



CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN A.C.

POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

**ESTUDIO SOBRE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL PESTICIDA IMIDACLOPRID  
EN NANO-ARCILLAS DE PALIGORSKITA**

Tesis que presenta:

FERNANDO PALMA ESTRELLA

En opción al título de  
Maestro en Ciencias  
(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México, Marzo del 2018

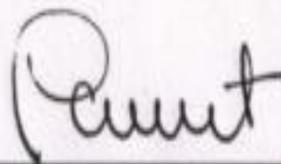
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.  
POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS*



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Fernando Palma Estrella titulado **"Estudio Sobre la Capacidad de Adsorción del Pesticida Imidacloprid en Nano-Arcillas de Paligorskita"** fue realizado en los laboratorios de la Unidad De Materiales, dentro de la línea de investigación de "Materiales Compuestos y Nanomateriales", del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Pedro Iván González Chi, dentro de la opción de Maestría, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.



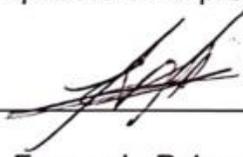
---

Dr. Manuel Martínez Estévez  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 8 de Marzo de 2018

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



---

Fernando Palma Estrella

## Agradecimientos

Al **Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY)** por permitir la realización de este proyecto de investigación en las instalaciones de la Unidad de Materiales.

Al **CONACYT** por la beca No. 587398 otorgada para la realización de este proyecto de investigación.

Al **Dr. Pedro Iván González Chi**, por aceptarme en su grupo de trabajo y tener la confianza para que realice este proyecto de investigación, así mismo por su tiempo para efectuar todas las correcciones de este trabajo, los consejos al momento de tomar decisiones importantes y la valiosa asesoría que nunca fue negada durante toda mi estancia. Pero sobre todo agradezco la amistad brindada durante muchos años.

A mi comité revisor, **Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón** y al **Dr. Felipe Barrera Méndez** por el tiempo dedicado a las correcciones de este trabajo, así como los reportes de avances semestrales. Así mismo a la **Dra. María Ortencia González Díaz** y al **Dr. Cristian Carrera Figueiras**, por el tiempo dedicado a las correcciones, sugerencias y recomendaciones aportadas para la realización de este trabajo.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida, por la realización de las pruebas de caracterización de XRD y XPS. Los cuales se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales. Se agradece a la **Dra. Patricia Quintana** y al **M.C. Daniel Aguilar** por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas e identificación de fases cristalinas.

A los técnicos de la unidad de materiales:

**M.C. Cesar Martín Barrera** por todo su apoyo técnico durante la realización del proyecto de investigación. **Q.I. Santiago Duarte Aranda** por su apoyo brindado para realizar la caracterización de las arcillas por medio de SEM, EDX y FTIR. **Q.I. Rossana Faride Vargas Coronado** por su apoyo brindado para realizar la caracterización de las arcillas por FTIR, así como el apoyo técnico y asesoramiento en el uso del espectrofotómetro UV-Vis. **M.C. María Verónica Moreno Chulim** y al **Dr. Alejandro May May**, por el apoyo de equipos y reactivos durante mi estancia en el laboratorio.

A la **Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán** y al **M.C. José Martín Baas López** por su apoyo brindado para la caracterización de las arcillas por análisis BET, las cuales fueron realizadas en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable del CICY, así mismo a la Unidad de Biotecnología del CICY por permitir la utilización de la centrifuga.

A mis compañeros de maestría por todo su apoyo y sus conocimientos compartidos durante todo este tiempo. Así mismo a mis compañeros del grupo de trabajo de nano-arcillas los cuales siempre brindaron su ayuda y amistad, en especial a **Enrique Torres López**, por todo el apoyo y guía desde el inicio de mi etapa en el laboratorio, así para la realización de pruebas experimentales que amablemente siempre estuvo dispuesto a ayudar.

Finalmente, a mi familia que siempre ha sido el pilar más importante de mi vida, siempre me han apoyado y dado la fuerza y las palabras correctas para seguir adelante. Mi madre **Noemí del Pilar Estrella Rena** que siempre ha sido mi modelo que seguir, un gran ejemplo de vida, por todo el sacrificio, esfuerzo y todo el amor incondicional que ha tenido con nosotros. Mi hermano **José Renán Palma Estrella** por siempre impulsarme a alcanzar nuevas metas en mi vida y mi hermano **Luis Alberto Palma Estrella** que durante este proyecto pasé uno de los momentos más difíciles de mi vida al ya no tenerte a mi lado, siempre supiste como animarme, apoyarme y querer a tu familia con tu sello particular, siempre te recordare. A **Nancy López Rodríguez** por todo su amor, cariño, apoyo y ánimos que me ha brindado desde que tengo la fortuna de estar con ella. Por último, a **Sergio Cetina** y **Monse Estrella**, por siempre crear momentos increíbles e inolvidables a su lado.

## ÍNDICE

Introducción .....	1
Hipótesis.....	5
Objetivos .....	5
Capítulo 1. Marco Teórico.....	6
1.1 Características y problemas asociados con el suelo de Yucatán .....	7
1.2 Pesticidas .....	9
1.2.1 Clasificación de pesticidas .....	10
1.3 Neonicotinoides .....	14
1.3.1 Propiedades químicas de los neonicotinoides.....	16
1.3.2 Imidacloprid .....	18
1.4 Silicatos .....	21
1.4.1 Filosilicatos .....	22
1.4.2 Arcillas .....	22
1.4.3 Paligorskita .....	27
1.5 Silanos.....	29
1.5.1 Reacción de los Silanos.....	30
1.5.2 Silanos 3-(Glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (ECET) .....	32
1.6 Antecedentes del uso de arcillas para eliminación de contaminantes .....	33
Capítulo 2. Materiales y Métodos.....	35
2.1 Materiales .....	36
2.2 Métodos.....	36
2.2.1 Lavado de Arcilla de Paligorskita .....	36
2.2.2 Purificación de Arcilla de Paligorskita.....	37
2.2.3 Activación Térmica.....	37
2.2.4 Activación Termo-ácida.....	37
2.2.5 Métodos para la Silanización de la Arcilla de Paligorskita .....	38
a) Método 1. Silanización en medio acuoso .....	38
b) Método 2. Silanización en medio etanólico.....	38
c) Método 3. Silanización en medio de tolueno .....	39
2.2.6 Caracterización de la arcilla de Paligorskita .....	39
2.2.6.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX) .....	39
2.2.6.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	40

2.2.6.3 Porosidad y Área Superficial por el Método BET .....	40
2.2.6.4 Análisis por Difracción de Rayos X (XDR) .....	40
2.2.6.5 Análisis por Espectrofotometría de Rayos X (XPS) .....	41
2.2.7 Detección del Pesticida por Espectrofotometría de UV-Visible.....	41
2.2.7.1 Longitud de Onda Característico del Pesticida .....	41
2.2.7.2 Curva de Calibración .....	41
2.2.8 Pruebas de Absorción del Imidacloprid .....	43
2.2.8.1 Absorción de Imidacloprid Comercial Confol ® 350 SC Dragón en Arcilla de Paligorskita Silanizada .....	43
2.2.8.2 Saturación de la Arcilla de Paligorskita Silanzada con Imidacloprid Pestanal® Grado Analítico .....	43
Capítulo 3. Resultados y Discusión .....	45
3.1 Análisis Morfológico de las Arcillas de Paligorskita Prístina y Tratadas.....	46
3.1.1 Análisis Micrográficos (SEM) de las Arcillas Tratadas.....	46
3.1.2 Análisis EDX de las Arcillas Tratadas .....	48
3.1.3 Análisis XPS de las Arcillas Tratadas.....	50
3.1.4 Difracción de Rayos X (DRX) de las Arcillas Tratadas .....	52
3.1.5 Análisis BET de la Arcillas Tratadas.....	54
3.1.6 Espectro FTIR de las Arcillas Tratadas .....	55
3.2 Análisis de las Arcillas Silanizadas .....	57
3.2.1 Espectros FTIR de los Silanos GPTMS y ECET .....	57
3.2.2 Espectros FTIR de las Arcillas Modificadas con el Silano GPTMS.....	59
3.2.3 Espectros FTIR de las Arcillas Modificadas con el Silano ECET .....	64
3.2.4 Análisis XPS de Arcillas Silanizadas .....	70
3.3 Pruebas de Absorción.....	74
3.3.1 Longitud de Onda de Absorción UV-Visible del Imidacloprid.....	74
3.3.2 Curva de Calibración del Imidacloprid.....	75
3.3.2.1 Imidacloprid Comercial Confol 350 sc.....	75
3.3.2.2 Imidacloprid Grado Reactivo Pestanal® .....	76
3.3.3 Pruebas de Absorción del Imidacloprid en Arcilla de Paligorskita Silanizada ...	77
3.3.3.1 Imidacloprid Comercial Confol 350 sc.....	77
3.3.3.2 Prueba de Saturación con Imidacloprid Grado Reactivo Pestanal® .....	79
3.3.4 Caracterización de las Arcillas Después de Someterlas a los Procesos de Absorción del Imidacloprid.....	82
3.3.4.1 Análisis FTIR del Imidacloprid .....	82

3.3.4.2 FTIR de las Arcillas Silanizadas con GPTMS y ECET Sometidas a los Procesos de Absorción del Imidacloprid.....	83
3.3.4.3 Análisis XPS de las Arcillas Silanizadas con GPTMS y ECET Sometidas a los Procesos de Absorción del Imidacloprid .....	84
3.3.5 Caracterización de los Residuos en el Sobrenadante de las Pruebas de Saturación .....	88
3.3.5.1 Análisis EDX de los Residuos en el Sobrenadante de las Pruebas de Saturación.....	88
3.3.5.2 Análisis FTIR de los residuos en el sobrenadante de las pruebas de saturación .....	88
Conclusiones .....	91
Recomendaciones Futuras .....	93
Bibliografía.....	94
ANEXO A .....	100
ANEXO B .....	103

## Lista de Figuras

Figura 1.- Estructura Química de Imidacloprid.....	19
Figura 2.- Estructuras básicas de las arcillas donde a) capa tetraédrica y b) capa octaédrica.....	24
Figura 3.- Estructura final de la conformación 1:1.....	25
Figura 4.- Estructura final de la conformación 2:1.....	25
Figura 5.- Estructura espacial de la Paligorskita.....	28
Figura 6.- Principales reacciones de condensación de los agentes de acoplamiento tipo silano.....	31
Figura 7.- Molécula de los silanos 3-(Glicididoxipropil)trimetoxisilano (a) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (b).....	32
Figura 8.- Micrografías de la arcilla de Paligorskita lavada en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).....	46
Figura 9.- Micrografías de la arcilla de Paligorskita purificada en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).....	47
Figura 10.- Micrografías de la arcilla de Paligorskita térmica en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).....	47
Figura 11.- Micrografías de la arcilla de Paligorskita termo-ácida en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).....	48
Figura 12.- Difractograma EDX correspondiente a las arcillas: lavada, purificada, térmica y termo-ácida.....	49
Figura 13.- Espectro XPS de la arcilla de Paligorskita Lavada (Lav), Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termoac).....	51
Figura 14.- Análisis XPS por elemento presentes en la arcilla de Paligorskita Lavada (Lav), Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termac).....	52
Figura 15.- Patrones de difracción de rayos X de la Paligorskita, Lavada (Lav), Purificada (Pur), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termoac).....	53
Figura 16.- Ampliación de los patrones de difracción de rayos X de la Paligorskita, Lavada (Lav), Purificada (Puri), Térmica (term) y Termo-ácida (Termoac), donde a) picos de calita (29.4°) y ankerita (30.7°); b) Pico 8.4°.....	53
Figura 17.- Isotermas de Adsorción-Desorción de N <sub>2</sub> a 77 °K de arcillas de Paligorskita.....	54
Figura 18.- Arcilla ácida (a) y termo-ácida (b).....	55
Figura 19.- Espectro FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termac).....	56
Figura 20.- Espectro FTIR de 3-(Glicididoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (ECET).....	58

Figura 21.- Esquema general de la interacción del pesticida imidacloprid con la arcilla de paligorskita donde: a) reacción silano GPTMS-Paligorskita y b) interacción imidacloprid-silano GPTMS.....	60
Figura 22.- Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso por 1h (PuriSilAgua1) y 24 h (PurSilAgua24) con el silano GPTMS.....	61
Figura 23.- Ampliación de los espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso por 1 h (PuriSilAgua1h) y 24 h (PurSilAgua24h) con el silano GPTMS. a) círculo azul, b) círculo café.....	62
Figura 24.- Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada (PuriSilTol) en un medio de tolueno con el silano GPTMS.....	62
Figura 25.- Ampliaciones de los espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada (PuriSilTol) con el silano GPTMS en un medio de tolueno a) círculo azul, b) círculo café.....	63
Figura 26.- Esquema general de la interacción del pesticida imidacloprid con la arcilla de paligorskita donde: a) reacción silano ECET-Paligorskita y b) interacción imidacloprid-silano ECET.....	65
Figura 27.- Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso con el Silano ECET por 1h (PuriSil2Agua1hr) y 24 h (PurSil2Agua24hr).....	66
Figura 28.- Ampliación de los espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso con el Silano ECET por 1 h (PuriSil2Agua1hr) y 24 h (PurSil2Agua24hr). a) Círculo azul, b) Círculo café.....	67
Figura 29.- Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada 6 h en un medio de tolueno con el Silano ECET (PurSil2ToL).....	67
Figura 30.- Ampliaciones de los espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada 6 h (PuriSil2ToL) con el Silano ECET en un medio de tolueno a) círculo azul, b) círculo café.....	68
Figura 31.- Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano ECET por 1h (PuriSil2EtAg1hr) y 24 h (PurSil2EtAg24hr).....	68
Figura 32.- Ampliación de los espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano ECET por 1 h (PurSil2EtAg1hr) y 24 h (PurSil2EtAg24hr). a) círculo azul, b) círculo café.....	69
Figura 33.- Espectros XPS de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol).....	71
Figura 34.- Análisis por elemento presentes en la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol).....	72
Figura 35.- Análisis de las alturas de los picos por elemento presentes en la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol).....	73

Figura 36.- Barrido de longitud de onda de las diluciones de Pestanal® según la sección 2.2.7.1: a) $7.5 \times 10^{-3}$ mg/ml b) $6 \times 10^{-3}$ mg/ml; c) $4.5 \times 10^{-3}$ mg/ml; d) $3 \times 10^{-3}$ mg/ml; e) $1.5 \times 10^{-3}$ mg/ml.....	74
Figura 37.- Curva de calibración del imidacloprid comercial Confol 350 sc: absorbancia (269 nm) de las diferentes concentraciones de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (I).....	75
Figura 38.- Curva de calibración absorbancia (269 nm) vs concentración de imidacloprid grado reactivo Pestanal® de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (II).....	76
Figura 39.- Absorbancia vs concentración de imidacloprid comercial Confol 350 sc en los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de absorción de la sección 2.2.8.2. Longitud de onda: 269 nm.....	78
Figura 40.- Espectros UV-Visible de los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de absorción de la sección 2.2.8.2 (a): a) PuriSil2Tol; b) PuriSil2EtAg1h; c) TermSil2EtAg24h; d) PuriSil2Agua1h.....	78
Figura 41.- Concentración de imidacloprid Pestanal® en el sobrenadante vs tiempo de absorción de las arcillas sometidas al procedimiento de saturación de la sección 2.2.8.2. Longitud de onda: 269 nm.....	80
Figura 42.- Sobrenadante obtenido del tiempo de 24 h de acuerdo a sección (2.2.8.2)..	81
Figura 43.- Espectros UV-Visible de los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de saturación de la sección 2.2.8.2 para diferentes tiempos de absorción, donde: 1) PuriSiLAGua24h, 2) PuriSiLTol, 3) PuriSil2Agua1h y 4) PuriSil2Tol.....	81
Figura 44.- Espectro FTIR de la molécula de Imidacloprid Pestanal® .....	83
Figura 45.- Espectro FTIR de las arcillas purificada y tratadas con GPTMS después de la reacción de absorción con el imidacloprid, sección 2.2.8.2.....	84
Figura 46.- Espectro FTIR de las arcillas purificada y tratadas con ECET después de la reacción de absorción del imidacloprid, sección 2.2.8.2.....	84
Figura 47.- Espectros XPS de la arcilla de paligorskita purificada (Puri), y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24hImida y PuriSiLTollimda) y ECET (PuriSil2Agua1hImida y PuriSil2Tollimda); ambas después de ser sometidas a saturación con imidacloprid Pestanal®.....	85
Figura 48.- Ampliación del espectro XPS de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24hImida y PuriSiLTollimda) y ECET (PuriSil2Agua1hImida y PuriSil2Tollimda); ambas después de ser sometidas a saturación con imidacloprid Pestanal®.....	86
Figura 49.- Análisis por elemento presentes en la arcilla de Paligorskita Purificada (Pur) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24hImida y PuriSiLTollimda) y ECET (PuriSil2Agua1hImida y PuriSil2Tollimda); ambas después de ser sometidas a saturación con imidacloprid Pestanal®.....	87
Figura 50.- Espectro FTIR de los residuos del sobrenadante de la arcilla silanizada con GPTMS (PuriSiLTol), después del proceso de saturación.....	89

Figura 51.- Espectro FTIR de los residuos del sobrenadante de la arcilla silanizada con ECET (PuriSil2Agua1h), después de la prueba de saturación..... 90

## Lista de tablas

Tabla 1.- Clasificación de pesticidas de acuerdo con organismo objetivo.....	11
Tabla 2.- Clasificación de la toxicidad de pesticidas de acuerdo a la GHS.....	14
Tabla 3.- Propiedades de filtración de varios insecticidas sistemáticos (PPDB 2012).....	18
Tabla 4.- Propiedades fisicoquímicas del imidacloprid.....	20
Tabla 5. Sistema de clasificación de los filosilicatos.....	26
Tabla 6.- Proporción porcentual de los elementos presentes en las zonas de análisis....	49
Tabla 7.- Porcentaje atómico de arcilla de Paligorskita Lavada (Lav), Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termac).....	51
Tabla 8.- Parámetros superficiales obtenidos por el método BET.....	55
Tabla 9.- Posición y asignación de las bandas de infrarrojo de la arcilla de Paligorskita.....	57
Tabla 10.- Posición y asignación de las bandas de infrarrojo de los silanos 3-Glicididoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (ECET).....	58
Tabla 11.- Condiciones de reacción para la silanización de la arcilla de Paligorskita.....	59
Tabla 12.- Observaciones finales de la reacción de silanización con el Silano GPTMS de la arcilla de Paligorskita.....	64
Tabla 13.- Observaciones finales de la reacción de silanización con el Silano ECET de la arcilla de Paligorskita.....	70
Tabla 14.- Porcentaje atómico de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol).....	72
Tabla 15.- Altura de los picos de los elementos en la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol).....	73
Tabla 16.- Concentraciones de las diluciones de Pestanal®.....	74
Tabla 17.- Valores de absorbancia (269 nm) a diferentes concentraciones de las diluciones de Confol 350 sc de la sección 2.2.7.2 (I).....	75
Tabla 18.- Absorbancia (269 nm) a diferentes concentraciones de imidacloprid grado reactivo Pestanal® de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (II).....	76
Tabla 19.- Absorbancia y concentración de imidacloprid comercial Confol 350 sc en los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de absorción de la sección 2.2.8.1. Longitud de onda: 269 nm.....	77
Tabla 20.- Absorbancia y concentración de imidacloprid Pestanal® en los sobrenadantes de cada una de las pruebas realizadas según la sección 2.2.8.2 (Longitud de onda de 269 nm).....	80
Tabla 21.- Posición y asignación de las bandas de infrarrojo del imidacloprid.....	82

Tabla 22.- Porcentaje atómico de la arcilla de Paligorskita Purificada y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24hImida y PuriSiLTollimda) y ECET (PuriSil2Agua1hImida y PuriSil2Tollimda); después del proceso de saturación con imidacloprid Pestanal®.....	87
Tabla 23.- Porcentaje peso de los elementos presente en los residuos de los sobrenadantes de las pruebas de saturación.....	88

## Resumen

La arcilla de paligorskita fue modificada superficialmente con agentes tipo silano para mejorar la interacción arcilla-pesticida y estudiar su capacidad de absorber el pesticida imidacloprid. La arcilla de paligorskita recolectada en el estado de Yucatán fue sometida a un proceso de purificación para la eliminación de contaminantes, posteriormente se realizaron procesos de modificación superficial térmicos y termo-ácidos con la finalidad de incrementar en su superficie las zonas de reacción con el silano. Los silanos evaluados fueron: 3-(Glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (ECET) y la reacción de silanización fue llevada a cabo en diferentes medios y a diferentes tiempos de reacción; se seleccionaron aquellas arcillas que mostraron los mejores resultados de anclaje del silano con base al análisis de los espectros de FTIR, EDX y XPS. El grado de adsorción del insecticida se determinó por espectroscopia UV-Visible; así mismo, espectroscopia FTIR y análisis XPS, fueron utilizados para determinar la presencia del pesticida en la estructura de la arcilla. Se evaluó la eficacia de dos procedimientos planteados, en uno se evaluó un pesticida comercial de imidacloprid y el otro la molécula en grado reactivo. Finalmente, se llevó a cabo un estudio comparativo de los resultados obtenidos.

## Abstract

Palygorskite clay was surface-modified using silane coupling agents to improve the interaction clay-pesticide and their absorption capability of the pesticide imidacloprid was studied. The Palygorskite clay was collected at the Yucatan Peninsula and to eliminate impurities, a purification process was carried out, then, a thermal and a thermo-acid activation process were applied to the purified clay to increase their surface-active sites to silanes. Two silanes coupling agents were used: 3-(Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS) and [2-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane (ECET); different reaction times and media were studied for the clay silanization process. The different clays were characterized by FTIR, EDX and XPS, and those showed the best results of interaction with the silane coupling agents were selected. UV-Vis Spectroscopy was used to determine the pesticide absorption capacity, likewise FTIR spectroscopy and XPS analysis were employed to observe the pesticide presence in the clay's structure. Two different methods were evaluated, one with a commercial pesticide and a second with an imidacloprid analytical standard.

## Introducción

El agua es un recurso natural indispensable para la vida humana y el sostenimiento del medio ambiente. Sin embargo, ha sufrido un alarmante deterioro como consecuencia del rápido desarrollo humano, económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella como medio de eliminación de residuos generados por la humanidad. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias <sup>[1]</sup>.

Algunas tierras son productivas de modo natural, otras para serlo requieren de la aplicación de técnicas modernas, adición de agua, materia orgánica y pesticidas. De todas las actividades del hombre que tienen influencia en la calidad del agua, la agricultura es una de las pocas actividades humanas en la que se descarga deliberadamente al medio ambiente un número conocido de productos químicos para acabar con algunas formas de vida <sup>[2]</sup>.

El uso agrícola de pesticidas es un subconjunto de un espectro más amplio de productos químicos industriales utilizados en la sociedad moderna. Según la base de datos de la American Chemical Society, en 1993 se habían identificado más de 13 millones de productos químicos, a los que cada año se suman unos 500 mil nuevos compuestos <sup>[3]</sup>. Estos agroquímicos reducen los daños y las pérdidas ocasionados por la acción de malezas, insectos y enfermedades infecciosas sobre los cultivos, garantizando desde este punto de vista la calidad de la cosecha, razón por la cual la producción agrícola mundial depende considerablemente de su utilización. La realidad es que las plagas desarrollan resistencia, obligando a los agricultores a incrementar las concentraciones y frecuencia de aplicación de los plaguicidas, a elaborar mezclas de principios activos y demandar la disponibilidad en el mercado de nuevos y más potentes biocidas sintéticos. La consecuencia de esta situación es el uso excesivo de pesticidas que a su vez, ocasiona la contaminación del ambiente y otros organismos del ecosistema, originando problemas de salud pública y deterioro ambiental. Adicionalmente, algunos pesticidas pueden ser clasificados como contaminantes orgánicos persistentes (COP). Este tipo de compuestos permanecen por largos períodos de tiempo en el ambiente y viajan grandes distancias siendo transportados a través del agua y del aire, llegando a regiones donde nunca se aplicaron <sup>[4]</sup>.

En Latinoamérica, México es el cuarto mayor usuario de pesticidas, después de Brasil, Colombia y Argentina <sup>[5]</sup>; más del 95 % de los agricultores mexicanos están acostumbrados al uso de pesticidas en las actividades agrícolas. En un corto y mediano plazo, un gran desafío que persiste en la agricultura tanto global como doméstica es avanzar en el uso eficiente de pesticidas en combinación con prácticas agrícolas adecuadas para incrementar la productividad <sup>[6]</sup>.

En México, se puede asegurar que son pocos los agricultores que emplean productos orgánicos y no consumen algún tipo de pesticida sintético, ya que existe un continuo aumento en el número de plagas y enfermedades de los cultivos, y a la resistencia de muchos insectos a los plaguicidas conocidos <sup>[7]</sup>.

La adsorción de los pesticidas en el suelo regula la velocidad de liberación del pesticida en la fase acuosa, su habilidad para ser transportado y su disponibilidad a microorganismos degradantes. La filtración de nitratos a través del suelo contamina las aguas subterráneas creando serios problemas de salud, ya que puede causar metahemoglobinemia en infantes y contribuir a la formación de cáncer <sup>[6]</sup>.

La nanotecnología es una disciplina que se basa en el diseño, caracterización y manipulación controlada de la materia a una escala nanométrica, con la finalidad de crear nuevos materiales, dispositivos y sistemas con nuevas o mejores características <sup>[8]</sup>. Las propiedades de un material a una escala nanométrica pueden ser muy diferente que aquellas a una escala mayor; cuando las dimensiones de un material son reducidas, hasta que su tamaño es menor a 100 nm ocurren cambios dramáticos <sup>[9]</sup>. Por lo que una nanopartícula es referida como partículas que tienen por lo menos una dimensión no mayor a 100 nm.

