorción es adecuada para la eliminación de estos pesticidas. Las capacidades más altas se lograron con el material funcionalizado con amino (Si-NH<sub>2</sub>), alcanzando un valor de 90 y 55 mgg<sup>-1</sup> a una fuerza iónica de 0.010 para bentazona e imazapyc, respectivamente, llegando a 280 y 138 mgg<sup>-1</sup> a una fuerza iónica fuerza de 1.0. Estos valores arrojan una eficiencia de 50 a 70 % en la eliminación de bentazona y de 40 a 50 % en la eliminación de imazapyc de soluciones que contienen una concentración inicial de pesticida de 10 a 20 mgL<sup>-1</sup>, lo que convierte al Si-NH<sub>2</sub> en un material posible para la remediación ambiental.

## REFERENCIAS

- Anbia, M., Salehi, S. *Dyes Pigments* 94:1–9, 2012.
- Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon, Oxford, 1990.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.* 73:3155–3158, 1951.
- Battaglin, W.A., Furlong, E.T., Burkhardt, M.R., Peter, C. *J. Sci. Total Environ.* 248:123–133, 2000.
- Bell, R.J., Bird, N.F., Dean, P.J. *J. Phys. C Solid State Phys.* 72: 299–303, 1968.
- Bloch, P.E. *Phys. Rev. B* 50: 17953–17979, 1994.
- Bruzzoniti, M.C., De Carlo, R.M., Rivoira, L., Del Bubba, M., Pavani, M., Riatti, M., Onida, B. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23: 5399–5409, 2016.
- Caldas, S.S., Rombaldi, C., de Oliveira Arias, J.L., Cardoso Marube, L., Primel, E.G. *Talanta* 146: 676–688, 2015.
- Crudden, C.M., Sateesh, M., Lewis, R. Roxanne, 2005. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 10045–10050.
- Endo, S., Pfennigsdorff, A., Goss, K.U. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1496–1503.

- Galarneau, A., Villemo, F., Rodriguez, J., Fajula, F., Coasne, B., 2014. *Langmuir* 30: 13266–13274, 2012.
- Grimme, S. *J. Comput. Chem.* 27: 1787–1799, 2006.
- Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev.* 136: 864–B871, 1964.
- Howarter, J.A., Youngblood, J.P. *Langmuir* 22: 11142–11147, 2006.
- Huber, R., Otto, S. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 137: 111–134, 1994.
- Kohn, W., Sham, L. *J. Phys. Rev.* 140: 1133–A1138, 1965.
- Kresse, G., Furthmuller, J. *Comput. Mater. Sci.* 6 (1): 15–50, 1996.
- Kresse, G., Joubert, D. *Phys. Rev. B* 59 (3): 1758–1777, 1999.
- Li, J., Wang, L., Qi, T., Zhou, Y., Liu, C., Chu, J., Zhang, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* 110: 442–450, 2008.
- Li, K., Liu, W., Xu, D., Lee, S. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5362–5366, 2003.
- LlansolaPortoles, M.J., Rodriguez Nieto, F., Sori, D.B., Amalvy, J.I., Peruzzo, P.J., Martire, D.O., Kotler, M.O., Holub, O., Gonzalez, M.C. *J. Phys. Chem. C* 113:13694–13702, 2009.
- Macquarrie, D.J., Jackson, D.B., Mdoe, J.E.G., Clark, J.H. *New J. Chem.* 23: 539–544, 1999.
- Makavipour, F., Pashley, R.M. *Chem. Eng. J.* 262: 119–124, 2015.
- Morrow, B.A., McFarlan, A.J. *J. Phys. Chem.* 96, 1395–1400, 1992.
- Najafia, M., Yousefi, Y., Rafati, A.A. *Sep. Purif. Technol.* 85, 193 (205.). de Oliveira Arias, J.L., Rombaldi, C., Caldas, S.S., Primel, E.G., 2014. *J. Chromatogr. A* 1360: 66–75, 2012.
- Ossenkamp, G.C., Kemmitt, T., Johnston, J.H. *Langmuir* 18: 5749–5754, 2002.
- Pasternack, R.M., Amy, S.R., Chabal, Y.J. *Langmuir* 24: 12963–12971, 2008.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865, 1996.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 78: 1396, 1997.
- Pretsch, E., Buhlmann, P., Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Fourth, Revised and Enlarged Edition.* Springer, Berlin, 2009.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Hans-Georg, F. *Sci. Total Environ.* 384: 1–35, 2007.
- Romero, E., Rasero, F. Sanchez, Pena, A., Colina, C., Dios, G. *Pestic. Manag. Sci.* 47: 7–15, 1996.
- Saeung, S., Boonamnuyvitaya, V. *J. Environ. Sci.* 20: 379–384, 2008.
- Schirmer, U., Jeschke, P., Witschel, M. *Modern Crop Protection Compounds. Herbicides,* Press: John Wiley & Sons, 2016.
- Sharma, P., Gupta, M. *Green Chem.* 17: 1100–1106, 2015.
- Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* 57: 603–619, 1985.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., T. Siemieniowska, *Pure Applied Chemistry*, 57: 603 – 619, 1985.
- Tan, S., Evans, R.R., Dahmer, M.L., Singh, B.K., Shaner, D.L. *Pestici. Manag. Sci.* 61: 246–257, 2005.
- Tang, W., Sanville, E., Henkelman, G. *J. Phys. Condens. Matter* 21: 84204–84210, 2009.
- Thamilselvi, V., Vedhaiyan Radha, K. *Korean J. Chem. Eng.* 34 (6): 1801–1812, 2017.
- Tozzi, E., Harker, K.N., Blackshaw, R.E., O'Donovan, J.T., Strelkov, S.E., Willenborg, C.J. *Agron. J.* 108: 358–364, 2016.
- World Health Organization (2014) *Bentazone in Drinking Water*, [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/Bentazone\\_background\\_new.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/Bentazone_background_new.pdf).
- Zhao, X.S., Lu, G.Q. *J. Phys. Chem. B* 102: 1556–1561, 1998.