Un grupo de nanopartículas de origen natural son las arcillas, las cuales, debido a sus propiedades adsorbentes, comúnmente son utilizadas en diferentes procesos industriales y tecnológicos; durante las últimas décadas ha existido mucho énfasis en estudiar las posibles aplicaciones de estas nanopartículas. La presencia de pesticidas en los cuerpos de agua requiere de acciones específicas para su remoción como la adsorción en diferentes sustratos <sup>[10, 11]</sup>. Sin embargo, las arcillas naturales tienen una desventaja en el sentido que contienen cationes inorgánicos, los cuales, en un medio acuoso, son fuertemente hidratados y le confieren un carácter hidrofílico a su superficie. Además, son buenos adsorbentes de compuestos iónicos o polares, pero no de compuestos no iónicos o

hidrofóbicos, como son la mayoría de los pesticidas. Estos compuestos no son capaces de competir con el agua por los sitios de adsorción y son adsorbidos más favorablemente por la materia orgánica que por los materiales arcillosos. En recientes años ha existido mucho interés en el desarrollo de arcillas modificadas superficialmente para mejorar sus capacidades de sorción <sup>[12]</sup>. Diversos trabajos se han realizado en el área de adsorción de pesticidas en el 2000 Wehtje *et al.*, trabajaron con Fenarimol, junto con imazaquin y ozadiazon y estos fueron retenidos en materiales inorgánicos derivados de zeolitas, tierra de diatomeas y arcillas calcinadas. Hammeed *et al.* en el 2009 y Shaarani y Hammed en el 2010, utilizaron carbón activado para la adsorción de pesticidas y farmacéuticos. En 2009 y 2013 Azejjel *et al.* y Saha *et al.*, respectivamente, utilizaron organoarcillas para la absorción de pesticidas <sup>[11]</sup>.

Otros tratamientos superficiales han sido realizados a las arcillas para ser utilizadas en diversas aplicaciones, como es la activación ácida, la cual es un método empleado para mejorar las propiedades superficiales de estos minerales, este tratamiento aumenta el área superficial mediante la eliminación de impurezas minerales y la remoción de cationes intercambiables. Los tratamientos ácidos además de incrementar el área superficial, también se utilizan para obtener de estos minerales sólidos una alta porosidad y un gran número de centros reactivos. En el 2005 González *et al.* estudiaron la capacidad de adsorción de la arcilla sepiolita en una solución acuosa del herbicida cloridazona teniendo dos grupos de análisis: uno correspondiente a arcillas con tratamientos térmicos y el segundo a arcillas con tratamientos ácidos. El mejor % de remoción del herbicida (60.9 %) se obtuvo cuando la arcilla fue tratada a 600 °C, siendo superior al obtenido por las arcillas modificadas ácidamente, los resultados obtenidos mostraron una disminución en el % adsorbido del herbicida, siendo 13.8 % la máxima absorción. Otro punto es que al aumentar la cantidad de ácido utilizado el porcentaje adsorbido del herbicida disminuyó, esto es debido a los daños estructurales en la arcilla por el tiempo de exposición con el ácido <sup>[13]</sup>.

El insecticida Imidacloprid es uno de los pesticidas de mayor uso en el estado de Yucatán <sup>[14]</sup>, y representa un grave problema de contaminación para el medio ambiente ya que posee una alta capacidad de filtrado a las aguas subterráneas, debido a que tiene una alta solubilidad y movilidad, lo que lo hace viable para llegar de la superficie a los cuerpos de agua. Tiene una vida media (tiempo requerido para que la mitad el pesticida aplicado se descomponga o se mueva del sitio de prueba) de hasta 1 año. En el 2003 Viscaina *et al.* reportaron la adsorción de este pesticida en arcillas de kerolita tratadas térmicamente a

diferentes temperaturas, los resultados indicaron que, al aumentar la temperatura, mejora la capacidad de adsorción, siendo la de 600 °C la mejor opción sin llegar a dañar significativamente la estructura de la arcilla <sup>[15]</sup>.

En este trabajo se plantea, la modificación superficial de la arcilla de paligorskita con dos moléculas tipo silano, las cuales fueron evaluadas en diferentes medios y tiempos de reacción y se estudió su capacidad de absorber al pesticida imidacloprid presente en una solución acuosa, para esto se hizo un análisis comparativo de dos procedimientos planteados donde se evaluó un pesticida comercial y una molécula de grado reactivo.

## **Hipótesis**

La capacidad de la arcilla de paligorskita para retener al pesticida imidacloprid disuelto en agua depende de las características morfológicas de la arcilla como el área superficial y de la modificación química superficial con agentes tipo silano.

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Mejorar la compatibilidad química Paligorskita-Imidacloprid mediante la modificación superficial de la arcilla con agentes tipo silano.

### **Objetivos Específico**

- Determinar las diferencias morfológicas de la Paligorskita después de los procesos de lavado, purificación, térmico, termo-ácido y silanización.
- Determinar las condiciones ideales para lograr una modificación superficial efectiva utilizando agentes silanos para mejorar las propiedades de adsorción de la arcilla de Paligorskita.
- Determinar las características superficiales de la arcilla de Paligorskita purificada después de los tratamientos realizados, desde la purificación hasta después de las pruebas de adsorción a través de análisis BET, XRD y XPS.
- Determinar la capacidad de adsorción del pesticida imidacloprid de las arcillas de paligorskita modificadas.

**Capítulo 1**  
**Marco Teórico**

## 1.1 Características y problemas asociados con el suelo de Yucatán

La península de Yucatán es una gran plataforma y forma la parte norte de la llanura costera del Golfo de México; está compuesta de caliza, dolomita y evaporitas <sup>[6]</sup>. Las características de esta gran losa calcárea de 350000 km<sup>2</sup> de superficie son diferentes a las del resto del país, tanto en la uniformidad de sus superficies como a las persistentes formaciones kársticas que le cubren y a las reducidas corrientes de aguas superficiales. También está compuesta de sedimentos marinos calcáreos, depositados en un ambiente de plataforma de margen pasiva. Los únicos cuerpos acuáticos naturales presentes son los originados por la disolución máxima de la caliza, que determina el hundimiento lento de toda la zona afectada, dando lugar a las llamadas dolinas, que en el lenguaje local son denominadas “cenotes” (del maya *Dzonot*) <sup>[16]</sup>. En la península de Yucatán, está localizada un área hidrológica conocida como Anillo de Cenotes. Esta región se distribuye a lo largo de 27 municipios en el norte de la península de Yucatán y contiene alrededor de 100 cenotes. Este “anillo” es de aproximadamente 5 km de ancho y tiene un radio aproximado de 90 km con su centro en el puerto de Chicxulub. El centro de la península constituye la principal área de recarga del acuífero en la región norte de la península de Yucatán <sup>[17]</sup>.

La topografía tiene poco contraste en altitud, carece de una red fluvial. El escurrimiento es casi totalmente subterráneo, lo que ha dado origen a un gran sistema de formas kársticas en las que se incluyen a los cenotes y sistemas de cuevas con cientos de metros de profundidad y decenas de kilómetros de longitud.

El término Karst originario de Croacia, fue utilizado en sus primeras acepciones para referirse a las rocas carbonatadas que han sufrido el ataque químico de las aguas meteóricas y de infiltración <sup>[18]</sup>. Estos cubren del 7-12 % de la superficie continental a lo largo de la tierra y en muchos lugares los acuíferos kársticos constituyen la única fuente disponible de agua potable <sup>[19]</sup>, proporcionan 25 % del agua potable a nivel mundial, pero su preservación está constantemente amenazada, en especial en los países en desarrollo. La alta permeabilidad de los terrenos kársticos resulta en muchos problemas prácticos incluyendo: 1) escasez y una baja predictibilidad de los suministros de agua subterráneos; 2) escasez de los cuerpos de agua superficiales; 3) inestabilidad del suelo (debido a la presencia de agujeros en el terreno); 4) filtración de las reservas de agua superficiales; y 5) un entorno poco fiable de eliminación de residuos. El riesgo de contaminación de los

acuíferos kársticos depende de la vulnerabilidad del acuífero y de la presencia de posibles actividades de contaminación <sup>[17]</sup>.

Dos son los elementos básicos que afectan el transporte de los contaminantes en el subsuelo: el primero está constituido por las características del medio hidrogeológico y el segundo, se refiere a la naturaleza de la carga contaminante en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas y biológicas, siendo influenciadas de acuerdo a si el contaminante es conservativo, el cual viaja sin modificación a través del subsuelo, o no conservativo, que se ve afectado durante su transporte por procesos abióticos y bióticos. Los primeros son los que causan la interacción entre el contaminante y el material del subsuelo (por ejemplo, adsorción e intercambio iónico), o afectando la forma del contaminante (por ejemplo, hidrólisis y reacciones de óxido-reducción). Los procesos bióticos se refieren a la mineralización de contaminantes orgánicos o bien a la utilización del contaminante en procesos metabólicos (por ejemplo, nutrimentos y nitratos en condiciones de desnitrificación).

Los problemas de contaminación de las aguas subterráneas en la península de Yucatán son diversos, a continuación, se mencionan los más comunes <sup>[20]</sup>:

- a) Contaminación por sólidos disueltos
- b) Contaminación por patógenos
- c) Contaminación por plaguicidas
- d) Contaminación por nitratos
- e) Flujo y recarga de las aguas subterráneas

La península de Yucatán exhibe una heterogeneidad espacial considerable en los suelos, de los cuales Leptosol y Cambisol dominan el paisaje, sin embargo, la topografía plana, escasez de suelo y la fracturación de las rocas, son los principales factores responsables de la ausencia de cuerpos de agua superficiales. La porosidad secundaria domina la conductividad hidráulica de la masa rocosa; los patrones de flujo son usualmente complejos con la presencia de caminos tortuosos, por lo que flujos laminares y turbulentos pueden ocurrir simultáneamente <sup>[6]</sup>. La principal área de recarga de las aguas subterráneas del anillo de cenotes es altamente vulnerable a la contaminación y están conectados al acuífero kárstico que eventualmente desemboca en el Golfo de México <sup>[7]</sup>.

La agricultura yucateca ha sufrido un incremento continuo del uso de agroquímicos en sus sistemas de producción, y son las hortalizas y los cítricos los cultivos que más intensamente los utilizan, seguidos por el maíz y por la ganadería. En el estado de Yucatán, la agricultura es una de las actividades humanas más influyentes en la calidad de las aguas subterráneas debido al uso de fertilizantes y pesticidas. El uso de agroquímicos en Yucatán para el cultivo de vegetales, maíz, frutas cítricas, pasto y papaya, así como para las actividades ganaderas, ha mostrado un incremento continuo. Su producción es intensiva y representa el 30 % de la cosecha del estado; en el ciclo de producción entre 1989 y 1990, 606.8 toneladas de agroquímicos fueron usados, mientras que el consumo se triplicó en el ciclo agrícola de 1995-1996 a cerca de 2000 ton <sup>[7]</sup>. Datos precisos en el uso de agroquímicos no están disponibles, sin embargo, en el año 2005 cerca de 4800 toneladas de pesticidas fueron aplicados en Yucatán. Hoy en día, el uso regular de pesticidas aun continua <sup>[7]</sup>.

La evaluación de la calidad del agua subterránea en regiones agrícolas de Yucatán, donde se utilizan agroquímicos, es de interés, debido a que es la única fuente de abastecimiento de agua potable <sup>[2]</sup>. El acuífero sostiene diversos ecosistemas que dependen de esta fuente de agua que es muy susceptible de sufrir cambios en su calidad debido al entorno geológico.

## **1.2 Pesticidas**

De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO por sus siglas en inglés), un pesticida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinado a prevenir, destruir o controlar cualquier peste, incluyendo vectores de enfermedades humanas o animales, especies no deseadas de plantas o animales que causen daño o interfieran de otra forma con la producción, procesamiento, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera o productos a base de madera o pienso compuesto para animales, o sustancias que pueden ser administradas a los animales para el control de insectos, arácnidos u otras pestes dentro o sobre sus cuerpos <sup>[21]</sup>. Existen 920 ingredientes activos utilizados como pesticidas a nivel mundial, la mayoría en la agricultura y actualmente son formulados en miles de productos comerciales diferentes.

La primera generación de pesticidas eran compuestos altamente tóxicos, tales como arsénico, mercurio, plomo y cianuro de hidrógeno. La segunda generación de pesticidas ya incluía compuestos orgánicos sintéticos; el primero de éstos fue el organoclorado:

diclorodifeniltricloroetano (DDT), el cual fue descubierto en 1939 por un químico suizo Paul Muller. Este pesticida fue considerado como un milagro debido a su alta efectividad en contra de un amplio rango de insectos, una gran persistencia, bajo costo y la facilidad de producción <sup>[21]</sup>. Durante 1940 se empezaron a producir grandes cantidades de pesticidas sintéticos y su uso se fue extendiendo; a la mitad de esa década empezaron a surgir problemas toxicológicos asociados con el DDT, por lo que en el año de 1972 la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos canceló el registro de este pesticida.

El uso de pesticidas en varias partes del mundo está rodeado de regulaciones con referencia a las sustancias permitidas, métodos, indicaciones y periodos de aplicación, educación y equipo de protección para los trabajadores. Durante las últimas décadas se ha incrementado el número de pesticidas cuyo uso ha sido prohibido o restringido severamente en muchas partes de Europa y en América del Norte, principalmente debido a sus efectos no deseados al ambiente y, en algunos casos, a daños a la salud humana. Los pesticidas son formulados de diferentes formas – concentrados líquidos o sólidos, soluciones o emulsiones en solventes orgánicos o en agua, aerosoles, gránulos, polvo, o mezclados con arena, polvo y fumigantes. Es importante recalcar que los pesticidas comerciales, además de los ingredientes activos, contienen ingredientes no-activos que pueden ser sustancias tóxicas y algunos en algunos casos pueden ser irritantes de la piel o alérgenos <sup>[22]</sup>.

### **1.2.1 Clasificación de pesticidas**

Los pesticidas pueden ser clasificados o agrupados de diferentes maneras; de acuerdo con la plaga que controlan, su modo de acción o su estructura química.

De acuerdo con tipo de plaga que controlan, los pesticidas son nombrados por el grupo de plagas objetivo, como se muestra en la tabla 1.

**Tabla 2.** Clasificación de pesticidas de acuerdo con organismo objetivo.

Clasificación	Organismo Objetivo	Área de Aplicación
<b>Herbicidas</b>	Plantas y malezas no deseadas	Agricultura, silvicultura, control de hábitats de vida silvestre y limpieza de terrenos residuales, sitios industriales y vías férreas.
<b>Insecticidas</b>	Insectos y otros artrópodos	Agricultura y salud pública: usado en todas la etapas de crecimiento; huevecillos, larva e insecto.
<b>Fungicidas</b>	Hongos y esporas de hongos	Agricultura y ganadería.
<b>Bactericidas</b>	Bacterias	Usado como desinfectante, antiséptico o antibiótico.
<b>Otros</b>	Alguicidas, Agentes antiincrustante, Biopesticidas, Biocidas, Desinfectantes y desinfectantes, Fumigantes, Acaricidas, Pesticidas microbianos, Molusquicidas, Nematicidas, Ovicidas, Feromonas, Repelentes, Rodenticidas, Desfoliantes, Desecantes, Reguladores de crecimiento de insectos, Reguladores de crecimiento de plantas.	

Los pesticidas son clasificados en base su modo de acción en: Pesticidas de contacto, que generalmente controlan una plaga como resultado de un contacto directo, ellos no penetran los tejidos de las plantas; pesticidas sistémicos, que son absorbidos por las plantas o los animales y transportados a los tejidos no tratados -en el caso de las plantas se mueven a través de las hojas, el tallo o las raíces-; venenos estomacales, que matan a las plagas de animales después de la ingestión, por lo que tienen que ser digeridos; y fumigantes, que son químicos que aplicados como gases tóxicos o como sólidos o líquidos que forman un gas tóxico que gas penetra grietas y fisuras de las estructuras o suelo o los espacios entre los productos almacenados en contenedores y matan las plagas.

Otra forma de clasificación es de acuerdo con el ingrediente activo. La clasificación química al mismo tiempo da información acerca de las propiedades físicas y químicas del pesticida de mucha más utilidad para investigadores. De acuerdo con esto, los grupos químicos más importantes son:

1. Organoclorados
2. Organofosfatos
3. Carbamatos
4. Piretroides
5. Neonicotinoides

Los pesticidas organoclorados fueron comúnmente usados en el pasado en la agricultura y salud pública como insecticidas, pero han sido removidos del mercado debido a los efectos en la salud y al ambiente y a su gran persistencia. Los organoclorados actúan como disruptores del sistema nervioso central. Además, debido a su tendencia a acumularse en tejidos grasos del organismo, pueden permanecer en el cuerpo por periodos largos de tiempo <sup>[21]</sup>.

Los pesticidas organofosfatos afectan al sistema nervioso interrumpiendo a la enzima acetilcolinesterasa (AChE) que regula la acetilcolina (un neurotransmisor) y detiene la transmisión nerviosa. La mayoría de los organofosfatos son insecticidas. Ellos fueron desarrollados a inicios del siglo XIX, pero sus efectos en insectos, que son similares a sus efectos en humanos, fueron descubiertos en 1932 <sup>[21]</sup>. Los organofosfatos son absorbidos eficientemente por inhalación, ingestión y penetración por la piel. Son altamente tóxicos a las abejas, fauna silvestre y los humanos.

Los pesticidas carbamatos son derivados del ácido carbámico. El modo de acción de los carbamatos es muy similar al de los organofosfatos ya que suprimen el AChE. Sin embargo, difieren en la forma de acción, ya que su efecto inhibitor en la colinesterasa es breve. Además, aunque los organofostatos inhiben AChE irreversiblemente, los carbamatos lo hacen reversiblemente. Son compuestos relativamente inestables que se descomponen en el ambiente en pocas semanas o meses <sup>[21]</sup>.

Los pesticidas piretroides son derivados sintéticos de piretrinas naturales que se obtienen del piretro producido por las hojas de los crisantemos. Ellos han sido modificados para incrementar su estabilidad en el ambiente. Actúan como veneno al contacto, afectando el sistema nervioso del insecto, pero no son inhibidores de la colinesterasa como los organofosfatos o carbamatos. Su modo primario de acción es la inhibición de canales de sodio sensibles al voltaje. Los piretroides tienen una toxicidad relativamente baja en los humanos, pero son altamente tóxicos para los peces e invertebrados acuáticos. Tienen un índice de movilidad de pesticidas relativamente baja debido a que tienen una tendencia de unirse con las partículas del suelo <sup>[21]</sup>.

Los neonicotinoides son una clase de insecticidas neurotóxicos que interfieren a la acetilcolina, son utilizados en una gran variedad de aplicaciones, que van desde medicina veterinaria y en muchos sistemas agrícolas como agentes de protección de los cultivos. Pueden ser aplicados por múltiples métodos como son pulverización foliar para plantas por

encima del suelo, aplicación directa a las raíces o a los troncos de los árboles. La característica principal que distingue a los neonicotinoides de otros insecticidas actuales es su naturaleza sistémica. Son moléculas relativamente pequeñas y son altamente solubles en agua. Al ser absorbidos por las plantas, estos compuestos y sus metabolitos circulan (principalmente a través del transporte xilema) por los tejidos de las plantas y proveen un periodo de protección en contra de un gran número de insectos. [23].

Otra clasificación de los pesticidas es la funcional, que divide a las sustancias en diferentes grupos:

- Inorgánicos
- Botánicos
- Orgánicos
- Microbianos
- Quimioesterilizantes
- Feromonas
- Repelentes
- Hormonas (reguladores del crecimiento del insecto)

La clasificación toxicológica se mide en función de la dosis letal 50 ( $DL_{50}$ ), es decir, la cantidad de sustancia suficiente para producir la muerte de la mitad de los animales expuestos experimentalmente [24].

“*La Clasificación recomendada de los Pesticidas por su Riesgo*” de la WHO (World Health Organization), fue aprobada por la 28ª Asamblea mundial de la Salud en 1975 y desde esta fecha ha sido utilizada sin enmienda hasta 2002, cuando fue aprobado el documento “*The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals*”, con la intención de proveer un sistema global armonizado (GHS por sus siglas en inglés) para tener a nivel mundial una clasificación de químicos, así como su etiquetado y las hojas de datos de seguridad [15]. Esta clasificación para pesticidas se presenta en la Tabla 2 [25].

**Tabla 2.** Clasificación de la Toxicidad de Pesticidas de Acuerdo con la GHS.

Categoría GHS	Criterio de Clasificación			
		Oral		Dérmico
	<sup>1</sup> DL <sub>50</sub> <sup>2</sup> (mg/kg bw)	Indicación del Peligro	DL <sub>50</sub> (mg/kg bw)	Indicación del Peligro
<b>Categoría 1</b>	< 5	Fatal si es Ingerido	< 50	Fatal en Contacto con la Piel
<b>Categoría 2</b>	5 – 50	Fatal si es Ingerido	50 – 200	Fatal en Contacto con la Piel
<b>Categoría 3</b>	50 – 300	Tóxico si es Ingerido	200 – 1000	Tóxico en Contacto con la Piel
<b>Categoría 4</b>	300 – 2000	Dañino si es Ingerido	1000 – 2000	Dañino en Contacto con la Piel
<b>Categoría 5</b>	2000 - 5000	Puede ser Dañino si es Ingerido	2000 - 5000	Puede ser Dañino en Contacto con la Piel

<sup>1</sup>DL<sub>50</sub> (Dosis Letal) = Cantidad de sustancia suficiente para producir la muerte de la mitad de los animales expuestos experimentalmente.

<sup>2</sup>(mg/kg bw) = Miligramos por kilogramo de peso corporal.

### 1.3 Neonicotinoides

Los alcaloides son generalmente definidos como aquellos compuestos orgánicos naturales que incorporan un átomo de nitrógeno como parte de un anillo heterocíclico. El término “protoalcaloide” ha sido utilizado para incluir compuestos que contienen nitrógeno, por ejemplo, colchicina y mezcalina. Además de aquellos conocidos por su actividad insecticida, como la nicotina y sabadilla, varios alcaloides que se encuentran en las plantas han sido reconocidos por su habilidad para prevenir o reducir depredación por todo tipo de herbívoros.

Como resultado de años de aplicación de un mismo insecticida, los insectos se han vuelto resistentes a estos químicos; por lo tanto, la variedad de biocidas usados debe ser continuamente renovada con insecticidas de nuevos mecanismos de acción para evitar la resistencia. Por esta razón, la aplicación de insecticidas organoclorados y organofosforados se ha cancelado con el paso del tiempo y han sido reemplazados por los piretroides. Sin embargo, en años recientes los insectos se han vuelto más resistentes a los piretroides. Una alternativa actual a este tipo de insecticidas son los neonicotinoides, que son los insecticidas sistémicos más utilizados a nivel mundial. Su popularidad es grande debido a su alta toxicidad para los invertebrados, la facilidad y flexibilidad con la cual pueden ser

aplicados, su larga persistencia, y su naturaleza sistémica, lo cual asegura que se extienda a todas las partes de la cosecha.

Como un insecticida, la nicotina ha sido probablemente el alcaloide más conocido y más ampliamente usado. Sin embargo, hace algunos años, en la necesidad de una nueva clase de insecticidas que actúen por mecanismos que hasta ahora no son conocidos, un grupo de científicos de Shell prepararon y probaron una amplia gama de compuestos heterocíclicos incorporando sustituyentes nitrometilenos. Entre los mejores de estos estaba tetrahidro-2-(nitrometileno)-2H-1,3-tiazina. Este compuesto demostró ser muy activo en contra de una variedad de insectos y fue particularmente efectivo en contra de larvas lepidópteras. El mayor inconveniente para futuros desarrollos de estos nuevos compuestos nitrometilenos era que tenían una inestabilidad fotoquímica extrema. Posteriormente nuevas estructuras fueron desarrolladas, como el imidacloprid, el cual es efectivo en contra de una gran variedad de insectos y es particularmente efectivo como un insecticida sistémico en contra de insectos chupadores de muchos cultivos. El imidacloprid además aparenta ser la nueva mejorada “nicotina” [26].

Los insecticidas neonicotinoides son una alternativa a los piretroides, que se volvieron comercialmente disponibles en los 90s, inicialmente estos pesticidas fueron elogiados por su baja toxicidad a muchos insectos benéficos, incluyendo las abejas. Alrededor del 2006 existió un incremento dramático a nivel mundial en el número de colmenas pérdidas y en la reducción en el número de abejas silvestres. Estudios recientes han sugerido una potencial toxicidad a las abejas y otros insectos benéficos a través de bajos niveles de contaminación del néctar y el polen con insecticidas neonicotinoides usados en la agricultura. Eventualmente, en 2013 tres de ellos (Clotianidina, Imidacloprid y Tiametoxam) fueron temporalmente suspendidos por la Comisión Europea, basado en la creciente evidencia científica con respecto al efecto negativo que tienen en las abejas [21]. Su mecanismo de actividad está basado en su habilidad de unirse con los receptores nicotínicos de acetilcolina en los insectos, actúan sobre el sistema nervioso central de los insectos, ocasionando la generación de impulsos nerviosos permanentes que provocan contracciones espasmódicas, convulsiones y, finalmente, la muerte. En este aspecto, los neonicotinoides actúan de una forma similar a la conocida nicotina alcaloide.

Respecto a su estructura química, los neonicotinoides se pueden dividir en 2 grupos: cloropiridina y clorotiazol. Una síntesis satisfactoria de los neonicotinoides es altamente

determinada por la accesibilidad de los compuestos intermediarios correspondientes de la serie de la cloropiridina y clorotiazol. El neonicotinoide más conocido actualmente es el imidacloprid, siendo la sustancia activa en varios insecticidas comerciales como Confidor, Gaucho, Prestige, Admire, y Premier, que son altamente utilizados en la agricultura, y está relacionado con la nicotina. Tiacloprid, nitenpiram y acetamiprid son otros ejemplos y contienen fragmentos de cloropiridina. En años recientes, el tiametoxam es un neonicotinoide que ha crecido en sus aplicaciones ya que es el componente activo de Actara™. La molécula de tiametoxam contiene un anillo de clorotiazol, que lo hace esencialmente diferente de los neonicotinoides con cloropiridina. Un fragmento análogo de clorotiazol está presente en la molécula de clotianidina <sup>[27]</sup>.

### **1.3.1 Propiedades químicas de los neonicotinoides**

En términos generales, la actividad sistémica de los compuestos aumenta con el incremento de la solubilidad debido a una mejora en la distribución del ingrediente activo en la formulación y una mayor biodisponibilidad del pesticida. El transporte y la translocación se correlacionan positivamente con la solubilidad. La solubilidad de los neonicotinoides en el agua depende de múltiples factores como son la temperatura del agua y el pH, así como el estado físico del pesticida aplicado. El peso molecular de los neonicotinoides está entre 250 y 300 g/mol y la solubilidad en el rango de 184 mg/L (moderada) y 590,000 mg/L (alta). Algunas formulaciones comerciales usualmente contienen sustancias adicionales que modifican el comportamiento del ingrediente activo. Por ejemplo, ciertos copolímeros son utilizados para incrementar la solubilidad o sistemicidad del fipronil.

Los neonicotinoides pueden permanecer presentes en concentraciones medibles en el suelo por largos periodos de tiempo (meses a años). Bonmatin analizó en Francia la concentración del imidacloprid en 74 suelos cubriendo un amplio rango de climas, tipo de suelo y prácticas agrícolas <sup>[23]</sup>. Este pesticida fue detectado en 91 % de las muestras (>0.1 µg/kg). La concentración del imidacloprid fue mayor en aquellos suelos que habían sido tratados consecutivamente durante 2 años antes del análisis que en aquellos que recibieron semillas tratadas únicamente 1 año antes del análisis, indicando que el imidacloprid puede acumularse con el tiempo en los suelos.

La degradación de los neonicotinoides depende de factores tales como el tipo de suelo (especialmente la textura y el contenido de materia orgánica), radiación ultravioleta (para la degradación superficial), humedad, temperatura y pH. Así mismo, está relacionada con la

actividad microbiana de los suelos, la cual es reducida considerablemente en condiciones de suelos secos y también en condiciones donde el suelo está saturado como resultado de la baja concentración de oxígeno, por lo tanto estos valores siempre van a ser diferentes de un lugar a otro. Los neonicotinoides se pueden enlazar a las partículas presentes en el suelo y esto reduce su potencial de filtración a través de las diversas capas del suelo. La sorción de imidacloprid está correlacionada positivamente a la materia orgánica presente en los suelos y al contenido de arcilla mineral y su desorción es más lenta a temperaturas bajas y concentraciones de pesticidas bajas <sup>[23]</sup>. Un estudio comparativo de 4 tipos de suelos de una textura contrastante (distribución proporcional de los diferentes tamaños de partículas minerales contenidas en un suelo, de 3 grupos básicos: arena, el limo y las arcillas) y una columna de arena como referencia reveló que del 27 al 69 % de imidacloprid se filtra (97 % en la comuna de arena) <sup>[23]</sup>.

La movilidad (facilidad con la que un pesticida se lixivia; es decir con qué facilidad es arrastrado junto con el agua de riego o de la lluvia a través de la profundidad del suelo) más baja fue observada en el suelo con un contenido de materia orgánica alta (3.5 %), este es un efecto atribuido a la existencia de enlaces hidrofílicos en los grupos funcionales de los pesticidas los cuales pueden enlazar a los grupos hidroxilos fenólicos y ácidos carboxílicos de la materia orgánica de los suelos. A latitudes medias o elevadas, la vida media será más larga que en regiones tropicales debido a que hay menos horas de luz solar, menor intensidad de la luz solar y menores temperaturas.

La filtración de los pesticidas es uno de los principales mecanismos responsables de la contaminación de aguas subterráneas y superficiales. El proceso de filtración es muy variable a través de diferentes tipos de suelos, la formulación de pesticidas y los métodos de aplicación. La presencia de grietas u otros macroporos en el suelo o suelos menos estructurados pueden conducir a flujos preferenciales que pasan por alto la capa vegetal química y biológicamente reactiva, lo que facilita la alta movilidad de los pesticidas. Imidacloprid es conocido por filtrarse más rápido a través del suelo que cualquier otro pesticida probado, incluyendo contaminantes de agua comunes como los insecticidas organofosfatos Clorpirifos y Diazinon, y el herbicida Diuron <sup>[23]</sup>.

La velocidad de degradación de los neonicotinoides en el agua varía con el pH. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) reportó en el 2005 que el imidacloprid es estable a pH entre 5 y 7, mientras que el tiempo de vida

media (DT50) a pH 9 es cerca de 1 año a 25 °C, por lo que indica una disminución del DT50 con el incremento del pH. La vida media calculada del imidacloprid en el suelo va de 100 a 1230 días después de su aplicación [23]. En la tabla 3 se muestran algunas características químicas de pesticidas neonicotinoides.

Una forma de determinar el potencial de filtración de una sustancia es calculando la Puntuación de Ubicuidad en Aguas Subterráneas (GUS por sus siglas en inglés). Este se calcula por el coeficiente de sorción o sorción del carbono orgánico ( $K_{OC}$ ) el cual está relacionado con el contenido de materia orgánica en los suelos y la vida media del suelo (DT50) de la siguiente manera (Gustafson 1989) [23]:

$$GUS = \log_{10}(DT50) \times (4 - \log_{10}(K_{OC}))$$

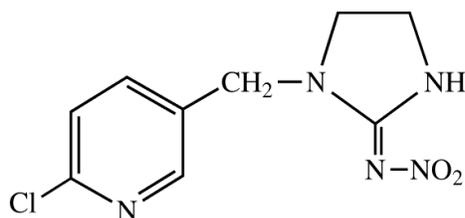
**Tabla 3.** Propiedades de Filtración de Varios Insecticidas Sistemáticos (PPDB 2012).

Insecticida	Solubilidad en Agua a 20 °C a pH 7 (mg/L)	GUS Índice del potencial de filtración	Fotólisis Acuosa DT50 a pH 7 (días)	Sedimentación en Agua DT50 (días)
Acetamiprid	2,950 (alto)	0.94 (muy bajo)	34 (estable)	-
Clotianidina	340 (moderado)	4.91 (muy alto)	0.1 (rápido)	56.4 (moderadamente rápido)
Dinotefuran	39,830 (alto)	4.95 (muy alto)	0.2 (rápido)	-
Fipronil	3.78 (bajo)	2.45 (moderado)	0.33 (rápido)	68 (moderadamente rápido)
Imidacloprid	610 (alto)	3.76 (alto)	0.2 (rápido)	129 (lento)
Nitenpiram	590,000 (alto)	2.01 (moderado)	-	-
Tiacloprid	184 (moderado)	1.44 (bajo)	Estable	28 (rápido)
Tiametoxam	4,100 (alto)	3.82 (alto)	2.7 (moderadamente rápido)	40 (moderadamente rápido)

### 1.3.2 Imidacloprid

El imidacloprid es un insecticida neonicotinoide de amplio espectro, con una excelente actividad sistemática y de contacto, siendo el representante más conocido y ampliamente utilizado de los insecticidas neonicotinoides [28]. Representa una nueva generación de insecticidas neurotóxicos, mostrando una mayor toxicidad selectiva hacia los insectos en relación con los mamíferos. El imidacloprid está registrado para controlar plagas de insectos en cultivos agrícolas, plagas estructurales y parásitos en animales [29].

Imidacloprid [1-[6-cloro-3-piridinil)metil]-N-nitro-2-imidazolidimina], cuya estructura se muestra en la Figura 1 y sus propiedades fisicoquímicas están listadas en la Tabla 4, es el primer insecticida neonicotinoide representativo que fue registrado para su uso por la USEPA y permanece como el principal producto comercial. La historia de los neonicotinoides empieza a finales de los años 1970s, cuando químicos de la compañía Shell investigaron los nitrometilenos heterocíclicos como insecticidas potenciales. El término “neonicotinoide” es usado para distinguir estos químicos de los nicotinoides, ya que los neonicotinoides son altamente más efectivos como insecticidas y menos tóxicos para las especies vertebradas. Otros Insecticidas representativos también se conocen como “cloronicotinilos” para enfatizar la importancia del átomo de cloro, como aplicación en insecticidas.



**Figura 1.** Estructura Química de Imidacloprid.

El Imidacloprid fue descubierto en 1984 por químicos en “Nihon Bayer Agrochem” que estaban explorando la incorporación del grupo 3-piridilmetil en la estructura heterocíclica del nitrometileno. La introducción de este grupo ha demostrado que aumenta considerablemente la actividad insecticida y reduce la toxicidad de mamíferos, conservando las muchas otras propiedades que son importantes para las aplicaciones comerciales, incluyendo la fotoestabilidad. Desde el descubrimiento del imidacloprid, varios químicos análogos con el grupo 6-cloro-3-piridilmetil han sido desarrollados para uso comercial, incluidos en este grupo están acetamiprid, nitenpiram y tiacloprid <sup>[28]</sup>. El imidacloprid es un agonista del receptor nicotínico acetilcolina (nAChR) que se une a éste en las uniones neuronales y neuromusculares en los insectos y vertebrados <sup>[29]</sup>. El nAChR es un canal iónico cuyo agonista endógeno es el neurotransmisor acetilcolina (ACh). El receptor normalmente existe en un estado cerrado; sin embargo, después de la unión del ACh el complejo abre un poro y se vuelve permeable para los cationes. Las aberturas de los canales ocurren en tiempos muy rápidos, que representan el tiempo de vida del complejo. La toxicidad del imidacloprid se debe en gran parte a la interferencia de la neurotransmisión

en el sistema nervioso colinérgico nicotínico [29]. Una prolongada activación del nAChR por el imidacloprid causa desensibilización y bloqueo del receptor, y esto lleva a una incoordinación, temblores, disminución de actividad, reducción de temperatura corporal y la muerte. Actualmente no existe un antídoto específico que actué como un antagonista a los efectos del imidacloprid [29].

**Tabla 4.** Propiedades fisicoquímicas del imidacloprid.

Formula empírica	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> CLN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
<b>Peso molecular</b>	255.7 g/mol
<b>Apariencia física</b>	Cristales Incoloros
<b>Punto de fusión</b>	144 °C
<b>Solubilidad a 20°C (g a.i./1000ml)</b>	Agua: 0.61 n-haxano: <0.1 2-propanol: 1-2
<b>Presión de vapor</b>	4 x 10 <sup>-7</sup> mPa a 20°C
<b>Dosis letal media (Id<sub>50</sub>)</b>	450 mg/kg

Un intermediario para la síntesis del imidacloprid es el 2-cloro-5-clorometilpiridina. A partir de este compuesto, así como de la etilendiamina y la nitroguanidina, este principio activo es sintetizado.

El imidacloprid pertenece a una familia de insecticidas que deriva de la nicotina, pero existen ciertas diferencias químicas, pues la nicotina posee una actividad insecticida modesta y no es estable para utilizarse en el campo para la protección de las cosechas, a diferencia del imidacloprid, que puede ser utilizado para el campo. Tanto los nicotinoides y los llamados neonicotinoides, a los que pertenece el imidacloprid, se caracterizan por la presencia del grupo piridil en su estructura. Los nicotinoides además poseen un nitrógeno amino que esta ionizado, mientras que en los neonicotinoides el átomo nitrógeno correspondiente no está ionizado, pero tiene una carga parcial positiva. Esta carga en el átomo de nitrógeno de los neonicotinoides que es conferido por el grupo vecino que retira electrones, como es el nitrometileno, nitroimina o cianoimina, puede distinguir el receptor nicotínico de la acetilcolina del insecto, que es generalmente el modo de acción del imidacloprid. Para la penetración al sistema central nervioso del insecto, la hidrofobicidad tiene un papel importante. En contraste con la nicotina, el imidacloprid esta no-ionizado y es más hidrofóbico, lo cual incrementa la translocación en el sistema nervioso central del insecto. La introducción del átomo de cloro en la posición 6 del grupo piridil también incrementa la hidrofobicidad y la afinidad de enlace del imidacloprid. La importancia del átomo de cloro o

el grupo metil está basado en el aparente incremento de la translocación en el sistema nervioso central del insecto mediante el incremento de la hidrofobicidad <sup>[30]</sup>.

En el ambiente, la principal ruta de disipación del imidacloprid es por fotólisis acuosa, degradación microbiana y absorción por plantas. El imidacloprid ha sido listado por el Departamento de Regulación de Pesticidas de California (DPR por sus siglas en inglés) como un contaminante potencial de aguas subterráneas, basado en su alta solubilidad en el agua, movilidad y persistencia en el suelo. El principal producto de degradación del imidacloprid es el desnitro-imidacloprid.

La fotodegradación del imidacloprid en el agua ocurre rápidamente (vida-media de 4 h), comparada con su presencia en el suelo (vida-media de 171 días). Es hidrolíticamente estable a un pH de 5 y 7, pero se hidroliza lentamente en soluciones alcalinas estériles (vida-media de 355 días). La vida-media de la degradación del imidacloprid en suelos anaeróbicos es de 27 días, mientras que es persistente en suelos aeróbicos en condiciones de laboratorio, siendo la vida-media de 188 días a más de 365 días. La presencia de vegetación aumenta sustancialmente la velocidad de degradación del imidacloprid en el suelo (vida-media de 48 días). Residuos del imidacloprid pueden filtrarse a una profundidad de 6-12 in de profundidad bajo condiciones de campo <sup>[29]</sup>.

#### **1.4 Silicatos**

Los silicatos son minerales en los que las láminas estructurales contienen importantes porcentajes de sílice, elemento tetravalente de carga  $4^+$  que es el más abundante en el suelo después del oxígeno. La estructura atómica de un silicato consta de una unidad básica representada por un tetraedro, en cuyos vértices hay cuatro átomos de oxígeno (diámetro 2.64 Å) y en el centro un átomo de silicio (diámetro 0.78 Å) unido a los oxígenos por enlaces de carácter intermedio entre los de tipo iónico y de tipo covalente. Los silicatos son materiales basados en la repetición de la unidad tetraédrica  $SiO_4^{4-}$ , que forman parte de la mayoría de las rocas, arenas y arcillas y que se clasifican por la forma en que se unen los tetraedros entre sí en <sup>[31]</sup>:

- Nesosilicatos
- Sorosilicatos
- Ciclosilicatos
- Inosilicatos

- Filosilicatos
- Tectosilicatos

#### 1.4.1 Filosilicatos

Son láminas bidimensionales con una unidad básica de  $(Si_2O_2)_n^{-2}$ . Estos silicatos laminares o filosilicatos son tetraedros polimerizados en patrones hexagonales. Polimerizan en dos dimensiones, con tetraedros que comparten tres esquinas basales (en el mismo plano) y la cuarta esquina no se comparte.

#### 1.4.2 Arcillas

Los minerales arcillosos son silicatos presentes en nuestro planeta en depósitos geológicos, ambientes de meteorización terrestre y sedimentos marinos. Su nombre se deriva de las partículas micrométricas en las que cristalizan. Este pequeño tamaño de partícula, a su vez, dota a estos minerales de una importante reactividad superficial que juega un papel importante en el ciclo biogeoquímico terrestre de los metales, en la homeostasis química de los océanos y en la amplia variedad de procesos gestionados, incluyendo catálisis industrial, liberación de fármacos, y disposición de desechos radioactivos [32]. El término arcilla fue establecida en el año 1546 por el químico y mineralogista alemán Georgius Agricola, considerado el fundador de la mineralogía moderna; se definieron como “materiales formados por partículas de tamaño inferior a 2  $\mu\text{m}$  de diámetro”, casi al límite de los microscopios petrográficos entonces conocidos. Con base al criterio de las 2  $\mu\text{m}$ , los filosilicatos son considerados arcillas, sin embargo, otros minerales con este tamaño de grano también pueden ser incluidos, como por ejemplo el cuarzo y los feldespatos, los cuales pueden estar presentes en un sedimento arcilloso [33].

Las arcillas en su estado natural están compuestas de uno o, como es el caso general, de varios minerales arcillosos y de otros minerales como el cuarzo, feldespatos, plagioclasas, piroxenas, rutilo, limonita y materia orgánica. Sus propiedades resultan de su origen, mineralogía y tratamientos posteriores a su formación que agregaron nuevos minerales, transformaron los ya existentes, o simplemente los alteraron mecánicamente.

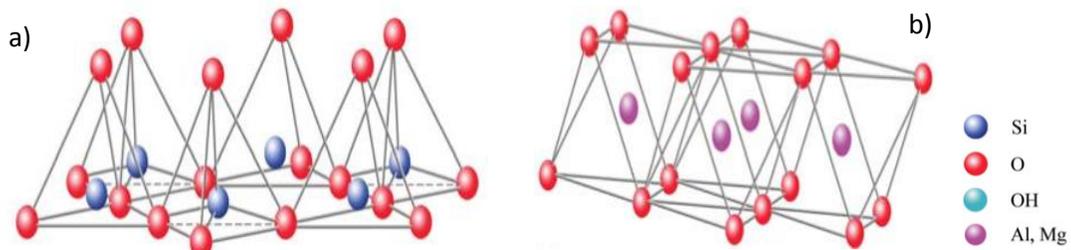
La clasificación de las arcillas, desde un punto de vista geológico, es simple, distinguiéndose fundamentalmente entre primarias (o residuales), casi siempre de origen hipogénico y que permanecieron en el mismo lugar de su formación, y secundarias, que

fueron acarreadas a lugares diferentes al de su origen. Entre éstas se diferencian: (1) fluviales, depositadas por ríos y siendo generalmente depósitos pequeños de baja calidad; (2) lacustres, asentados en lagos y estando en capas uniformes de buena calidad; (3) marinas, que son más uniformes que las anteriores; (4) en deltas, que son arenosas y de composición irregular; (5) glaciales, formadas por la acción de grandes masas de hielo sobre rocas cristalinas y que no se han localizado en México; y (6) eólicas, que son materiales sedimentados por la acción del viento. Otra clasificación distingue entre caolines, bentonitas, hidrómicas o ilitas, y cloritas, según el tipo mineralógico dominante <sup>[34]</sup>.

Las arcillas son los constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son los productos finales de la meteorización de los silicatos. Los silicatos se forman a altas presiones y temperaturas, y al ser expuestos a la erosión del viento y lluvia del medio ambiente externo se hidrolizan.

Las arcillas presentan una estructura molecular basada en el apilamiento de capas. La primera capa está conformada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro de silicio y oxígeno. Este tetraedro se encuentra eléctricamente descompensado, ya que el silicio aporta cuatro cargas positivas ( $\text{Si}^{4+}$ ) frente a las ocho cargas negativas de los cuatro oxígenos presentes en los vértices, por lo que debe unirse a otros cationes para neutralizar sus cargas. Para ello, cada vértice de la cara basal pertenece a dos tetraedros vecinos, ya que cada oxígeno está en coordinación con dos silicios, formando capas tetraédricas que se distribuyen bajo la configuración de hexágonos <sup>[34]</sup>. El plano que contiene los tres oxígenos de la cara sobre la que yace el tetraedro recibe el nombre de plano basal mientras que el cuarto oxígeno se denomina apical y se encuentra desplazado una cierta distancia sobre el plano basal (4.63 Å), se forma una capa de extensión infinita con una fórmula química de  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  que constituyen la unidad fundamental de los silicatos <sup>[31]</sup>.

La segunda capa está constituida por octaedros de magnesio o aluminio, cuyos vértices están conformados por oxígenos. Similar a los tetraedros, los octaedros se encuentran eléctricamente descompensados, ya que se tienen dos cargas positivas (si el catión es  $\text{Mg}^{2+}$ ) o bien, tres cargas positivas (si el catión es  $\text{Al}^{3+}$ ) frente a las doce cargas negativas aportadas por sus seis vértices, sin embargo, ocasionalmente otros cationes de similar tamaño como Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu y Zn pueden estar presentes en algunas especies de minerales. Para neutralizarse, los vértices tienen que compartirse entre sí formando una capa octaédrica.



**Figura 2.** Estructuras básicas de las arcillas donde a) capa tetraédrica y b) capa octaédrica [34].

La disposición de ambas capas puede comprenderse mejor si es representada a través de planos atómicos, como se muestra en (Figura 2).

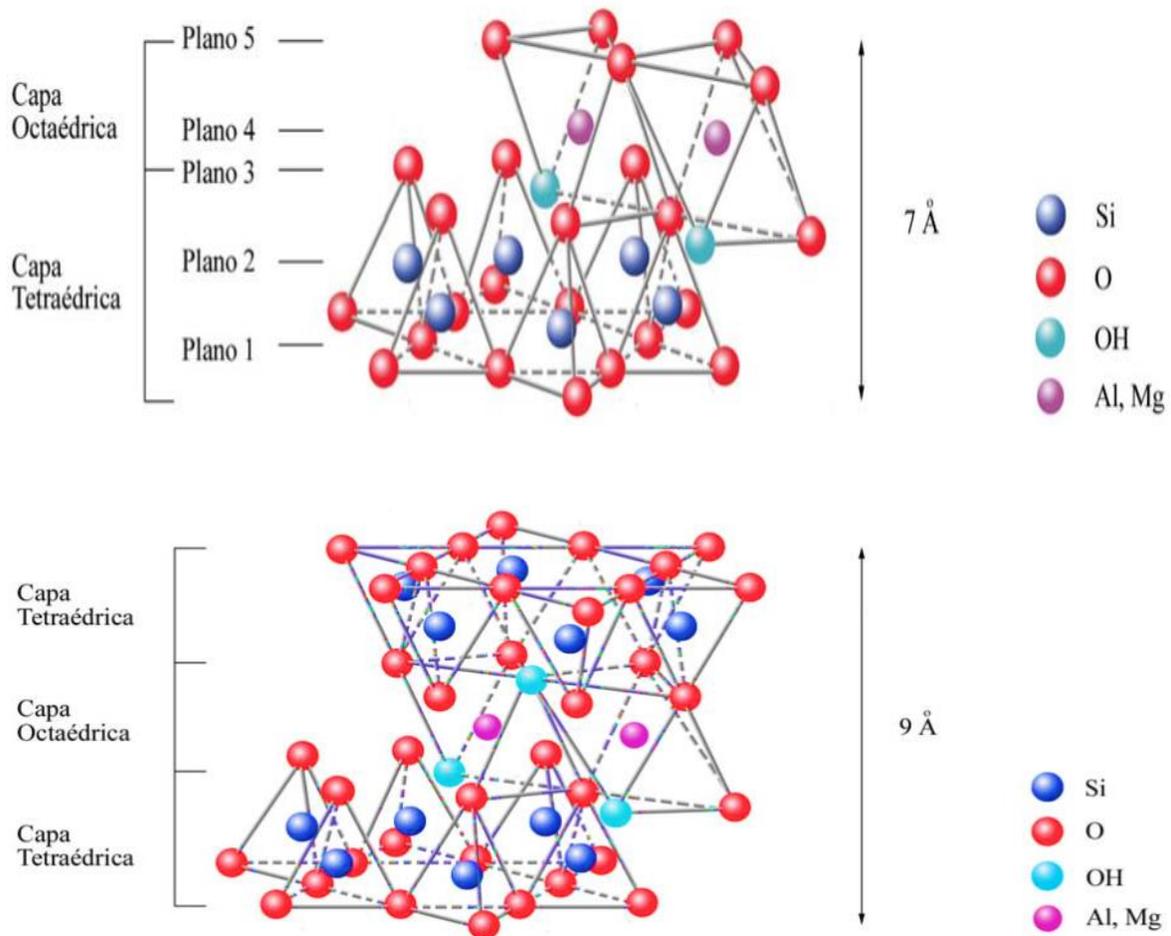
El primer plano corresponde al plano basal de la capa tetraédrica. En el segundo plano se están los átomos de silicio, ocupando parte del espacio que deja la cara basal de cada tetraedro. En un tercer plano, los oxígenos sin compartir (llamados también oxígenos apicales) se sitúan por encima del silicio, terminando de ocupar el espacio restante.

El plano de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica se compone de los oxígenos apicales unidos a un  $Mg^{2+}$  o a un  $Al^{3+}$  octaédrico. Sin embargo, no todos los vértices del plano basal octaédrico, conformado en parte por los oxígenos apicales, estarían compartiéndose con los átomos de silicio contenidos en los tetraedros, por lo que para compensar su carga se unen a un hidrogeno (H), con lo cual se forman grupos hidroxilos (OH).

Así, el plano basal del octaedro forma parte del plano superior de los tetraedros y completan el tercer plano. El cuarto plano lo constituye los iones  $Mg^{2+}$  y/o  $Al^{3+}$  octaédricos, los cuales se sitúan en los pequeños espacios libres que dejan cada dos oxígenos apicales y un OH, Con el  $Mg^{2+}$  todas las posiciones estarían ocupadas; por lo que se le denomina plano trioctaédrico, ya que ocupa tres espacios de tres disponibles. Pero si el catión es  $Al^{3+}$ , algunas posiciones de la red quedarían vacías debido a la mayor carga que posee. De esta manera, el  $Al^{3+}$  ocuparía dos posiciones de tres posibles, denominándose plano dioctaédrico.

El siguiente plano, el quinto, corresponderá al plano superior de los octaedros. Si la estructura terminara en este plano, las arcillas estarían conformadas por dos capas, una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O), denominándose T:O, también conocidas como estructuras 1:1 (Figura 3). Ahora bien, si se añade una capa tetraédrica formando una

estructura tipo sándwich -donde una capa octaédrica se encuentra flanqueada por dos capas tetraédricas- se formaría una estructura T:O:T denominada estructura 2:1 (Figura 4). A la unidad formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas se le denomina lámina. La lámina 1:1 tiene un espesor de 7 Å, mientras que la lámina 2:1 posee un espesor de 9 Å aproximadamente <sup>[35]</sup>.



**Figura 4.** Estructura final de la conformación 2:1 <sup>[34]</sup>

La tabla 5 muestra una clasificación general de los filossilicatos de acuerdo con sus características:

**Tabla 5.** Sistema de clasificación de los filosilicatos [36].

Estructura		Arreglo de la capa octaédrica			
		Dioctaédrico		Trioctaédrico	
Laminas	Fibras	Grupo	Nombre de la arcilla	Grupo	Nombre de la arcilla
<b>Bilaminar</b> T : O 1:1		Canditas	Caolinita Nacrita Dickita Halloisita	Serpentina	Antigorita Crisotilo Lizardita Bertierina
	<b>Trilaminares</b> T : O : T 2:1	Pirofilita	Illita	Talco	
		Esmectitas	Montmorillonita Beidellita Nontronita	Esmectitas	Saponita Hectorita
		Vermiculitas Illita Micas	Paragonita Moscovita	Vermiculitas Micas	Biotita Flogopita Lepidolita
<b>Tetralaminar</b> T : O : T : O 2:1:1			Cloritas		
	<b>Fibrosos</b>	Paligorskita		Sepiolita	

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas, dichas propiedades derivan, principalmente de:

- Su pequeño tamaño de partícula (inferior a 2  $\mu\text{m}$ )
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas (se refiere a un sitio que normalmente ocupa un catión formador de la red cristalina ( $\text{Si}^{+4}, \text{Al}^{+3}, \text{Mg}^{+2}, \text{etc}$ ) es ocupado por otro catión, asimismo formador de la red y con tamaño similar, ya sea durante el crecimiento o durante su alteración química, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

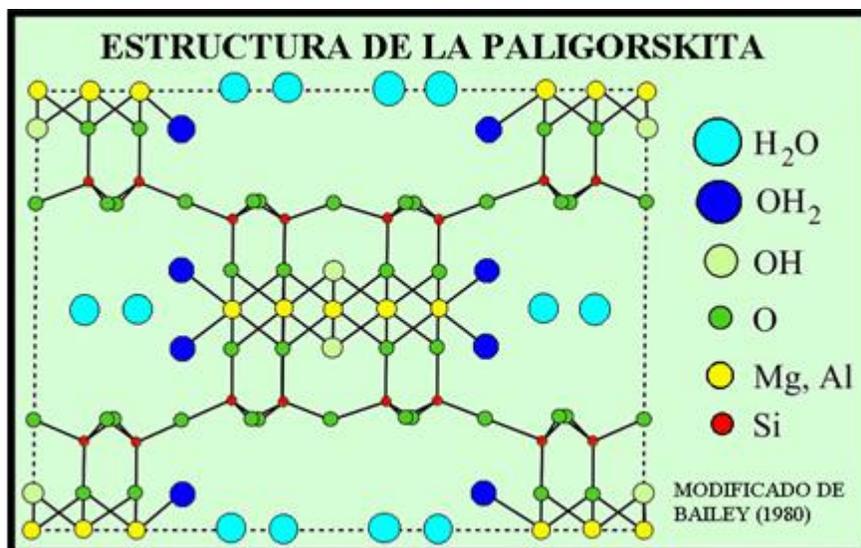
Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan una elevada área superficial y una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados. Por tanto, pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial con compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces, en algunos casos, de hincharse, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de una carga en las láminas propicia la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados con un estado variable de hidratación, los

cuales pueden ser intercambiados fácilmente mediante el contacto de la arcilla con una solución saturada de cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CEC) y es base de aplicaciones industriales.

### 1.4.3 Paligorskita

La paligorskita (Figura 5), con una fórmula estructural idealizada de  $Si_8O_{20}(Al_2Mg_{22})(OH)_2 \cdot (OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ , es un filosilicato mineral natural con una morfología de fibras nanométricas. Está clasificada como un filosilicato porque contiene una lámina tetraédrica continua de dos dimensiones, difiere de otras capas de silicatos porque no tiene una capa continua octaédrica, y contiene canales en su estructura que consiste de láminas con una configuración de 2:1, estando cada lámina conectada a la siguiente mediante la inversión de los tetraedros de  $SiO_4$  a lo largo de uniones de Si-O-Si cada 5 posiciones. Es un filosilicato más de tipo dioctaedro (1/5 de las posiciones del octaedro está vacante) con Mg y Al en el centro del octaedro, dando como resultado canales de tipo zeolita con un tamaño aproximado de 0.37 x 0.64 nm y fibras con longitudes que varían desde 100 Å a 4 µm con secciones aproximadamente de 100-300 Å de ancho y 50-100 Å de grosor [37]. Estos canales son paralelos a las láminas del filosilicato, la paligorskita presenta tres tipos de uniones con el agua: a) agua estructural, b) agua coordinada a los cationes y c) agua absorbida o zeolítica. La adsorción en la paligorskita puede ocurrir en su superficie externa, en los sitios vacíos generados por los defectos en la estructura cristalina, y en los canales de esta. La presencia de microporos y canales en la estructura de la paligorskita y la naturaleza alargada de sus partículas y la morfología de grano fino le da a esta arcilla mineral una elevada área superficial, cuyo promedio externo e interno de la paligorskita han sido estimadas en 300 y 600 m<sup>2</sup>/g respectivamente. El área superficial específica de una partícula se define como la relación entre su área superficial y su masa considerando la distribución de tamaños y la forma de la misma. La paligorskita tiene una CEC entre 20 y 60 meq/100 g de arcilla (Shuali et al. 2011) [33,37,38].



**Figura 5.** Estructura espacial de la paligorskita <sup>[36]</sup>.

Las arcillas son materiales naturales con amplias propiedades físico-químicas, siendo una de ellas su alta capacidad de adsorber compuestos en su estructura. En ocasiones, debido a la poca afinidad entre un compuesto (ocasionada por su naturaleza química) y la arcilla, estos minerales pueden ser modificados mediante diferentes mecanismos para mejorar esa interacción y así mejorar una propiedad en particular:

- **Tratamientos Ácidos y térmicos:** Las características importantes relacionadas con las aplicaciones de la Paligorskita son, tamaño de partícula, forma, área superficial, porosidad, acidez y química superficial, junto con otras propiedades físicas y químicas son de interés para una aplicación en particular. Todas estas propiedades minerales son afectadas por tratamientos térmicos y químicos tales como la activación ácida. Los cambios estructurales a altas temperaturas se deben a la pérdida del agua que se encuentra en la estructura de la Paligorskita. Los tratamientos ácidos hacen que las conformaciones compactas de cristales dentro de la arcilla se rompan y dispersen, haciendo que la rugosidad de la superficie aumente <sup>[39,40]</sup>. Una forma de aumentar el área expuesta es modificando la superficie mediante un tratamiento ácido y térmico (activación termo-ácida), este último permite, además, eliminar carbonatos y otros óxidos que se pueden encontrar como impurezas (que en forma natural contiene la arcilla), y lo más importante, es que genera centros ácidos (H<sup>+</sup> y/o H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) que la convertiría en un potencial material para ser empleado en adsorción. Durante el proceso de activación, los protones atacan

a los grupos OH<sup>-</sup> de las capas internas de la estructura laminar. Esta deshidroxilación produce, a su vez, la eliminación de los cationes metálicos (aluminios) de los sitios octaédricos generando nuevos poros <sup>[41]</sup>.

- Modificación con agente de acoplamiento silano: Generalmente los pesticidas son moléculas orgánicas hidrofóbicas, y con el propósito de modificar las propiedades de absorción se han propuestos mecanismos que consisten en introducir grupos hidrofóbicos a la superficie de la arcilla para modificar sus propiedades. Esta modificación se puede obtener mediante agentes de acoplamiento silano para la inmovilización de pesticidas en la superficie de las arcillas, reducción de pesticidas de los cuerpos de agua y el desarrollo de fórmulas que permitan una liberación gradual de pesticidas <sup>[42]</sup>.

La absorción y adsorción son dos propiedades relacionadas con el área superficial de los minerales arcillosos. La absorción es la penetración de las moléculas de fluidos en la mayor parte de un sólido absorbente, mientras que la adsorción implica alguna interacción entre las moléculas del fluido y la superficie sólida. La distribución del tamaño de partícula, microporosidad, estructura capilar y la superficie activa del sólido juega un papel importante en estos procesos, por lo que las características de las arcillas tienen una gran importancia para la sorción de moléculas. Las arcillas han sido utilizadas para este propósito desde 1930, cuando fueron empleadas en la segunda guerra mundial para absorber grasa, aceites, agua, químicos y otras sustancias no deseadas derramadas en el suelo de fábricas, estaciones, hangares, etc. También son utilizadas como portadores de pesticidas y herbicidas; agentes blanqueadores para minerales y aceites vegetales, parafinas y grasas. En general la selectividad de minerales arcillosos fibrilares para la sorción de compuestos orgánicos puede ser utilizados para separar compuestos mezclados, como es el caso de la refinación de petróleo por la adsorción selectiva de fracciones ligeras o en filtros de cigarrillos, donde la selectividad de minerales adsorbe nitrilos, cetonas y otros gases polares peligrosos <sup>[30]</sup>. Las buenas propiedades absorbentes hacen de la paligorskita muy útil para aplicaciones ambientales, como es la de barreras en vertederos de desechos tóxicos <sup>[43,44]</sup>.

## 1.5 Silanos

Los agentes de acoplamiento tipo silano tienen la habilidad de formar una unión resistente entre materiales orgánicos e inorgánicos. Estos agentes tienen la estructura:



Donde:

R = Grupo organofuncional

Si = Átomo de Silicio

X<sub>3</sub> = Grupo hidrolizable

La fórmula general para un agente de acoplamiento tipo silano típicamente muestra dos clases de funcionalidad la X que representan grupos (—O—R), típicamente alcoxi, acilos, halógenos o aminas adjuntos al silicio y que pueden ser hidrolizados fácilmente con la formación de un grupo silanol (—OH) y posteriormente pueden reaccionar con centros hidroxílicos activos.

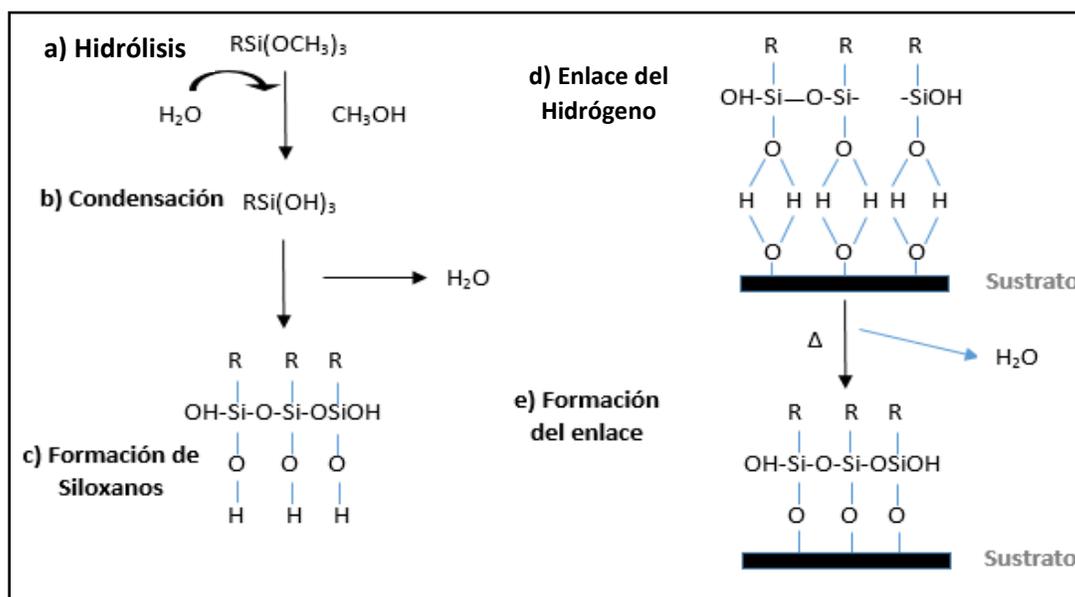
El grupo organofuncional R es un radical orgánico no hidrolizable que puede poseer la funcionalidad que imparta las características deseadas, puede ser una función de tipo amino, vinílico, metacrilato, epóxica u otra.

Sus reacciones por lo general se realizan desde soluciones acuosas o desde mezclas de agua-solvente. En presencia de agua ocurre la hidrólisis en un proceso paso a paso donde primero se forman alcoxi-silanos y eventualmente silanos trioles. También puede ocurrir la condensación de los silanoles a siloxanos <sup>[45,46]</sup>.

### 1.5.1 Reacción de los Silanos

La mayoría de los organosilanos ampliamente utilizados tienen un sustituyente orgánico y tres sustituyentes hidrolizables. En la mayoría de las aplicaciones de modificación superficial, los grupos alcoxi, son hidrolizados para formar compuesto que contengan silanol. La reacción de estos silanos ocurre en 4 pasos. Inicialmente la hidrólisis de los tres grupos alcoxi. El segundo paso es la condensación, donde se pueden dar dos reacciones: la primera es la formación de oligómeros, que sería la interacción de dos moléculas de silanol (Figura 6, procedimiento 1); el segundo caso es la reacción de una molécula de silanol con los grupos hidroxilos de la superficie de un sustrato (Figura 6, procedimiento 2). El tercer paso corresponde a la unión del producto del paso anterior con los grupos hidroxilos de la superficie de un sustrato. El cuarto paso es la formación del enlace covalente con el sustrato y la pérdida de moléculas de agua. Aunque, ha sido descrito secuencialmente, estas reacciones pueden ocurrir simultáneamente después de la hidrólisis. En la interfase hay, usualmente, un enlace por cada silicio del organosilano a la superficie del sustrato. El grupo R permanece disponible para reacciones covalentes o interacciones físicas con otras fases.

Procedimiento 1:



Procedimiento 2:

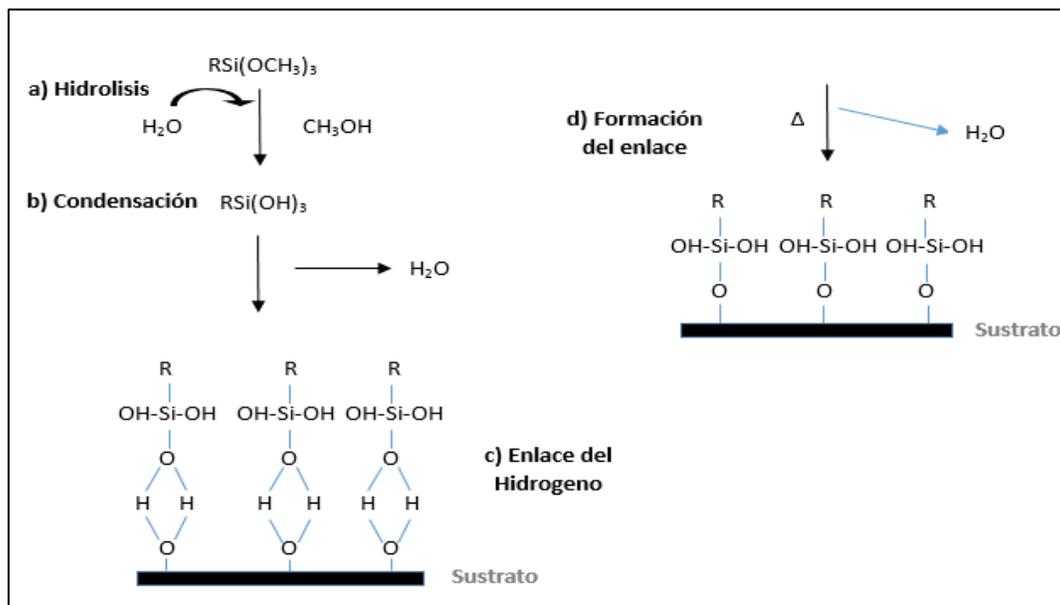


Figura 6. Principales reacciones de condensación de los agentes de acoplamiento tipo silano [47].

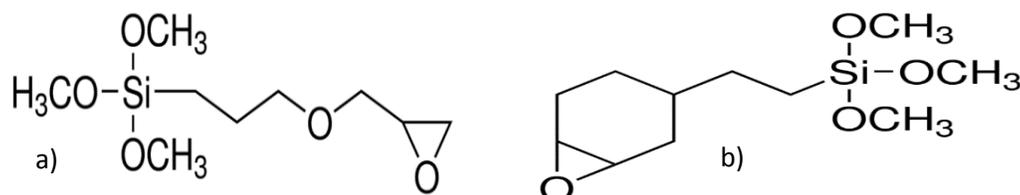
En condiciones óptimas, la hidrólisis es un paso rápido y las subsecuentes reacciones de condensaciones son más lentas. Sin embargo, los grupos silanol formados durante la hidrólisis son muy reactivos y la condensación puede ser significativa aun en soluciones acuosas diluidas. El entendimiento de la cinética de las reacciones de condensación e

hidrolisis para un silano específico en solución es importante porque su efectividad como un promotor de la adhesión está influenciada por el grado de la condensación que, a su vez, afecta la estructura de la interfase <sup>[46]</sup>. El agua para la hidrolisis puede venir de diversas fuentes, puede estar presente en la superficie del sustrato o puede venir incluso de la atmosfera. El grado de polimerización del silano está determinado por la cantidad de agua disponible y el sustituyente presente. Si el silano es agregado al agua y tiene baja solubilidad, un alto grado de polimerización es favorecido <sup>[46]</sup>.

Los parámetros que mandan la cinética de reacción de los agentes de acoplamiento tipo silano en solución incluyen la organofuncionalidad, la concentración del silano, la concentración de agua, el pH de la solución y el tiempo de duración de la reacción <sup>[45]</sup>.

### 1.5.2 Silanos 3-(Glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (ECET)

Alcoxi-silanos organofuncionales tienen una amplia variedad de aplicaciones debido a que poseen propiedades orgánicas e inorgánicas que los hacen ideales para formar enlaces duraderos a lo largo de la interface. GPTMS y ECET (figura 7 a y b), son unos de los silanos más utilizados para la preparación de materiales híbridos, estas moléculas, debido a sus dos grupos funcionales localizados a sus extremos, permite la formación de redes orgánicas-inorgánicas interconectadas, éstas redes se forman primero por la hidrolisis y condensación de los grupos alcoxi y segundo mediante la apertura del anillo epóxico. Estas moléculas han sido estudiadas y aplicadas en pre-tratamientos de superficies metálicas y la funcionalización de nanopartículas; recubrimientos orgánicos-inorgánicos sobre la superficie de vidrios y películas ópticas; también es utilizado para disminuir la adsorción de proteína de acero inoxidable utilizado como aparatos biomédicos. GPTMS es ideal para sistemas de recubrimiento hidrofílicos o sensible a grupos aminos <sup>[48, 49]</sup>.



**Figura 7.** Molécula de los silanos 3-(Glicidiloxipropil)trimetoxisilano (a) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (b).

## 1.6 Antecedentes del uso de arcillas para eliminación de contaminantes

La remoción de contaminantes en cuerpos de agua, entre ellos los pesticidas, es un problema que ha sido estudiado por diversos autores. En el 2009 Chang *et al.*, reportaron la adsorción del p-Nitrofenol, el cual es un contaminante común que se encuentra particularmente en los efluentes de farmacéuticas, petroquímicas y otras industrias; debido a su naturaleza toxica, su remoción para asegurar la calidad de las corrientes de agua es crítica. Cheng trabajó con arcilla de paligorskita que fue modificada con una serie de surfactantes catiónicos: bromuro de tetrabutilamonio (TMAB), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMAB) y bromuro de dihexadecildimetilamonio (DDMAB) y uno aniónico: dodecilsulfato sódico (SDS); observaron que la máxima capacidad de sorción de la paligorskita modificada se obtuvo con una relación de masa de 1:4 del HDTMAB con respecto al SDC a una temperatura de 313 K de 137.74 mg/g y a una constante de velocidad de sorción de  $0.00453 \text{ mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  [50].

En el 2013 Saha *et al.*, estudiaron la remoción de una mezcla de pesticidas usando organoarcillas. Los pesticidas utilizados fueron alacloro, metolaclor, clorpirifos, fipronil,  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE y endosulfan. La arcilla utilizada fue montmorilonita modificada con octadecilamina (ODA-M), dimetildialquil amina (DMDA-M), octadecilamina y aminopropiltriethoxysilano (ODAAPS-M); este estudio reveló que los pesticidas individuales al estar en una mezcla, tienen diferente comportamiento de adsorción en las organoarcillas. La adsorción está influenciada por las propiedades del soluto así como de la naturaleza del agente modificante. Las organoarcillas estudiadas mostraron diferentes comportamientos, siendo ODAAPS-M la que mostró los mejores resultados, seguida por DMDA-M y ODA-M. La adsorción de clorpirifos, *p,p'*-DDT y *p,p'*-DDE fueron las mayores, casi el 70 % de estos pesticidas fueron removidos del agua dentro de 90 min y después de 180 min ya no hubieron cambios en la adsorción. Los siguientes resultaron corresponden a la adsorción de los pesticidas  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan y endosulfan, los cuales alcanzaron su equilibrio a los 360 min. Los pesticidas que mostraron la velocidad de adsorción más lenta fueron alacloro, metolaclor y fipronil, que después de 480 min no mostraron cambios en su adsorción [51].

La modificación superficial de cualquier material a base de silanos ha sido muy frecuente para mejorar ciertas propiedades, tal es el caso de los silanos 3-(Glicididoxipropil) trimetoxisilano y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano. En el 2006 Cheng-Ma *et al.*,

desarrollaron un método para funcionalizar químicamente nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés) con el silano GPTMS, el cual fue utilizado para el reforzamiento de matrices poliméricas compuestas <sup>[52]</sup>. En el 2015 Samer M. *et al.*, investigaron el esfuerzo de corte interfacial de una fibra de basalto y una resina epóxica, las fibras fueron modificadas con 4 diferentes agentes tipo silano, entre los que se estudiaron el GPTMS y ECET. Los resultados mostraron que la interacción entre la fibra modificada y la resina epóxica fue mucho más fuerte que aquellas que no estuvieron tratadas. El silano ECET puede ser utilizado como un buen agente de acoplamiento para este sistema de estudio <sup>[53]</sup> ya que de las muestras analizadas fue la que demostró tener la mejor interacción entre fibra y la resina, al igual que obtuvo el valor más elevado de esfuerzo de corte interfacial.

**Capítulo 2**  
**Materiales y Métodos**

## 2.1 Materiales

Arcilla de Paligorskita recolectada en las canteras del municipio de Ticul, Yucatán, México.

Los pesticidas utilizados fueron:

- Confol ® 350 SC Dragón, Ingrediente Activo: Imidacloprid (30.2 %, equivalente a 350 g I.A./L)
- Imidacloprid Pestanal® Analytical standard de Aldrich

La modificación superficial de la paligorskita fue realizada con los agentes tipo silano:

- 3-(Glicidiloxipropil)trimetoxisilano 98 % de pureza de Aldrich (GPTMS)
- [2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano 98 % de pureza de Aldrich (ECET)

Los reactivos para el proceso de purificación y silanización fueron los siguientes:

- Etanol 96° (Química Meyer)
- Acetona
- Peróxido de Hidrógeno 30 % Purificado (Fermont)
- Acetato de Sodio (CTR Scientific)
- Ácido Acético Glacial (CTR Scientific)

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Lavado de Arcilla de Paligorskita <sup>[38]</sup>

- Pesar 30 g de arcilla de paligorskita, colocarla en un vaso de precipitado de 1000 ml y agregar 500 ml de agua destilada, agitar la mezcla por 3 h.
- Filtrar la solución empleando una malla #12 con la finalidad de eliminar la grava y materiales orgánicos gruesos.
- Colocar la mezcla en tubos de centrifuga y centrifugar a 2000 rpm por 10 min.
- Decantar el sobrenadante y secar la mezcla a 100 °C por 24 h.

### 2.2.2 Purificación de Arcilla de Paligorskita <sup>[38]</sup>

- Pesar 30 g de la arcilla de paligorskita lavada, colocarla en un vaso de precipitado de 2 L, y añadir 200 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de alta pureza).
- Esperar a que finalice el burbujeo y añadir 300 ml de peróxido de hidrógeno al 13 %. Si no se observa burbujeo, colocar el vaso de precipitado en una placa de calentamiento a 100 °C; si ocurre burbujeo, esperar a que éstas cesen antes de proseguir. Evaporar el agua del vaso con calentamiento; repetir el paso anterior hasta no observar cambio en la coloración del agua oxigenada añadida.
- Cuando se cumpla la condición anterior, añadir 3 ml de ácido acético glacial y evaporar a sequedad a 100 °C por 8 h.
- Añadir al vaso 240 ml de una solución de acetato de sodio 1 M, ajustar a pH 5 con ácido acético. Adicionar 300 ml de agua desionizada y agitar por 3 h.
- Transferir a tubos de centrifuga de 50 ml y centrifugar a 2000 rpm por 20 min. Decantar y añadir agua destilada a los tubos de centrifuga, agitar vigorosamente y centrifugar nuevamente a 2000 rpm por 15 min. Decantar y transferir el sedimento al vaso de precipitado de 500 ml, y secar a 80 °C en una placa de calentamiento hasta que tenga una apariencia viscosa.
- Secar el sedimento en una estufa a 100 °C por 8 h.
- Extraer la arcilla seca y molerla en un mortero.

### 2.2.3 Activación Térmica <sup>[43]</sup>

- Pesar 1 g de arcilla purificada y colocarla en un crisol.
- Introducirlos en una mufla y ajustar la temperatura a 200 °C.
- Una vez alcanzada esta temperatura esperar 2 h.
- Retirar el crisol y colocarlo en un desecador para su almacenamiento.

### 2.2.4 Activación Termo-ácida <sup>[43]</sup>

- Poner en contacto 1 g de arcilla purificada con una solución de ácido clorhídrico 2 N, en una relación de 10 ml de ácido/g de arcilla.
- Colocar la dispersión arcilla-ácido en un matraz de 50 ml cerrado y mantener en agitación a 90 °C por 2 h.

- Realizar lavados al finalizar las 2 h por centrifugación a 2000 rpm por 10 min con agua destilada, hasta alcanzar un pH neutro.
- Secar los sedimentos obtenidos en una estufa por 24 h a 100 °C.
- Extraer la arcilla seca y molerla en un mortero.
- Calcinar la arcilla obtenida de acuerdo con el procedimiento 2.2.3.

### 2.2.5 Métodos para la Silanización de la Arcilla de Paligorskita

Se realizaron tres procedimientos para la silanización de la arcilla de paligorskita.

#### a) Método 1. Silanización en medio acuoso <sup>[38]</sup>

- Pesar 1 g de arcilla (purificada, térmica o termo-ácida) y colocarla en un vaso precipitado de 100 ml. Añadir 50 ml de agua destilada y sonicar por 10 min. Colocar el vaso de precipitado en una placa de agitación y calentar la solución entre 40 y 45 °C por 10 min.
- Añadir 0.25 ml del silano GPTMS o ECET, gota a gota con el uso de una micropipeta y mantener la solución en agitación por 1, 3 o 24 h.
- Transferir a tubos de centrifuga al finalizar la reacción, procurando agregar la misma cantidad de solución a cada uno de ellos y centrifugar a 2000 rpm por 20 min. Decantar el sobrenadante y adicionar 25 ml de etanol a cada uno de los tubos y colocarlos en un baño ultrasónico por 10 min. Añadir 25 ml de agua destilada en cada tubo y centrifugar a 2000 rpm por 10 min. Decantar el sobrenadante.
- Adicionar 40 ml de agua destilada a cada tubo de centrifuga, colocarlos en un baño ultrasónico por 10 min. Centrifugar a 2000 rpm por 10 min. Decantar el sobrenadante.
- Secar el sedimento obtenido en una estufa por 24 h a 100 °C.

#### b) Método 2. Silanización en medio etanólico <sup>[38]</sup>

- Pesar 1 g de arcilla (purificada, térmica o termo-ácida) y colocarla en un vaso precipitado de 100 ml. Añadir una mezcla de etanol/agua a una relación 90/10 v/v (22.5 ml de etanol y 2.5 ml de agua destilada) y sonicar por 10 min. Colocar el vaso de precipitado en una placa de agitación y calentar la solución entre 40 y 45 °C por 10 min.

- Añadir 0.25 ml del silano GPTMS o ECET, gota a gota con el uso de una micropipeta y mantener la solución en agitación por 1, 3 o 24 h.
- Transferir a tubos de centrifuga al finalizar la reacción, procurando agregar la misma cantidad de solución a cada uno de ellos y centrifugar a 2000 rpm por 20 min. Decantar el sobrenadante y adicionar 25 ml de etanol a cada uno de los tubos y colocarlos en un baño ultrasónico por 10 min. Añadir 25 ml de agua destilada a cada tubo y centrifugar a 2000 rpm por 10 min. Decantar el sobrenadante.
- Adicionar 40 ml de agua destilada a cada tubo de centrifuga, colocarlos en un baño ultrasónico por 10 min. Centrifugar a 2000 rpm por 10 min. Decantar el sobrenadante.
- Secar el sedimento obtenido en una estufa por 24 h a 100 °C.

### c) Método 3. Silanización en medio de tolueno <sup>[10]</sup>

- Agregar 20 mg de arcilla de paligorskita (purificada, térmica o termo-ácida) en un matraz de 3 bocas con 50 ml de tolueno y dispersar en un baño ultrasónico por 30 min.
- Agregar 7.5 ml de una solución de tolueno al 1 % en peso de GPTMS o ECET y agitar por 6 h a 60 - 65 °C.
- Después de la reacción, agregar 30 ml de metanol para diluir el silano que no reaccionó.
- Transferir la solución obtenida a tubos de centrifuga y realizar lavados con metanol, agua y acetona, secuencialmente. Centrifugar a 2000 rpm por 10 min.

## 2.2.6 Caracterización de la arcilla de Paligorskita

### 2.2.6.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX)

Las imágenes de SEM y los difractogramas de EDX se adquirieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6360 LV. Cada muestra fue colocada en una cinta de cobre, la cual se fijó en un portamuestra y posteriormente fue introducida en una cámara de *sputtering* para realizar la deposición de oro; entonces se introduce a la cámara de vacío del microscopio. El voltaje utilizado fue de 20,000 V y una distancia focal de 3 mm. El detector es de silicio dopado con litio.

### **2.2.6.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Esta caracterización se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo modelo Nicolet 8700 (Thermo Scientific) con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por muestra. La prueba se hizo por transmisión en pastillas de bromuro de potasio (KBr), cuyo procedimiento consiste en pesar 100 mg de KBr y 1 mg de arcilla, colocar ambas en un mortero de ágata y homogenizar su tamaño, posteriormente esta mezcla se introduce a un pastillador y este se coloca en una prensa Carver con una fuerza de compresión de 3000 lb por 7 min. Al finalizar el tiempo se retira la pastilla del pastillador.

### **2.2.6.3 Porosidad y Área Superficial por el Método BET**

Esta caracterización se realizó en un analizador de área superficial Quantachrome NovaWin, modelo NOVA 2200e, versión 11.03. El procedimiento consiste en colocar aproximadamente 500 mg de arcilla en celdillas de 1cc tratando de llenarla a  $\frac{3}{4}$  de su capacidad. Colocar la celdilla dentro de la mantilla de calentamiento y colocar la pinza alrededor de ésta para que se mantenga firme durante la desgasificación. La muestra es desgasificada a vacío (-30 mmHg) por 6 h; en todos los casos a una temperatura de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pesar las celdillas para medir la cantidad de materia perdida durante el proceso de desgasificación. Colocar la celdilla dentro de la estación de preparación y sujetarla con las tuercas girándola en sentido contrario a las manecillas del reloj. Se midieron 20 puntos de adsorción y desorción con un intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.999 de  $P/P_0$ , a una temperatura de  $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el gas utilizado para el análisis fue  $\text{N}_2$ .

### **2.2.6.4 Análisis por Difracción de Rayos X (XDR)**

Los análisis por XRD se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (financiado por Fomix-Yucatán y CONACYT) del CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida. Esta caracterización se realizó en un Difractómetro Bruker D-8 Advance, con un ánodo de cobre, usando un generador de voltaje de 40 kV y un generador de corriente de 30 mA. Se realizó el corrido de las muestras empleando un barrido de  $2\theta$  de  $3$  a  $60^{\circ}$  a un paso de  $0.02^{\circ}$ , en un lapso de 0.3 s.

### **2.2.6.5 Análisis por Espectrofotometría de Rayos X (XPS)**

La presencia de diversos elementos en la superficie de la arcilla se determinó mediante el análisis por XPS en el equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer localizado en los laboratorios del Departamento de Física Aplicada del CINVESTAV, Unidad Mérida. Primero se realizó un análisis con 15 s de erosión (para eliminar contaminación superficial). Luego, se obtuvo un primer espectro de barrido amplio (cubriendo un intervalo de 1000 eV) para observar los elementos químicos presentes en la muestra de arcilla y posteriormente se realizó un análisis de alta resolución de cada elemento con barridos más pequeños (20 eV).

### **2.2.7 Detección del Pesticida por Espectrofotometría de UV-Visible**

#### **2.2.7.1 Longitud de Onda Característico del Pesticida**

- Pesar 3 mg de Imidacloprid (Pestanal®) y colocarlo en un vaso precipitado con 200 ml de agua destilada. Agitar en una placa de agitación a una temperatura de 35 °C hasta que la solución este completamente homogénea (Sol 1).
- Realizar las siguientes diluciones a partir de Sol 1:
  - 5 ml de Sol 1 + 5 ml de agua destilada
  - 4 ml de Sol 1 + 6 ml de agua destilada
  - 3 ml de Sol 1 + 7 ml de agua destilada
  - 2 ml de Sol 1 + 8 ml de agua destilada
  - 1 ml de Sol 1 + 9 ml de agua destilada
- Agitar cada una de estas diluciones; tomar 4 ml de cada una de ellas y colocarlos en una celda de cuarzo. Realizar un barrido de longitudes de onda de 400 a 200 nm, a intervalos de 1 nm en un espectrofotómetro UV-Visible modelo AE-UV1608 de la marca A & E LAB.
- Repetir el paso anterior 3 veces para cada una de estas diluciones.

#### **2.2.7.2 Curva de Calibración**

I) Confol® 350 SC Dragón (Imidacloprid comercial)

- Agregar 29 ml de agua destilada en un tubo de centrifuga y añadir 1 ml del Insecticida Confol 350 sc, ingrediente activo Imidacloprid (Sol 2) y agitar en una placa.

- Añadir 1 ml de Sol 1 en un tubo de centrifuga y agregar 29 ml de agua destilada (Dil 3) y agitar en una placa.
- Añadir 1 ml de Dil 2 en un tubo de centrifuga y agregar 29 ml de agua destilada (Dil 4) y agitar en una placa.
- Realizar las siguientes diluciones a partir de la Dil 4:
  - a) 8 ml de Dil 4 + 2 ml de agua destilada
  - b) 6 ml de Dil 4 + 4 ml de agua destilada
  - c) 4 ml de Dil 4 + 6 ml de agua destilada
  - d) 2 ml de Dil 4 + 8 ml de agua destilada
- Calcular la concentración (mg/ml) de estas diluciones, en base a la concentración del ingrediente activo en el producto Confol® 350 SC (350 g I.A./L).
- Determinar la absorbancia de cada una de ellas en el espectrofotómetro UV visible a la longitud de onda de 269 nm (seleccionada en la sección 2.2.7.1) y generar la curva de calibración graficando absorbancia vs concentración.
- Repetir el punto anterior 3 veces para cada dilución.

## II) Imidacloprid Pestanal® grado analítico

- Pesar 5 mg de Imidacloprid (Pestanal®) y colocarlo en un vaso precipitado con 100 ml de agua destilada. Agitar en una placa de agitación a una temperatura de 35 °C hasta que la solución este completamente homogénea (Sol 3).
- Realizar las siguientes diluciones a partir de Sol 3:
  - 5 ml de Sol 3 + 5 ml de agua destilada
  - 4 ml de Sol 3 + 6 ml de agua destilada
  - 3 ml de Sol 3 + 7 ml de agua destilada
  - 2 ml de Sol 3 + 8 ml de agua destilada
  - 1 ml de Sol 3 + 9 ml de agua destilada
- Determinar la absorbancia de cada una de las diluciones en el espectrofotómetro UV-Visible modelo AE-UV1608 de la marca A & E LAB, a la longitud de onda de 269 nm (sección 2.2.7.1) y generar la curva de calibración graficando absorbancia vs concentración.
- Repetir el punto anterior 3 veces para cada dilución.

## **2.2.8 Pruebas de Absorción del Imidacloprid**

### **2.2.8.1 Absorción de Imidacloprid Comercial Confol® 350 SC Dragón en Arcilla de Paligorskita Silanizada**

Agregar 30 ml de Dil 4 (sección 2.2.7.2 I) en tubos de centrifuga (uno por cada prueba de absorbancia) y agitar en una placa.

- Agregar 100 mg de arcilla (Purificada o modificada superficialmente) a los tubos de centrifuga y agitar por 15, 30, 45, 60, 120, 240 y 360 min (Un tubo por cada medición). Al terminar el tiempo de agitación, centrifugar a 3000 rpm por 50 min y decantar el sobrenadante.
- Tomar una alícuota de 3 ml del sobrenadante y medir la concentración de imidacloprid en el espectrofotómetro UV-Vis a la longitud de onda de 269 nm (sección 2.2.7.1) y utilizar la curva de calibración de la sección 2.2.7.2 (I).
- Repetir el punto anterior 3 veces para cada tubo de centrifuga.

### **2.2.8.2 Saturación de la Arcilla de Paligorskita Silanzada con Imidacloprid Pestanal® Grado Analítico**

- Pesar 10 mg de Imidacloprid (Pestanal®) y colocarlo en un vaso precipitado con 100 ml de agua destilada. Agitar en una placa de agitación a una temperatura de 35 °C hasta que la solución este completamente homogénea (Sol 4).
- Agregar 3 ml de Sol 4 en un tubo de centrifuga (un tubo por cada prueba de absorbancia) y agregar 9 ml de agua destilada, agitar en una placa.
- Agregar 200 mg de arcilla (purificada o modificada superficialmente) a los tubos de centrifuga y agitar 72 h. Al terminar el tiempo de absorción, centrifugar a 3000 rpm por 50 min y decantar el sobrenadante y almacenar el precipitado.
- Tomar una alícuota de 3 ml del sobrenadante y medir la concentración de imidacloprid en un espectrofotómetro UV-Visible, a la longitud de onda de 269 nm y utilizar la curva de calibración de la sección 2.2.7.2 (II). Realizar esta medición por triplicado.
- La arcilla precipitada y almacenada es tratada nuevamente con el procedimiento de los puntos 2 a 4 pero con 24 h de agitación (en vez de 72 h); este procedimiento se repite dos veces más (96, 120 y 144 h en total), buscando saturar la arcilla con el imidacloprid. Almacenar por separado cada uno de los sobrenadantes obtenidos.

- Al finalizar el proceso de saturación, analizar por FTIR la arcilla remanente (método de la sección 2.2.6.4).
- Depositar varias gotas de los sobrenadantes obtenidos a un portaobjetos y esperar que se sequen a temperatura ambiente. El residuo obtenido fue analizado por FTIR, para determinar la presencia de imidacloprid en el sobrenadante.

## **Capítulo 3**

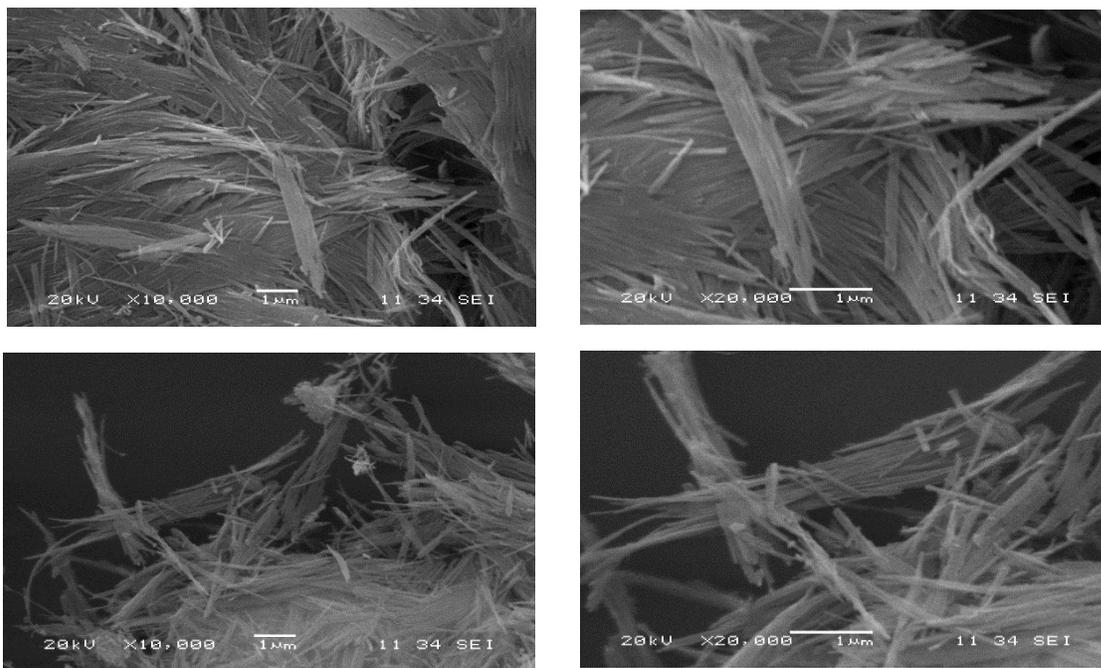
### **Resultados y Discusión**

### 3.1 Análisis Morfológico de las Arcillas de Paligorskita Prístina y Tratadas

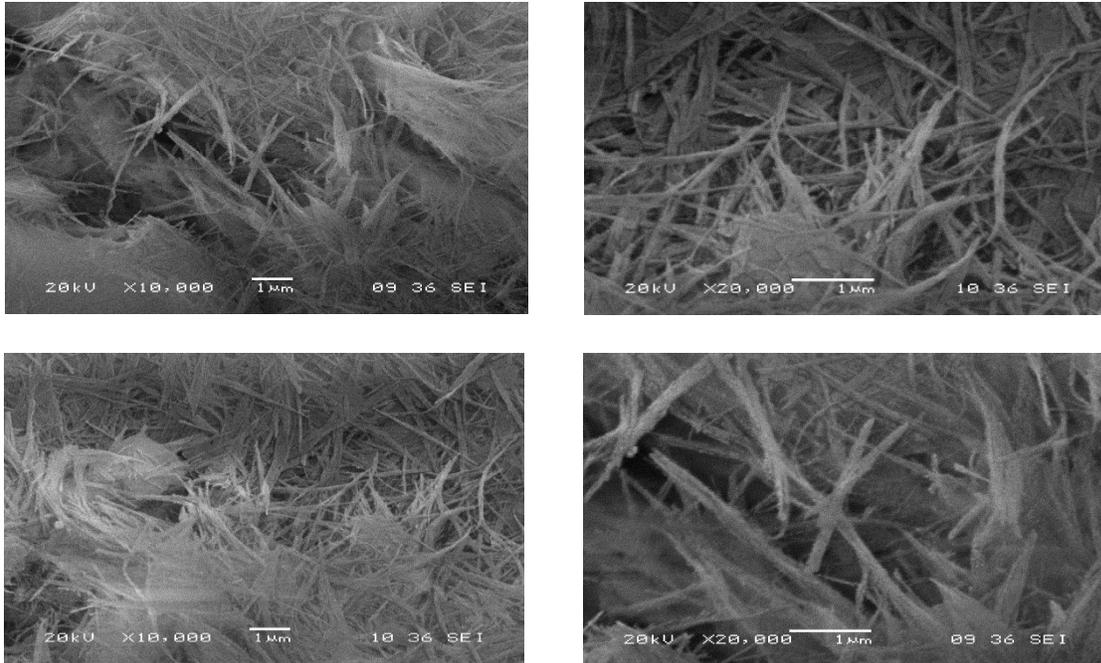
#### 3.1.1 Análisis Micrográficos (SEM) de las Arcillas Tratadas

El análisis SEM se realizó a la arcilla lavada, purificada, térmica y termo-ácida para determinar si los procesos de modificación dañaron la estructura morfológica de las arcillas con respecto a la arcilla lavada, la cual únicamente se trató con agua destilada y filtración.

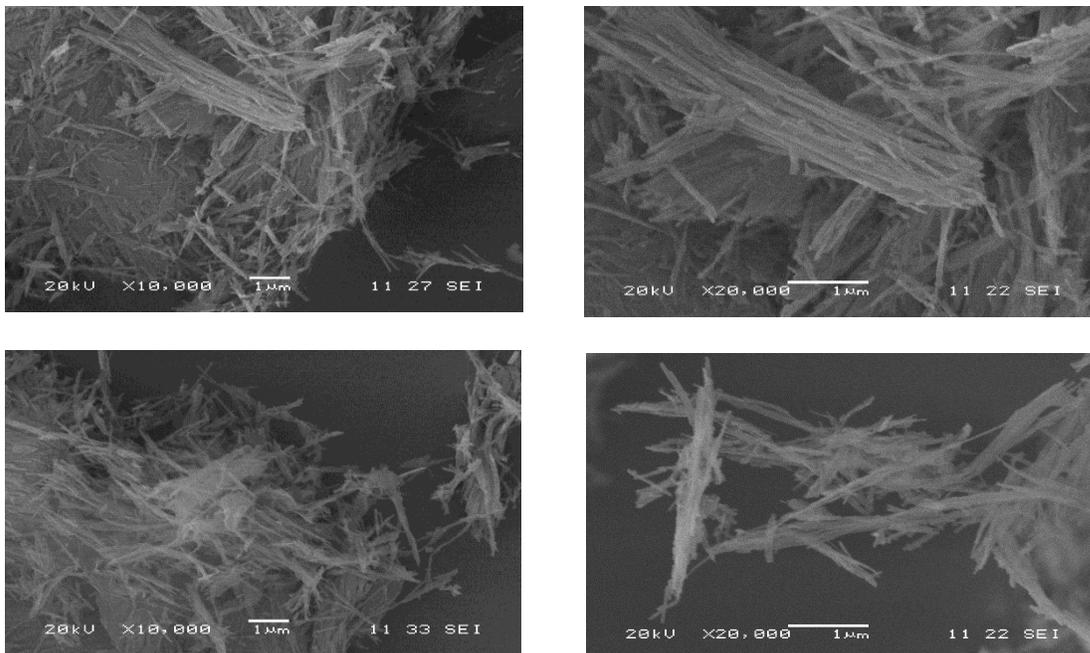
Las figuras 8, 9, 10 y 11 muestran diferentes imágenes de las arcillas lavada, purificada, térmica y termoácida respectivamente, tomadas a magnificaciones de x10,000 y x20,000 de diferentes zonas, de las cuales se pueden considerar algunos aspectos.



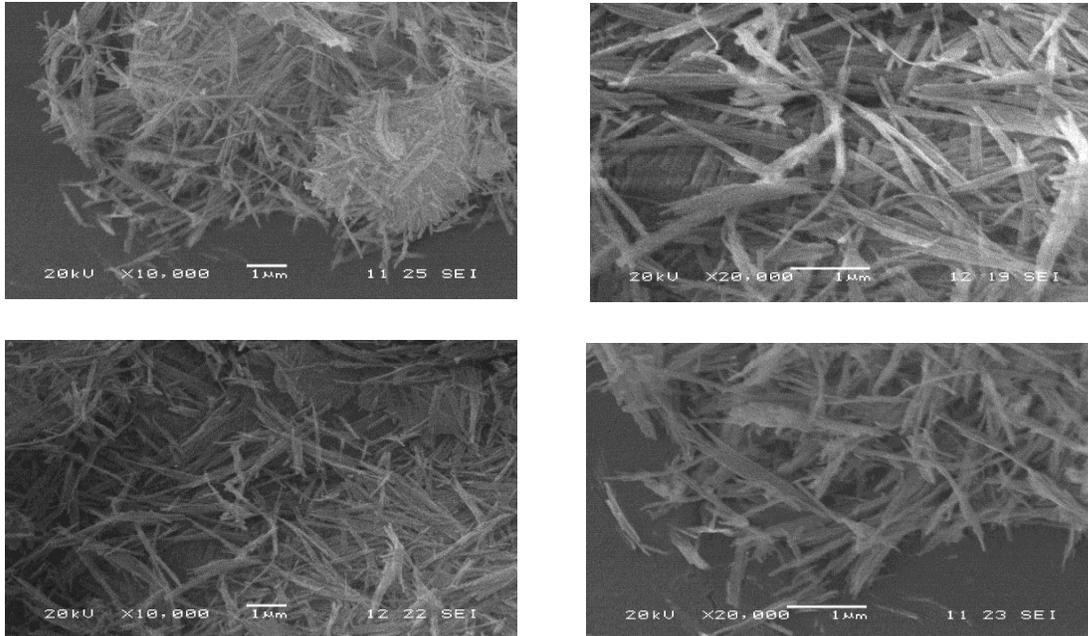
**Figura 8.** Micrografías de la arcilla de Paligorskita lavada en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).



**Figura 9.** Micrografías de la arcilla de Paligorskita purificada en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).



**Figura 10.** Micrografías de la arcilla de Paligorskita térmica en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).



**Figura 11.** Micrográficas de la arcilla de Paligorskita termo-ácida en amplificación de x10,000 (columna izquierda) y amplificación x20,000 (columna derecha).

Después de realizar los diferentes tratamientos a la arcilla de paligorskita se puede observar dos aspectos fundamentales: 1) No se aprecian daños considerables a la estructura fibrilar de la arcilla, por lo que los tratamientos no les provoca alguna modificación morfológica; 2) En todas las muestras analizadas se observan zonas con aglomerados de las fibras de las arcillas, siendo más notable en las muestras de las arcillas solo lavadas, ya que éstas únicamente han sido tratadas con agua destilada.

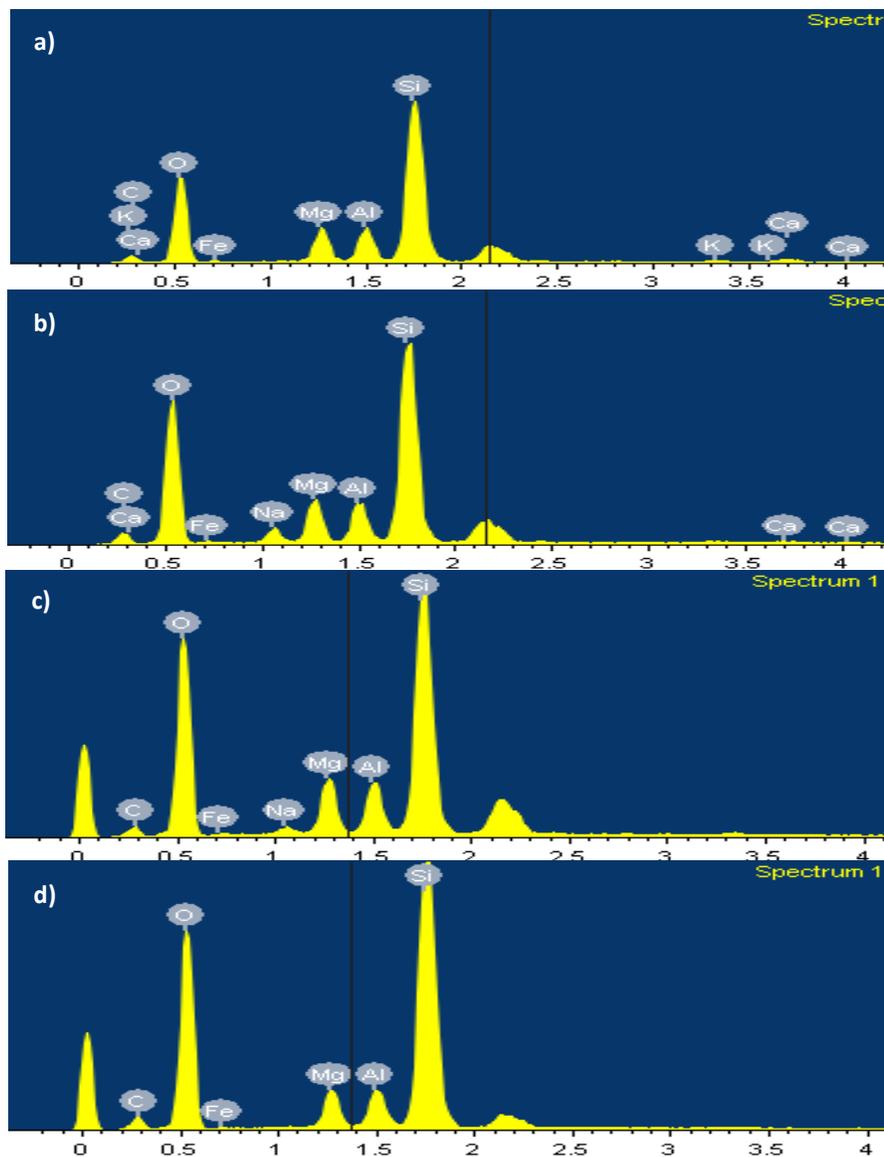
### 3.1.2 Análisis EDX de las Arcillas Tratadas

El análisis EDX se realizó con la finalidad de conocer los elementos presentes en las arcillas de paligorskita antes y después de los tratamientos, así como la cantidad presente de cada uno de ellos de todas las zonas analizadas, los resultados se presentan en la tabla 6.

La figura 12, presenta las comparaciones de los difractogramas EDX de las arcillas lavada, purificada, térmica y termo-ácida. Entre los puntos más notables está la desaparición de Ca en las arcillas térmica y termo-ácida, y la presencia de Na después de efectuar la purificación, que permanece después de la activación térmica y desaparece con el tratamiento termo-ácido. Existe un ligero aumento en los picos del Si y O, así como una disminución en los picos del Mg y Al, este efecto se ve con mejor detalle en la sección 3.1.4.

**Tabla 6.** Proporción porcentual de los elementos presentes en las zonas de análisis.

Elemento	% Peso			
	Lavada	Purificada	Térmica	Termo-ácida
C	18.62	17.75	8.93	15.78
O	50.31	47.89	50.37	51.27
Na	-	1.8	0.78	-
Mg	4.74	4.61	5.49	3.55
Al	3.79	3.74	4.69	3.37
Si	20.09	20.54	27.2	29.12
K	0.28	0.23	-	-
Ca	0.44	0.23	-	-
Fe	1.73	3.27	2.52	1.87
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100.06</b>	<b>99.98</b>	<b>100</b>



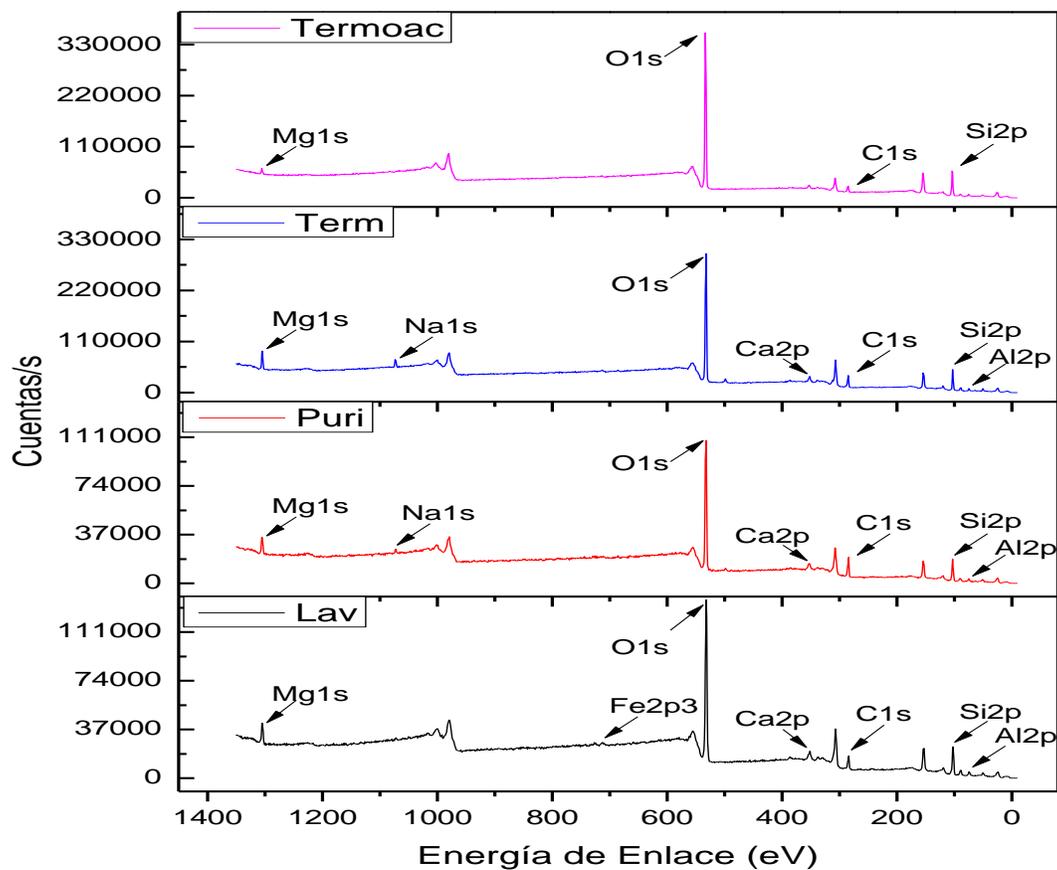
**Figura 12.** Difractograma EDX correspondiente a las arcillas: a) lavada, b) purificada, c) térmica y d) termo-ácida.

### 3.1.3 Análisis XPS de las Arcillas Tratadas

La figura 13 muestra los espectros de las arcillas lavada (Lav), Purificada (Puri), térmica (Term) y Termo-ácida (Termoac), donde se observa los elementos característicos de la arcilla de paligorskita, cuyos picos están en Al 2p (74 eV), Si 2p (102 eV), C 1s (285 eV) y Mg 1s (1304 eV), así como la presencia de Ca 2p (352 eV), Fe 2p (713 eV) y Na 1s (1072 eV).

Los resultados (tablas 6 y 7) muestran que cuando se comparan las muestras de las arcillas lavada, purificada y térmica no existe un cambio notable en los elementos característicos de la arcilla de paligorskita, Si, O, Al y Mg. Con respecto al C, hay un aumento de su porcentaje atómico en la arcilla purificada, una de las razones de este comportamiento se debe a la posible presencia de residuos provenientes de productos utilizados en el proceso de purificación que no lograron ser eliminados completamente, como es el caso del acetato de sodio utilizado para el intercambio catiónico (Análisis FTIR sección 3.1.6). La arcilla termo-ácida presenta un aumento de Si y O, mientras que los cationes de Al y Mg disminuyen en comparación con los otros tipos de arcillas, esto es debido a que este tratamiento superficial tiene por finalidad destruir la capa octaédrica de la arcilla de paligorskita donde están localizados estos cationes, siendo los cationes de Al los que se vieron menos afectados debido a que estos son más resistentes a los ataques ácidos <sup>[54]</sup>. La figura 14, muestra los resultados obtenidos por XPS de las arcillas tratadas. El proceso de degradación generado por el tratamiento ácido genera sílice amorfa remanente que es también térmicamente resistente.

La presencia de Na en las arcillas purificada y térmica se debe al intercambio catiónico generado por el acetato de sodio; este catión desaparece al realizar el tratamiento termo-ácido.



**Figura 13.** Espectros XPS de la arcilla de Paligorskita Lavada (Lav), Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termoac).

**Tabla 7.** Porcentaje atómico de arcilla de Paligorskita Lavada, Purificada, Térmica y Termo-ácida.

Elemento	% Atómico			
	Lavada	Purificada	Térmica	Termo-ácida
O1s	54.64	50.63	54.55	60.58
Mg1s	3.94	4.04	5.23	1.42
Si2p	23.85	20.81	21.16	28.65
C1s	10.1	17.39	11.96	6.5
Al2p	4.97	4.33	4.25	2.59
Fe2p	0.30	0.35	0.33	0.25
Ca2p	2.27	1.34	0.75	--
Na	--	1.1	1.83	--

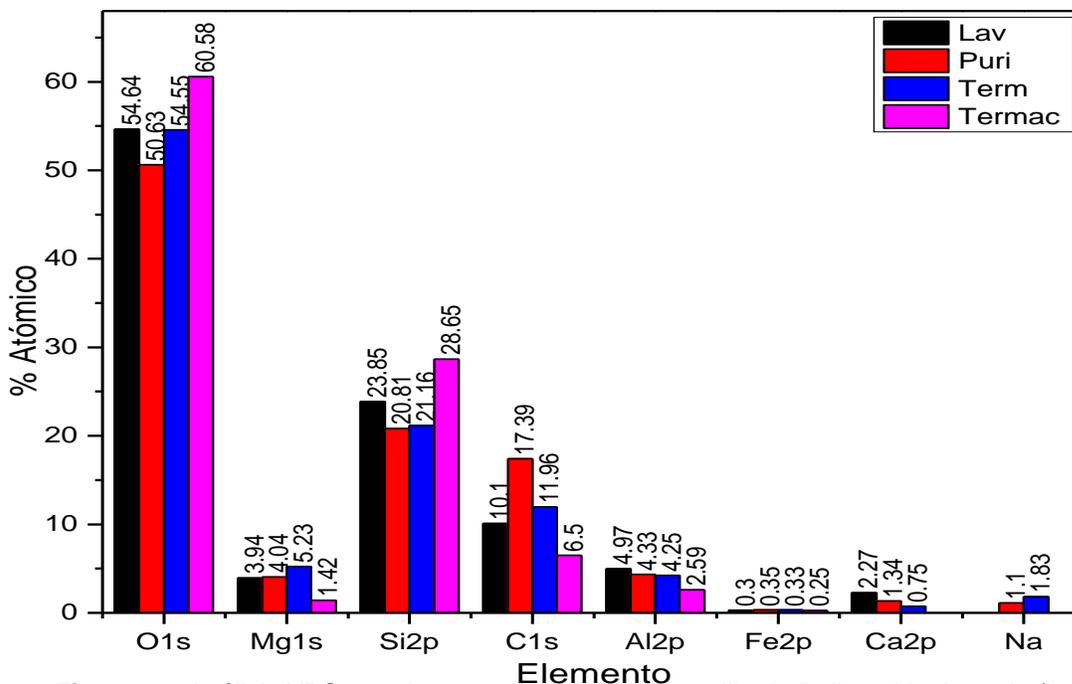
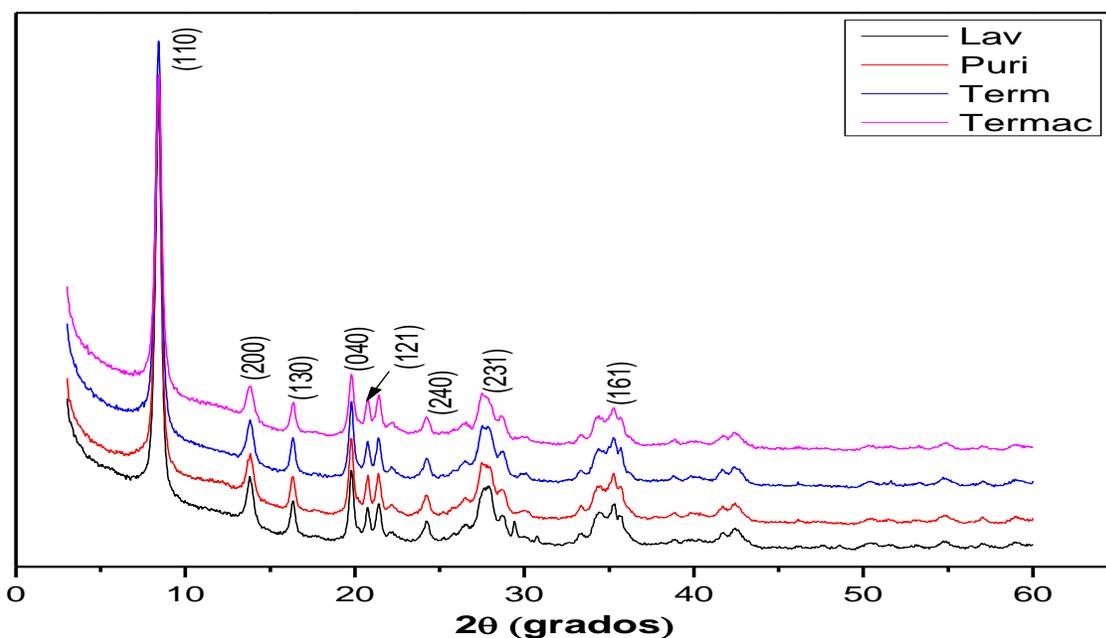


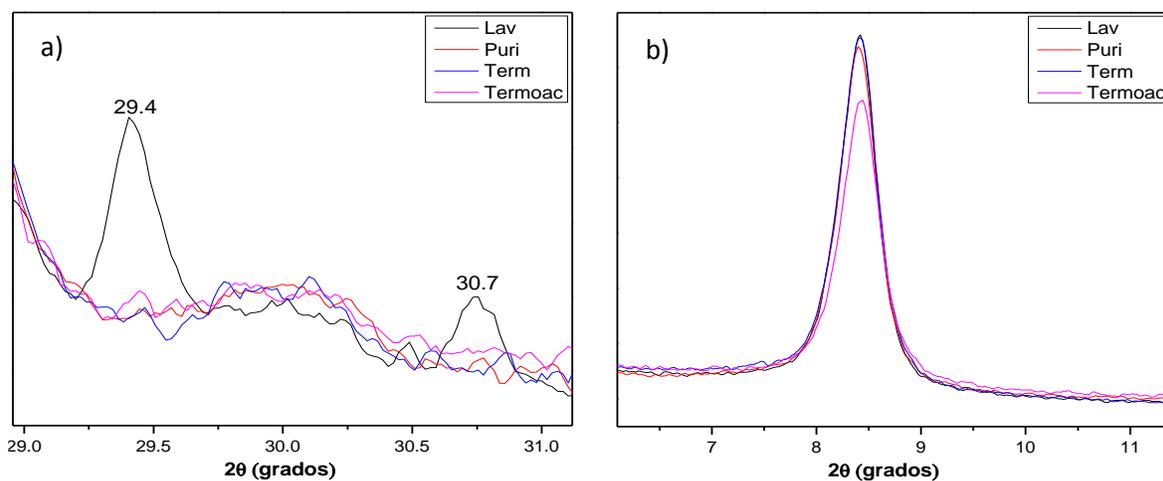
Figura 14. Análisis XPS por elemento presente en la arcilla de Paligorskita Lavada (Lav), Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termac).

### 3.1.4 Difracción de Rayos X (DRX) de las Arcillas Tratadas

La figura 15 presenta los patrones de difracción de rayos X de la arcilla de paligorskita lavada, purificada y con tratamiento térmico y termo-ácido. El pico observado en  $2\theta = 8.4^\circ$ , es atribuido al espacio basal entre los planos (110) de la estructura cristalina de la paligorskita, con una distancia interplanar,  $d_{110} = 1.04 \text{ nm}$  [55, 56, 57]. Los picos en  $2\theta$  a 13.8, 16.3, 19.7, 20.7, 21.3, 27.5, 28.6 y 35.2, representan las capas cristalinas de Si-O-Si de la paligorskita, cuyos planos corresponden a (200), (130), (040), (121), (240), (231), (400) y (161) y una distancia basal de  $d_{200} = 0.6486$ ,  $d_{130} = 0.5423$ ,  $d_{040} = 0.4469$ ,  $d_{121} = 0.424$ ,  $d_{240} = 0.367$ ,  $d_{231} = 0.3237$  y  $d_{161} = 0.254$  [55, 57, 58, 59]. Los picos observados en la arcilla de paligorskita lavada en  $2\theta = 29.4$  y  $30.7$  son atribuidos a impurezas que corresponden a la calita y ankerita, respectivamente, estas bandas ya no aparecen en las otras arcillas tratadas después de efectuar el proceso de purificación, figura 16a. La intensidad del pico característico de la arcilla a  $8.4^\circ$  decrece al realizar el tratamiento ácido y posteriormente el termo-ácido; el tratamiento ácido genera un cambio en la estructura cristalina degradando las capas octaédricas y tetraédricas que son lixiviadas [60], figura 16b.



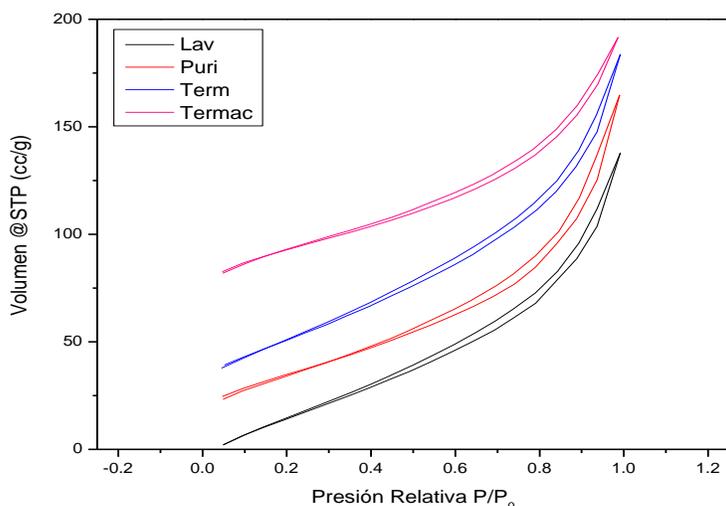
**Figura 15.** Patrones de difracción de rayos X de la Paligorskita, Lavada (Lav), Purificada (Puri), y Térmica (Term) y Termo-ácida (Termoac).



**Figura 16.** Ampliación de los patrones de difracción de rayos X de la Paligorskita, Lavada (Lav), Purificada (Puri), Térmica (term) y Termo-ácida (Termoac), donde a) picos de calita (29.4°) y ankerita (30.7°); b) Pico 8.4°.

### 3.1.5 Análisis BET de la Arcillas Tratadas

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 °K de la arcilla de paligorskita, lavada, purificada, térmica y termo-ácida se presentan en la figura 17, las cuales corresponden al tipo IV(a) de la clasificación IUPAC, este tipo de isothermas corresponde a adsorbentes mesoporosos; la adsorción en los mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorbato y también por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. En el caso de las isothermas de absorción tipo IV(a), la condensación capilar está acompañada por histéresis tipo H<sub>3</sub>, esto ocurre cuando el poro excede un cierto ancho crítico, lo cual depende del sistema de adsorción y la temperatura (por ejemplo, para la adsorción de nitrógeno y argón en poros cilíndricos a 77 y 87 °K respectivamente, la histéresis empieza a ocurrir para poros más anchos que ~4 nm [61]).



**Figura 17.** Isothermas de Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> a 77 °K de arcillas de Paligorskita.

Los valores calculados de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos por el método BET se presentan en la tabla 8, se observa que existe una disminución del área superficial de la arcilla purificada con respecto a la paligorskita lavada, esto se debe a que en esta última únicamente se han realizados lavados con agua destilada y en la arcilla aún están presentes impurezas como es el caso de la calita y ankerita y al momento de realizar la prueba estos pueden absorber nitrógeno, lo que se refleja como un aumento en el área específica y al realizar la purificación estas impurezas son eliminadas [62]. Los tratamientos térmico y termo-ácido provocan un incremento en el área superficial y el volumen de poro en comparación con la arcilla purificada, este incremento se debe a la apertura de la estructura cristalina a causa de la disolución de las capas octaédricas que

conduce a la formación de sílice amorfa <sup>[63]</sup>; la activación termo-ácida incrementa el volumen de poro debido al desarrollo de la mesoporosidad <sup>[64]</sup>. Se observó que después de aplicar el tratamiento térmico, la arcilla ácida experimenta un cambio de color, como se observa en la figura 18, lo que se puede deber a la formación de impurezas insolubles.

**Tabla 8.** Parámetros superficiales obtenidos por el método BET.

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de Poro (Å)
Lavada	204.9	0.2829	27.61
Purificada	103.16	0.1832	43.47
Térmica	112.39	0.2191	52.73
Termo-ácida	135.5	0.243	34.29



**Figura 18.** Arcilla Ácida (a) y Termo-ácida (b).

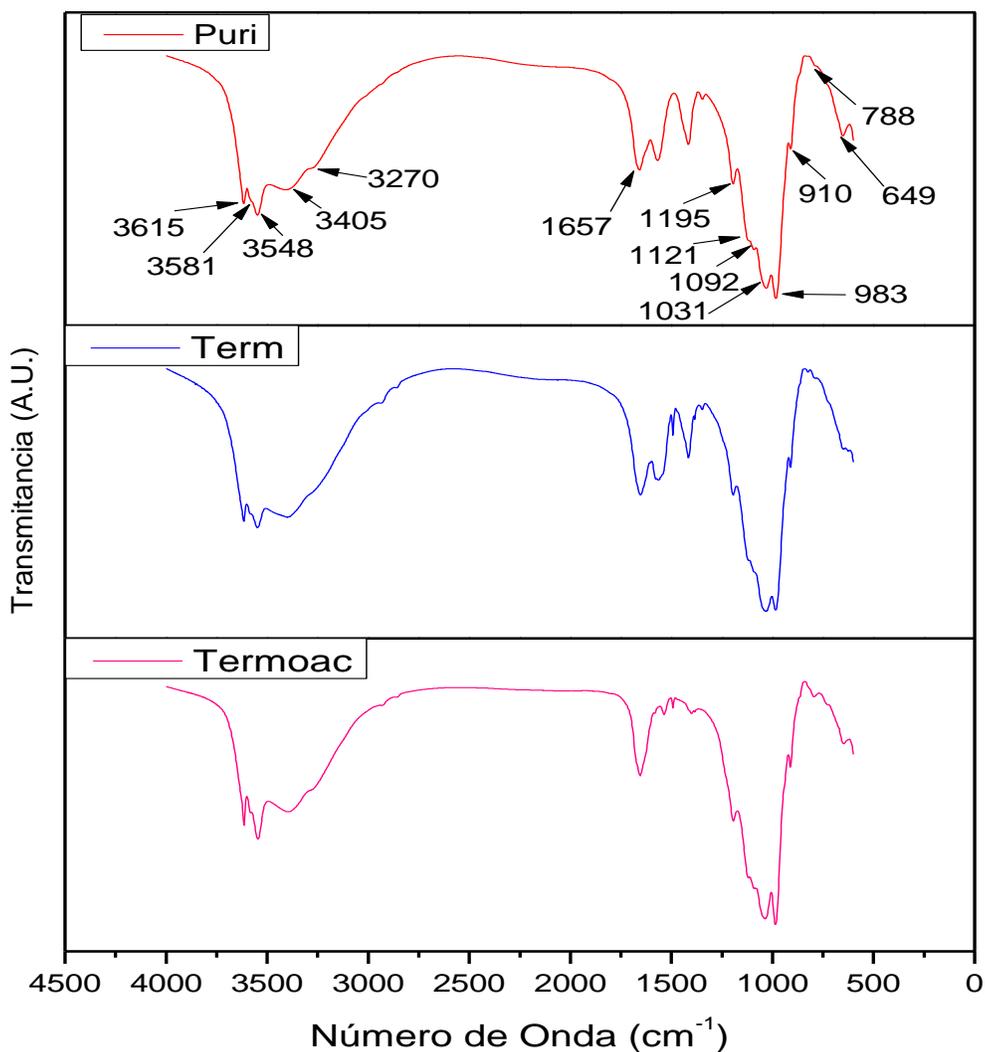
### 3.1.6 Espectro FTIR de las Arcillas Tratadas

La Figura 19 presenta el espectro FTIR de la arcilla de paligorskita purificada, térmica y termo-ácida. El espectro se divide en dos zonas, la región de altos números de onda (4000-1500 cm<sup>-1</sup>) y la región de bajos números de onda (1300-500 cm<sup>-1</sup>).

La región de altos números de onda presenta las bandas localizadas a 3615 y 3581 cm<sup>-1</sup> que son atribuidas a las vibraciones de estiramiento de Al-OH-Al y Al-OH-Fe<sup>3+</sup>, respectivamente. Las bandas en 3548 y 3405 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces del agua, incluida el agua zeolítica y el agua adsorbida superficialmente. La banda en 3270 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración simétrica de estiramiento del agua enlazada al oxígeno en la unión Si-O-Al (IV). La banda que se localiza a 1657.5 cm<sup>-1</sup> es atribuida al agua enlazada a la estructura de la arcilla y corresponde a una vibración de flexión de los OH.

La región de bajos números de onda presenta las bandas de las vibraciones Si-O de la paligorskita que se encuentran en el intervalo de números de onda entre 1200 y 950 cm<sup>-1</sup> y

son asignadas a Si-O-M (VI), Si-O-Si y vibraciones de la base tetraédrica de SiO<sub>4</sub>. Se observan 5 bandas características en 983, 1031, 1092, 1121 y 1195 cm<sup>-1</sup>: la banda 983 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la vibración perpendicular de estiramiento asimétrico de Si-O-Mg. La banda 1092 cm<sup>-1</sup> es usualmente considerada como la vibración de Si-O-Si de la base tetraédrica de SiO<sub>4</sub>. Las bandas en 1195, 1121 y 1031 cm<sup>-1</sup> son asignadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O<sub>1</sub>-Si, Si-O<sub>2</sub>-Si y Si-O<sub>3</sub>-Si, respectivamente (para el mismo tipo de enlace, el número de onda de la banda IR aumenta con el incremento del ángulo de enlace). La banda aproximadamente a 910 cm<sup>-1</sup> es asignada a la vibración de flexión de Al-OH-Al. La banda que se encuentra en 788 cm<sup>-1</sup> está asignada a la vibración de estiramiento simétrica de Si-O<sub>3</sub>-Si. La banda en 649 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la vibración de estiramiento de H<sub>2</sub>O-Mg-H<sub>2</sub>O. Todas las bandas características están resumidas en la Tabla 9.



**Figura 19.** Espectro FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada, Térmica y Termo-ácida.

**Tabla 9.** Posición y Asignación de las Bandas de Infrarrojo de la Arcilla de Paligorskita.

Posición (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
649	V <sub>s</sub> <sup>c</sup> H <sub>2</sub> O-Mg-H <sub>2</sub> O	1195	V <sub>as</sub> , Si-O <sub>1</sub> -Si
788	SiO <sub>2</sub> V <sub>s</sub> , Si-O <sub>3</sub> -Si	1657	δ, <sup>e</sup> OH <sub>2</sub>
910	δ, Al-OH-Al	3270	V <sub>s</sub> , H <sub>2</sub> O unido al O en Si-O-Al (IV)
983	<sup>d</sup> V <sub>as</sub> , Si-O <sub>nb</sub> -Mg (VI) perpendicular	3405	V <sub>s</sub> , H <sub>2</sub> O
1031	V <sub>as</sub> , Si-O <sub>3</sub> -Si	3548	V <sub>s</sub> , OH <sub>2</sub>
1092	V <sub>as</sub> , SiO <sub>4</sub> base tetraédrica	3581	V <sub>s</sub> , Al-OH-Fe <sup>3+</sup>
1121	V <sub>as</sub> , Si-O <sub>2</sub> -Si	3615	V <sub>s</sub> , Al-OH-Al

δ Vibración de Flexión

<sup>c</sup> H<sub>2</sub>O zeolítica y agua superficial adsorbida

<sup>d</sup> V<sub>as</sub> vibración de estiramiento asimétrico

OH<sub>2</sub> Enlace de Agua

V<sub>s</sub> vibración de estiramiento simétrico

### 3.2 Análisis de las Arcillas Silanizadas

Los espectros FTIR fueron utilizados para:

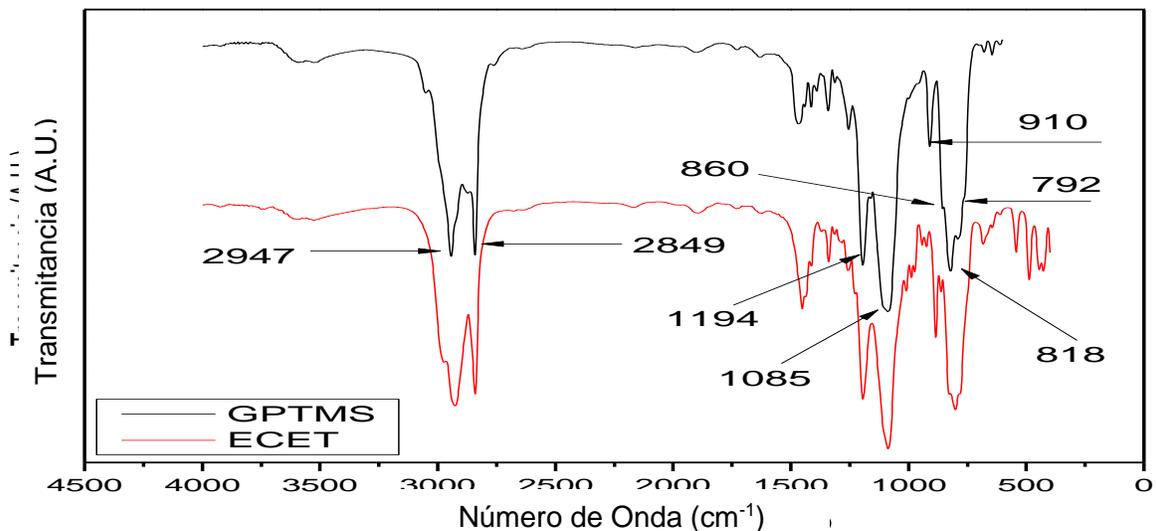
1. Determinar las bandas características de la arcilla de Paligorskita, así como las de los agentes silano GPTMS y ECET.
2. Determinar si la modificación superficial de la arcilla de Paligorskita por medio de los agentes silano GPTMS y ECET fue lograda satisfactoriamente.
3. Determinar cuál de los procedimientos utilizados para la modificación superficial con silanos muestra los mejores resultados en base a la intensidad de las bandas características de este.

El estudio está dividido en base al tipo de arcilla que se utilizó para la modificación superficial, las cuales fueron:

- Arcilla purificada
- Arcilla modificada térmicamente
- Arcilla con modificación termo-ácida

#### 3.2.1 Espectros FTIR de los Silanos GPTMS y ECET

Los espectros de los silanos GPTMS y ECET se presentan en la Figura 20.



**Figura 20.** Espectro FTIR de 3-(Glicididoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (ECET).

La región del espectro IR de 1200 a 760  $\text{cm}^{-1}$  contiene bandas de fuertes a moderadas. Las más características en esta región están relacionadas con los modos de vibración del grupo glicidoxi [65]. Las bandas en 2849 y 2947  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas con el estiramiento de los grupos metilenos de la molécula de GPTMS y ECET, las bandas en 792 y 910  $\text{cm}^{-1}$  son señales de las vibraciones del anillo epóxido. La torsión alrededor del enlace de C-O combinado con el estiramiento C-C es atribuida a la banda en el IR a 860  $\text{cm}^{-1}$ . La banda en 1194  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de aleteo (*wagging*) de los  $\text{CH}_2$  de la cadena propil. La banda en 1085  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de estiramiento del C-O y del enlace de Si-O. La banda en 818  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración (*rocking*) de los  $\text{CH}_2$ . Todas las características se encuentran resumidas en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Posición y asignación de las bandas de infrarrojo de los silanos 3-Glicididoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y 2-(3,4-Epoxiciclohexil)etilo]trimetoxisilano (ECET).

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
792	Vibraciones del anillo epóxido	1085	Vibración de estiramiento del C-O
910			Estiramiento del Si-O
818	Vibración ( <i>rocking</i> ) de $\text{CH}_2$	1194	Vibración de aleteo ( <i>wagging</i> ) de $\text{CH}_2$ de la cadena propil.
860	Torsión del enlace C-O combinado con estiramiento C-C.	2849	Estiramiento de grupos metilenos
	Estiramiento Si-O cadena propil	2947	

Las condiciones de reacción usadas para tratar las arcillas de Paligorskita con los agentes de acoplamiento tipo silano, GPTMS y ECET se presentan en la Tabla 11:

**Tabla 11.** Condiciones de reacción para la silanización de las arcillas de Paligorskita.

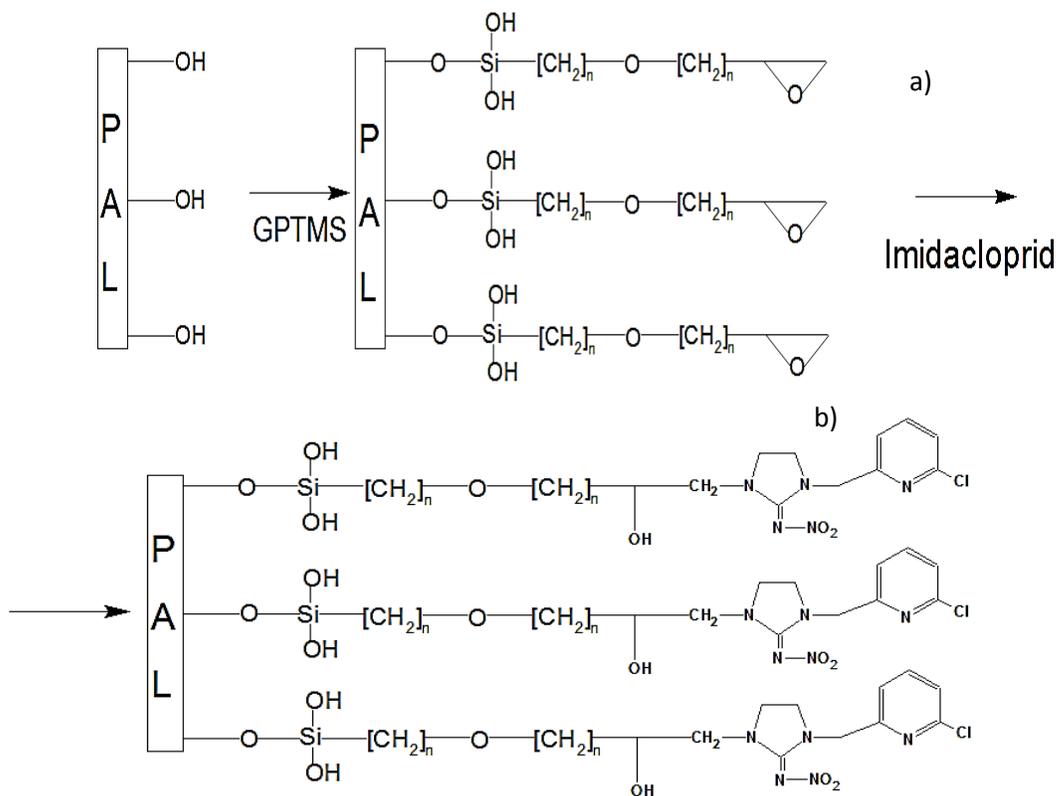
Tipo de arcilla	Metodología medio	Tiempo de reacción (h)
<b>Purificada</b>	2.2.5 (a) agua	1 24
	2.2.5 (b) etanol	1 24
	2.2.5 (c) tolueno	6
<b>Térmica</b>	2.2.5 (b) etanol	1 24
<b>Termo-ácida</b>	2.2.5 (a) agua	1
		3 24

Cada uno de los procedimientos propuestos para la reacción de silanización, mostró ciertas dificultades durante su ejecución. En base a estas dificultades, así como a los resultados obtenidos en los espectros FTIR, se determinó cuáles de las arcillas serían utilizadas para el proceso de absorción del insecticida.

La modificación termoácida presentó gran dificultad para ambos silanos, GPTMS y ECET, ya que parte de la arcilla no precipitó al momento de realizar los lavados con agua y etanol. La arcilla térmica no precipitó durante el segundo lavado con agua, para los dos tiempos de reacción utilizados.

### 3.2.2 Espectros FTIR de las Arcillas Modificadas con el Silano GPTMS

La figura 21, muestra la estrategia de reacción para lograr la interacción de la molécula de silano GPTMS con la arcilla de paligorskita, donde a) es el anclaje del silano a la superficie de la paligorskita y b) muestra la posible reacción del pesticida imidacloprid con la parte epóxica del silano GPTMS.



**Figura 21.** Esquema general de la interacción del pesticida imidacloprid con la arcilla de paligorskita donde: a) reacción silano GPTMS-Paligorskita y b) interacción imidacloprid-silano GPTMS.

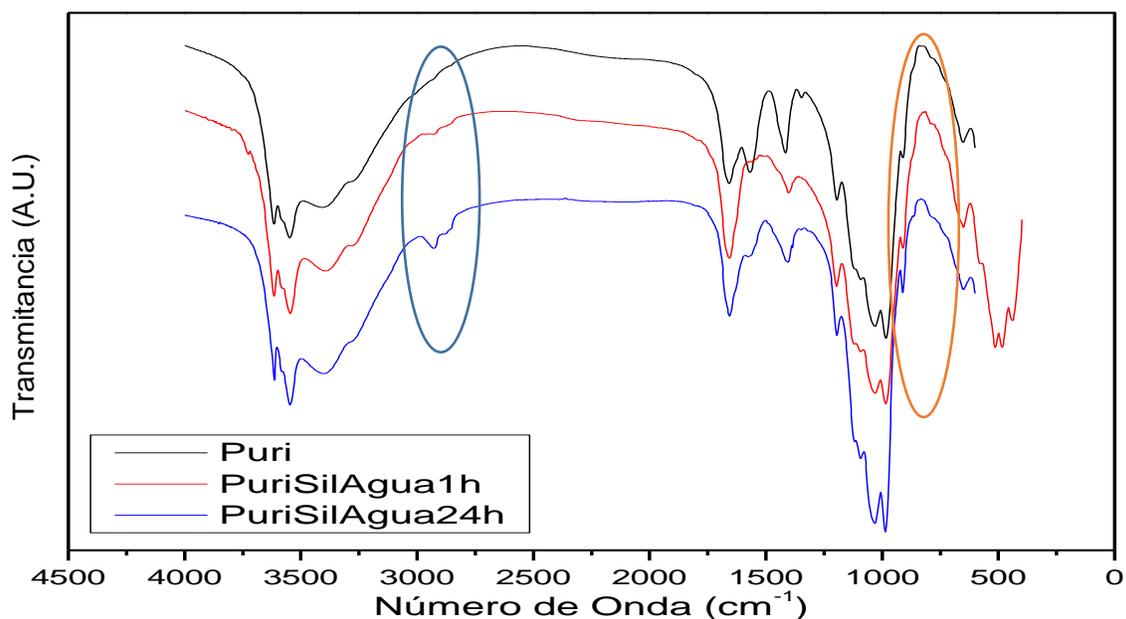
Los espectros FTIR de las figuras 22, 23, 24 y 25 corresponden a las metodologías para la arcilla de paligorskita purificada (Puri) y silanizada en medio acuoso por 1h (PuriSilAgua1) y 24 h (PurSilAgua24) en medio acuoso y arcilla de paligorskita purificada (Puri) y silanizada (PuriSilTol) en un medio de tolueno que mostraron los mejores resultados de la reacción de silanización.

La zona comprendida entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de la arcilla silanizada por 24 h en un medio acuoso, muestra un crecimiento de los picos 2852, 2877 y 2925  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a los grupos metílenos de la molécula del silano GPTMS, siendo esto un indicativo de que se logró la modificación superficial de la arcilla de paligorskita (Figuras 23b). Este comportamiento es notable para la arcilla silanizada en un medio de tolueno (Figura 25a).

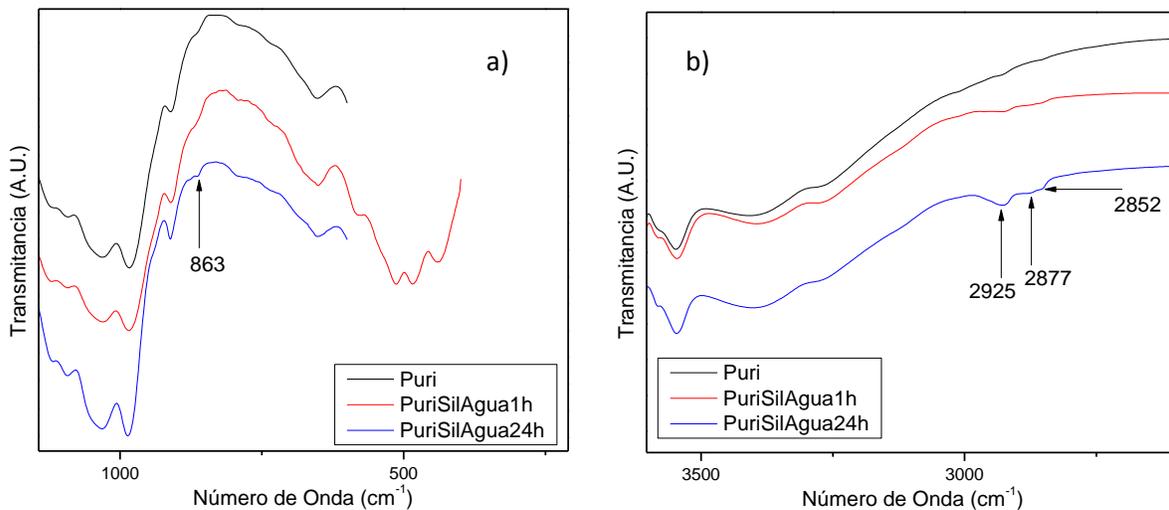
La zona comprendida entre 850 y 900  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de la arcilla silanizada por 24 h en un medio acuoso presenta un incremento en la intensidad del pico en 863  $\text{cm}^{-1}$ , atribuido a la torsión alrededor del enlace de C-O combinado con el estiramiento C-C del grupo epóxico

(Figuras 23a). Este comportamiento es notable para la arcilla silanizada en un medio de tolueno (Figura 25b).

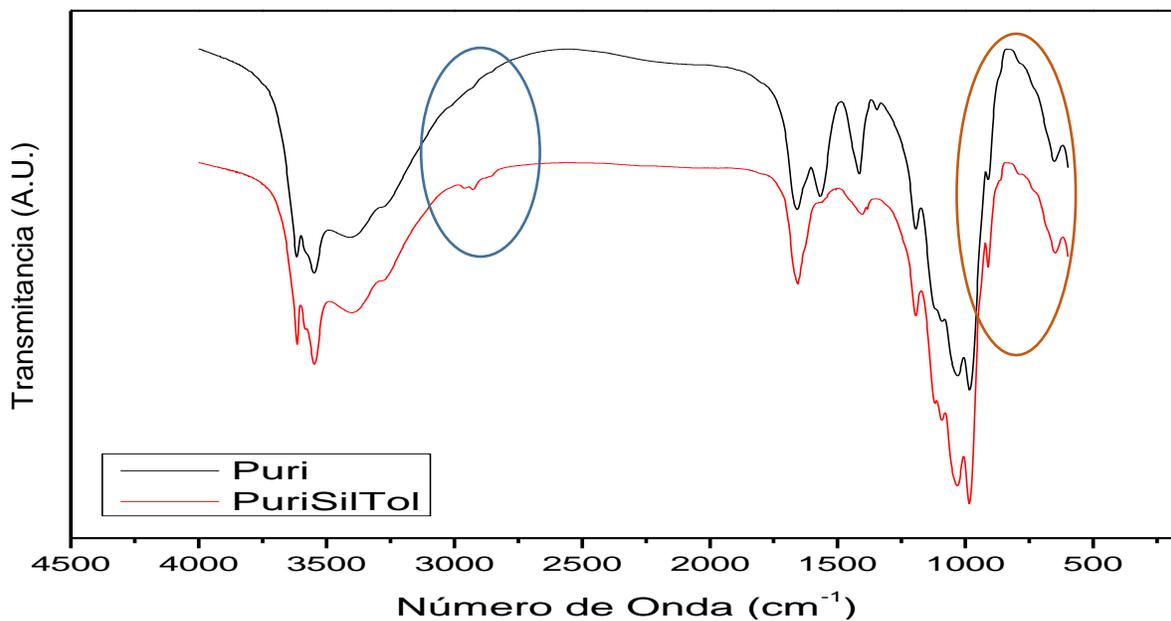
Existen zonas características del espectro del silano que coinciden con zonas del espectro de la arcilla, donde es complicado determinar la presencia del silano en la superficie de la arcilla, sin embargo, estas bandas incrementaron su intensidad en el espectro de la arcilla silanizada por 24 h (por ejemplo  $863\text{ cm}^{-1}$ ) lo cual es un buen indicio para asegurar que el objetivo de anclar GPTMS a la superficie de la paligorskita se cumplió.



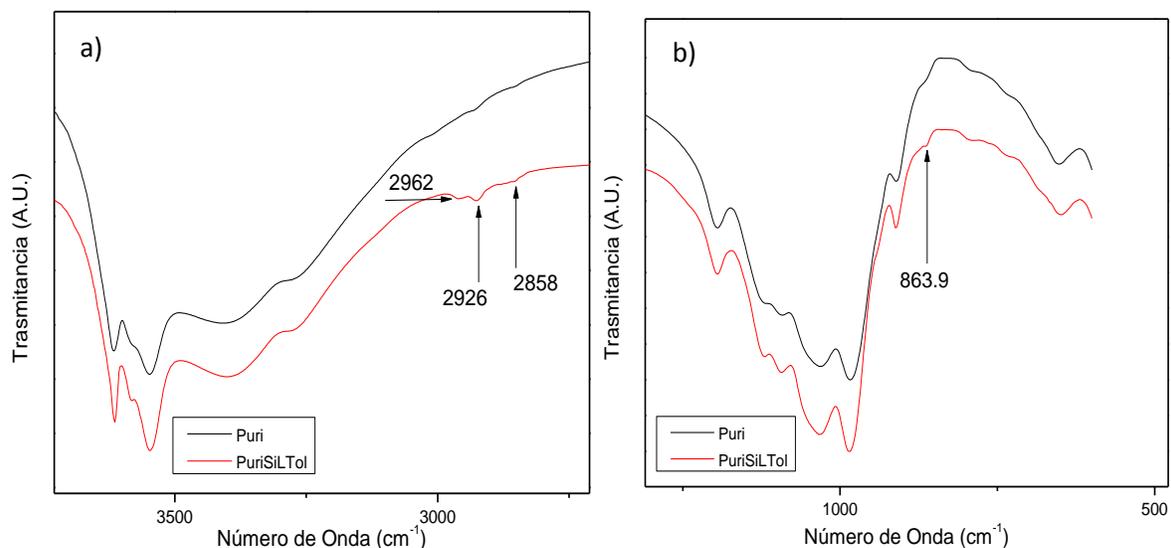
**Figura 22.** Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso por 1h (PuriSilAgua1) y 24 h (PuriSilAgua24) con el silano GPTMS.



**Figura 23.** Ampliación de los espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso por 1 h (PuriSilAgua1h) y 24 h (PuriSilAgua24h) con el silano GPTMS. a) círculo azul, b) círculo café.



**Figura 24.** Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada (PuriSilTol) en un medio de tolueno con el silano GPTMS.



**Figura 25.** Ampliaciones de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada (PuriSiLTol) con el silano GPTMS en un medio de tolueno a) círculo azul, b) círculo café.

La presencia de dos bandas no características de la arcilla de paligorskita purificada a 1567 y 1415  $\text{cm}^{-1}$ , son atribuidas a restos del ion carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) del acetato de sodio <sup>[66]</sup> utilizado en el proceso de purificación de la arcilla que no logro eliminarse por completo.

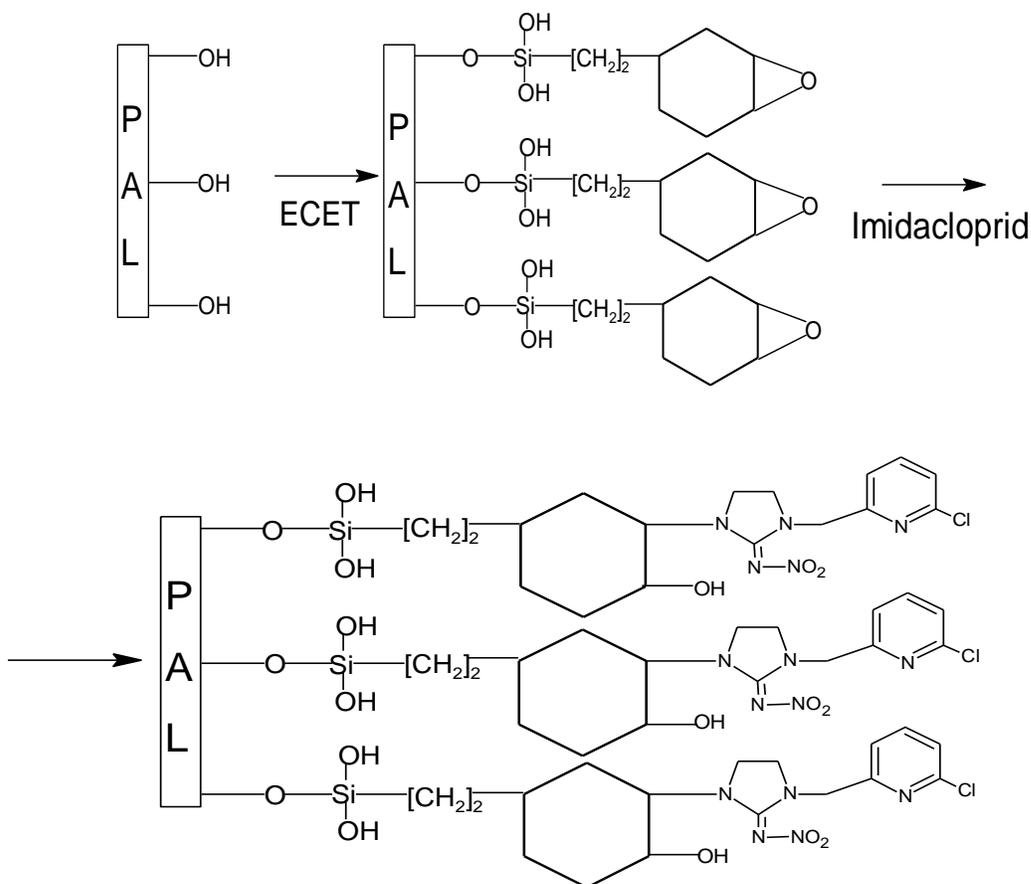
Las muestras de las demás condiciones de silanización (tabla 11) no mostraron evidencia suficiente para considerar que el proceso de silanización se efectuó de manera correcta. Las observaciones más importantes están resumidas en la tabla 12, donde resalta el hecho que en la mayoría de estas arcillas el pico característico del silano en la zona de 860  $\text{cm}^{-1}$  no aparece o era muy débil; los dos picos en la zona de 2800 a 2900  $\text{cm}^{-1}$  en los tratamientos, térmico y termo-ácido, no pudieron ser utilizados como punto de referencia para indicar que la modificación superficial se llevó acabo, debido a que estas arcillas no tenían el tratamiento con el agente silano.

**Tabla 12.** Observaciones finales de la reacción de silanización con el Silano GPTMS de la arcilla de Paligorskita.

Arcilla	Tiempo de reacción (h)	Observaciones
Purificada	1 (Acuoso)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. No se pudo distinguir la presencia del pico a <math>860\text{ cm}^{-1}</math>.</li> <li>2. Los picos presentes en la región de <math>2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}</math> no son tan notorios como los que están presentes en la arcilla con tiempo de reacción de 24 h.</li> </ol>
Térmica	1 24 (Etanol/Agua)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. La presencia del pico a <math>860\text{ cm}^{-1}</math> es muy pequeño en la arcilla térmica con un tiempo de 24 h, mientras que en la arcilla de 1 h de reacción no es notorio.</li> <li>2. Los picos en la región de <math>2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}</math>, están presentes en ambas arcillas siendo más intensos en la arcilla a 24 h de reacción.</li> <li>3. Existe la presencia de un pico nuevo en la arcilla térmica que no se encuentra en la arcilla purificada a <math>1492\text{ cm}^{-1}</math>, debe estar relacionada con un cambio en la arcilla durante su calcinación o puede ser a una contaminación ocurrida durante este proceso</li> </ol>
Termo-ácida	1 3 24 (Acuoso)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. No se identificó el pico a <math>860\text{ cm}^{-1}</math> en ninguno de los tiempos de reacción.</li> <li>2. La intensidad de las bandas en la región de <math>2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}</math>, no fueron suficientes para ser considerados como una silanización efectiva.</li> <li>3. Existe la presencia de dos picos nuevos en la arcilla termo-ácida que no se encuentra en la arcilla purificada a <math>1492</math> y <math>1537\text{ cm}^{-1}</math>, el primero apareció durante el tratamiento térmico y el último apareció al finalizar el tratamiento termo-ácido. Se puede deber a un cambio en la arcilla durante este proceso.</li> </ol>

### 3.2.3 Espectros FTIR de las Arcillas Modificadas con el Silano ECET

La figura 26, muestra la estrategia de reacción para lograr la interacción de la molécula de silano ECET con la arcilla de paligorskita, donde a) es el anclaje del silano a la superficie de la paligorskita y b) muestra la posible reacción del pesticida imidacloprid con la parte epóxica del silano ECET.

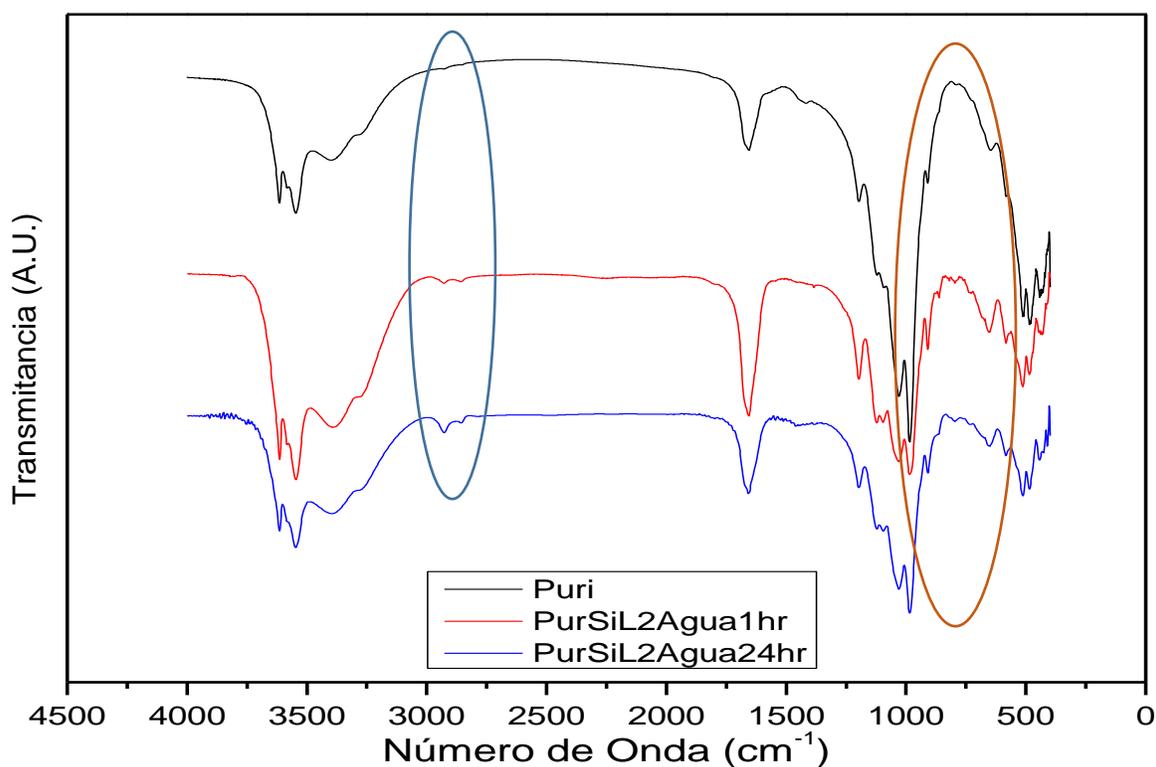


**Figura 26.** Esquema general de la interacción del pesticida imidacloprid con la arcilla de paligorskita donde: a) reacción silano ECET-Paligorskita y b) interacción imidacloprid-silano ECET.

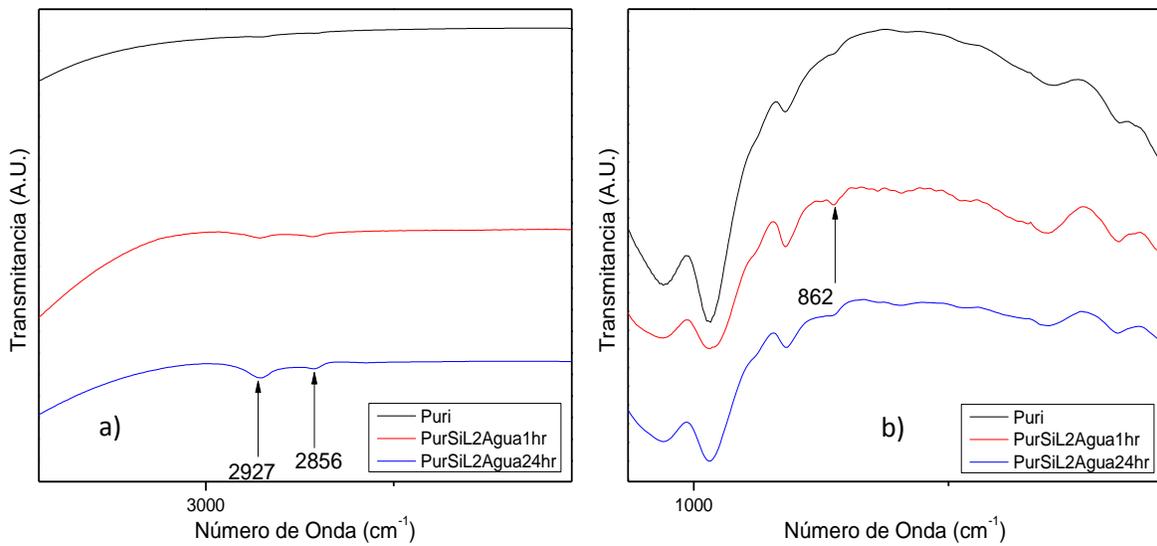
Los espectros FTIR de las figuras 27-28, 29-30 y 31-32 corresponden a la arcilla de paligorskita silanizada en medio acuoso con el silano ECET por 1h (PuriSil2Agua1hr) y 24 h (PurSiL2Agua24hr), la arcilla de paligorskita silanizada 6 h en un medio de tolueno con el silano ECET (PurSiL2ToL) y arcilla de paligorskita silanizada en un medio etanólico con el Silano ECET por 1h (PuriSil2EtAg1hr) y 24 h (PurSiL2EtAg24hr), que mostraron los mejores resultados de la reacción de silanización.

La zona comprendida entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de la arcilla silanizada por 1 y 24 h en medio acuoso presenta un incremento en la intensidad de los picos 2931 y 2860  $\text{cm}^{-1}$ , siendo más notorio en la de 1 h, lo que se atribuye a los grupos metilenos de la molécula del silano ECET, indicando que se logró la modificación superficial de la arcilla de paligorskita (Figura 27a), aparentemente a un menor tiempo en relación a la reacción en un medio acuoso con el silano GPTMS. Igualmente se observa este comportamiento para las arcillas silanizadas en un medio de tolueno y etanólico (Figura 30a y 32a) respectivamente.

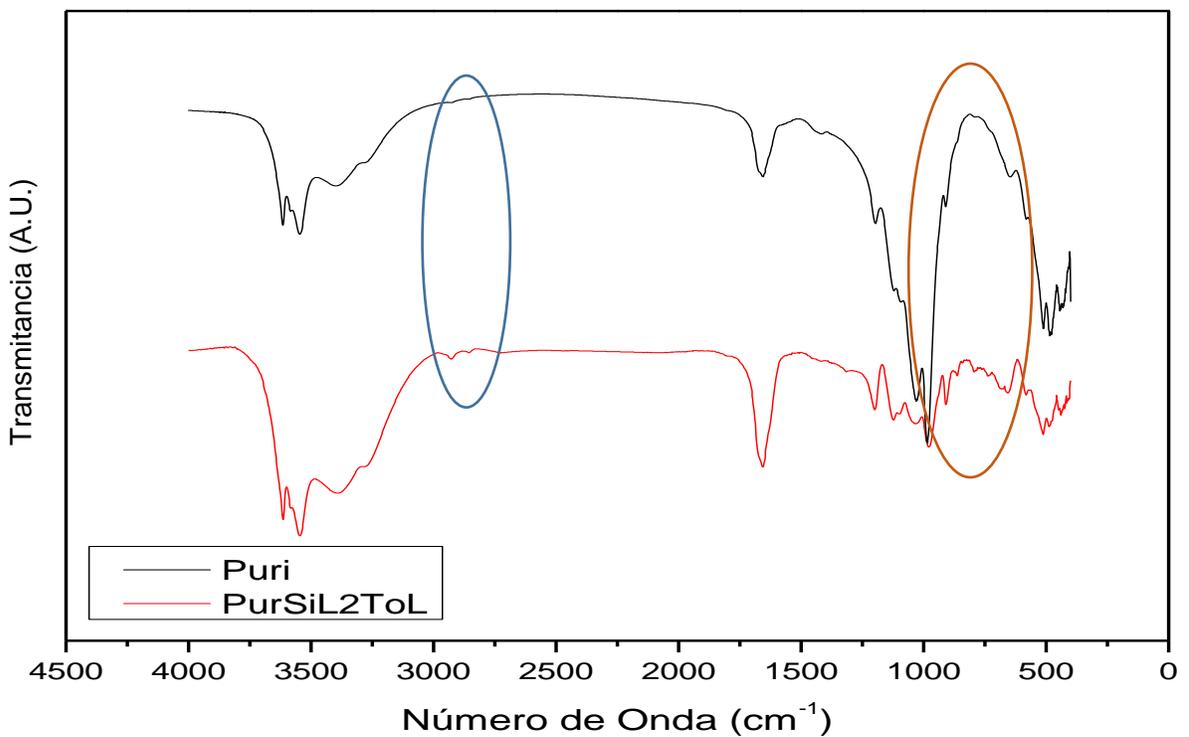
En la zona comprendida entre 850 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , se puede observar en el espectro de la arcilla silanizada por 1 h en un medio acuoso, un incremento en la intensidad del pico en 862  $\text{cm}^{-1}$ , que es más notorio en comparación con la arcilla silanizada por 24 h en el mismo medio; este pico es atribuido a la torsión del enlace de C-O combinado con el estiramiento C-C del grupo epóxico (Figura 28b). Igualmente se observa este comportamiento para las arcillas silanizadas en un medio de tolueno y en etanólico siendo el incremento más notorio en la arcilla silanizada por 24 h, (Figura 30b y 32b respectivamente).



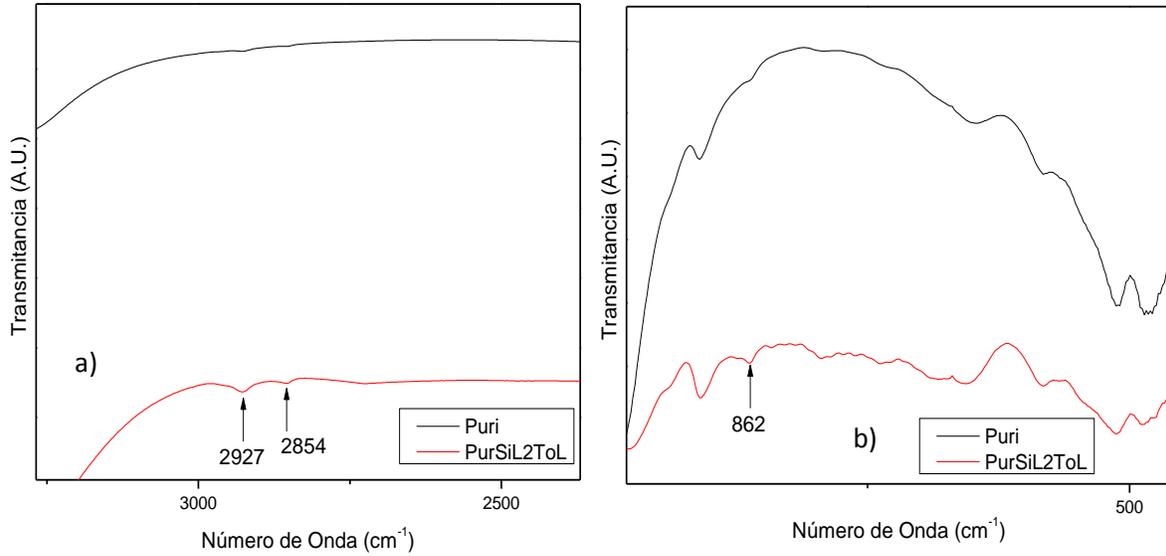
**Figura 27.** Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso con el Silano ECET por 1h (PurSiL2Agua1hr) y 24 h (PurSiL2Agua24hr).



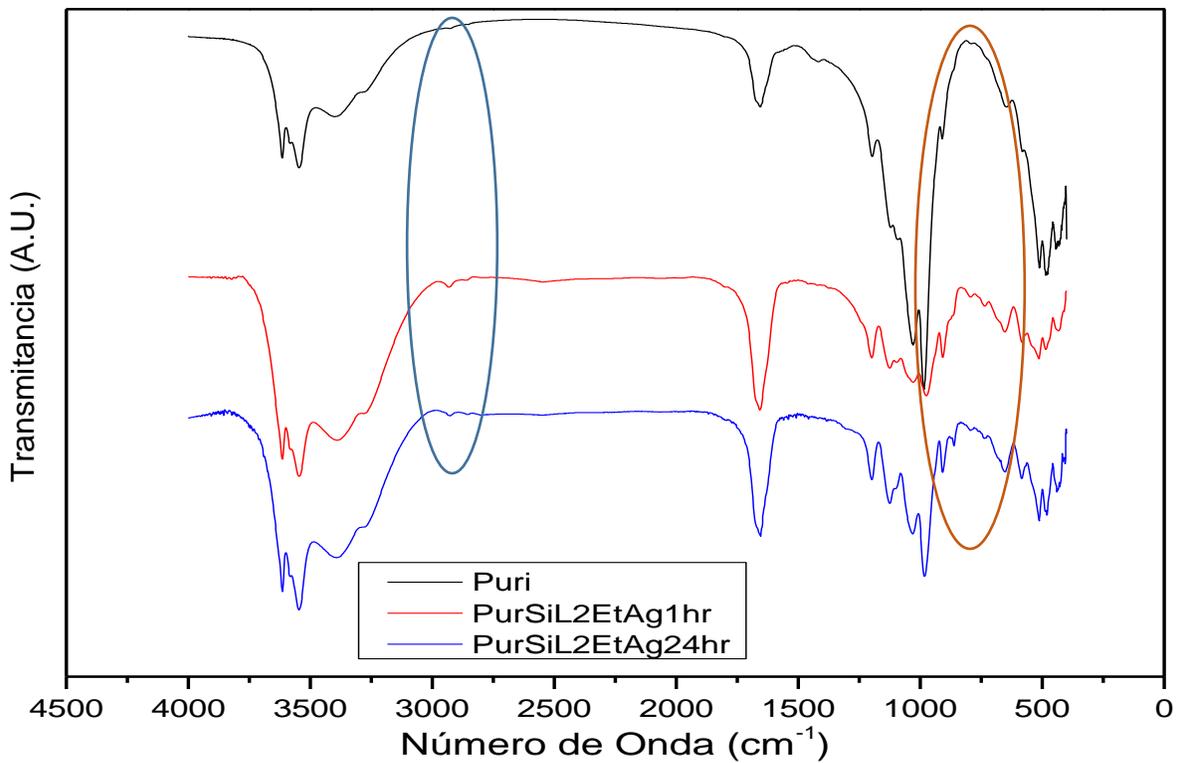
**Figura 28.** Ampliación de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en medio acuoso con el Silano ECET por 1 h (PurSiL2Agua1hr) y 24 h (PurSiL2Agua24hr). a) Círculo azul, b) Círculo café.



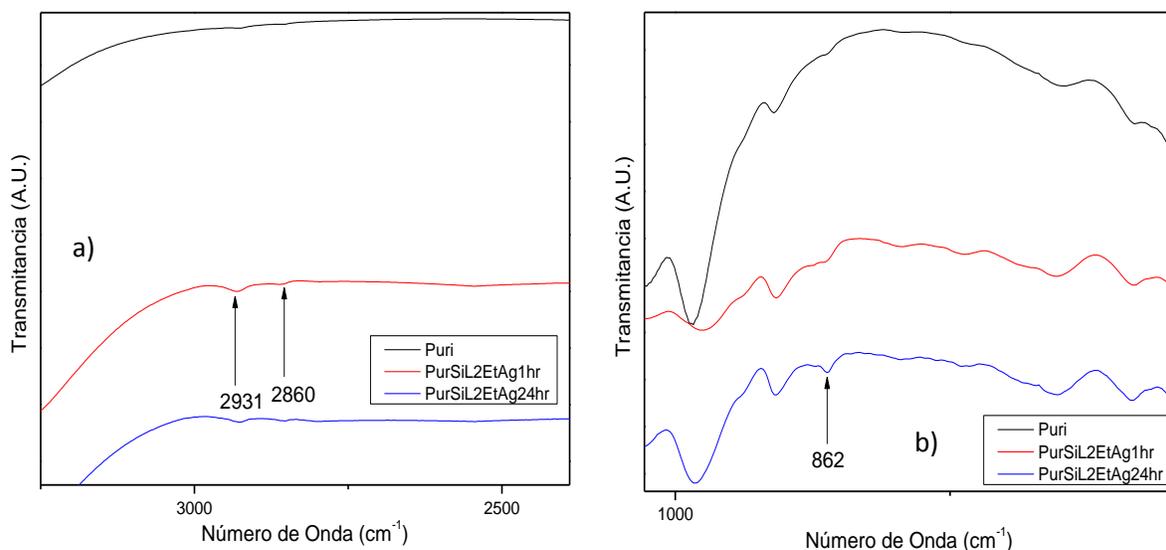
**Figura 29.** Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada 6 h en un medio de tolueno con el Silano ECET (PurSiL2ToL).



**Figura 30.** Ampliaciones de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada 6 h (PuriSiL2ToL) con el Silano ECET en un medio de tolueno a) círculo azul, b) círculo café.



**Figura 31.** Espectros FTIR de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano ECET por 1h (PuriSiL2EtAg1hr) y 24 h (PuriSiL2EtAg24hr).



**Figura 32.** Ampliación de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano ECET por 1 h (PurSiL2EtAg1hr) y 24 h (PurSiL2EtAg24hr). a) círculo azul, b) círculo café.

Las demás arcillas tratadas con el silano ECET no mostraron la evidencia necesaria como para considerar que el proceso de silanización se efectuó de manera correcta. Las observaciones más importantes están resumidas en la tabla 13, donde resalta el hecho que en la mayoría de estas arcillas el pico característico del silano en la zona de  $860\text{ cm}^{-1}$  no aparece o es muy débil y los dos picos en la zona de  $2800\text{ a }2900\text{ cm}^{-1}$  en los tratamientos, térmico y termo-ácido no pudieron ser utilizados como punto de referencia para indicar que la modificación superficial se llevó a cabo, debido a que estas arcillas aun no tenían el tratamiento con el agente silano.

**Tabla 13.** Observaciones finales de la reacción de silanización con el Silano ECET de la arcilla de Paligorskita.

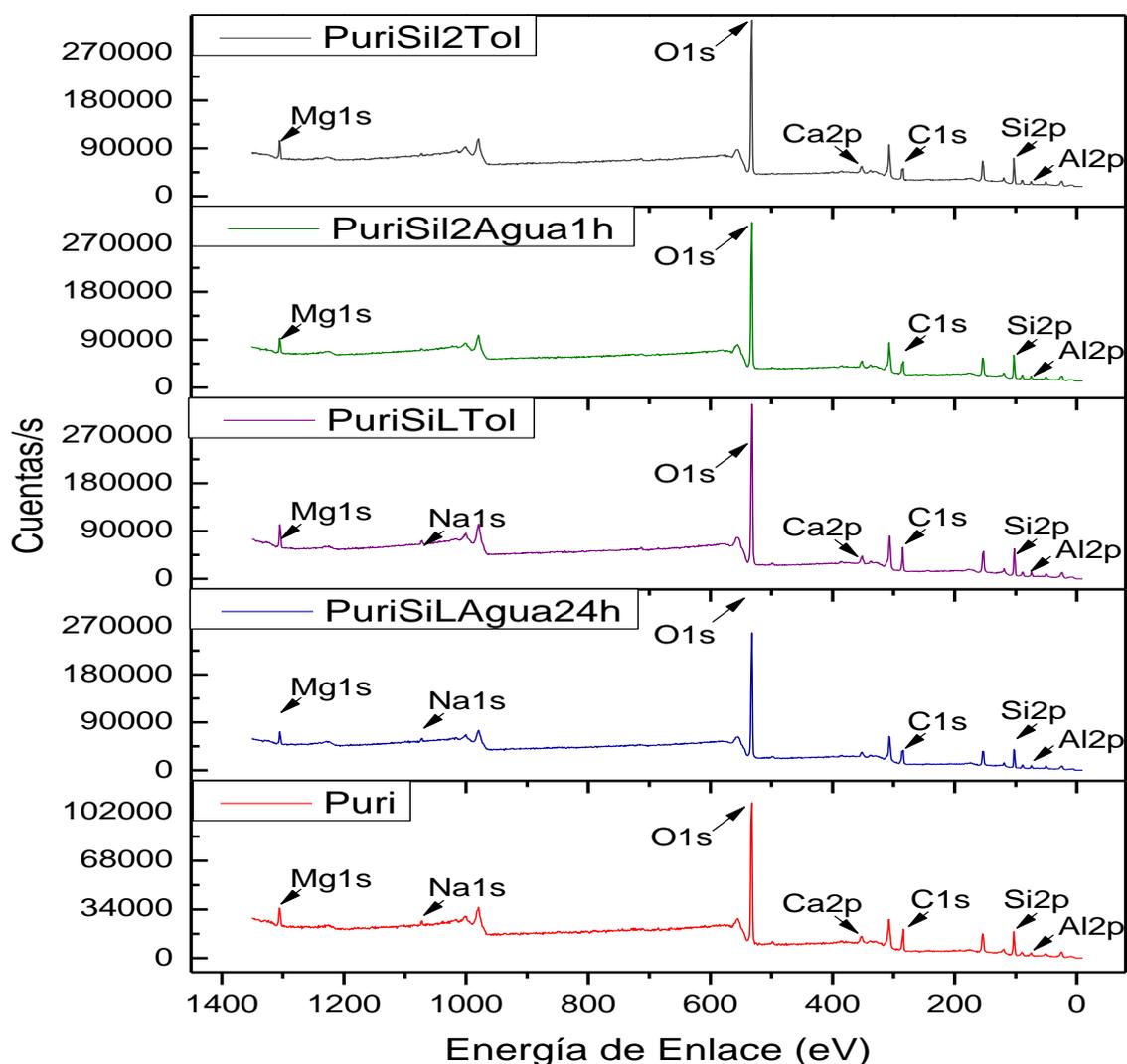
Arcilla	Tiempo de reacción (h)	Observaciones
Purificada	24 (Acuoso)	Aunque los picos presentes en la región de 2800-2900 $\text{cm}^{-1}$ son más notorios que los que están presentes en la arcilla con tiempo de reacción de 24 h, en la zona de 862 $\text{cm}^{-1}$ el pico no está bien definido.
Purificada	1 (Etanol/Agua)	La presencia del pico a 862 $\text{cm}^{-1}$ es muy pequeño en la arcilla con un tiempo de 1 h, a diferencia de la arcilla a 24 h que es más notorio.
Térmica	1 (Etanol/Agua)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. La presencia del pico a 862 <math>\text{cm}^{-1}</math> es muy pequeño en la arcilla térmica con un tiempo de 24 h, a diferencia de la arcilla a 1 h, que es más notorio.</li> <li>2. Los picos en la región de 2800-2900 <math>\text{cm}^{-1}</math> están presentes en ambas arcillas, siendo más intensos en la arcilla a 24 h de reacción. Solo aparece un pequeño hombro en esta última, al igual que un nuevo pico en 879 <math>\text{cm}^{-1}</math>.</li> <li>3. Existe la presencia de un pico nuevo en la arcilla térmica que no se encuentra en la arcilla purificada a 1417 y 1571 <math>\text{cm}^{-1}</math>. Debe estar relacionado con un cambio en la arcilla durante su calcinación o puede ser a una contaminación ocurrida durante este proceso, desapareciendo después del proceso de silanización.</li> </ol>
Termo-ácida	1 3 24 (Acuoso)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se identificaron los picos a 862 <math>\text{cm}^{-1}</math> para las arcillas, siendo más notorio en la arcilla de 24 h</li> <li>2. Existe la presencia de picos en región de 2800-2900 <math>\text{cm}^{-1}</math> antes de realizar la reacción de silanización, en la arcilla termo-ácida que sirven de indicativo de los grupos metilenos en la molécula de silano, por lo que no se pudo tomar como referencia de una silanización, aunque la presencia de estos picos en las demás arcillas es muy pequeña.</li> <li>3. Existe la presencia de un pico nuevo en la arcilla termo-ácida que no se encuentra en la arcilla purificada y térmica a 1400 <math>\text{cm}^{-1}</math>, que apareció al finalizar el tratamiento termo-ácido. Se puede deber a un cambio en la arcilla durante este proceso, pero éste desaparece al realizar la reacción de silanización</li> </ol>

### 3.2.4 Análisis XPS de Arcillas Silanizadas

Las arcillas de paligorskita silanizadas se caracterizaron por XPS. Se escogieron las arcillas tratadas con cada uno de los silanos en base a los resultados obtenidos en el análisis FTIR y se decidió utilizar aquellas que utilizaron los mismos medios de reacción. La figura 33 muestra los espectros de la arcilla purificada (Puri) y la arcilla purificada y tratada con el silano GPTMS en un medio de tolueno PuriSiLTol y en un medio acuoso por 24 h,

PuriSiLAGua24h. Con el silano ECET fueron la arcilla purificada tratada en un medio acuoso por 1 h, PuriSiLAGua1h y tratada en tolueno PuriSi2Tol.

Los espectros muestran los elementos característicos de la arcilla de paligorskita, cuyos picos están en Al 2p (74 eV), Si 2p (102 eV), C 1s (285 eV) y Mg 1s (1304 eV), y la presencia de Ca 2p (352 eV), Fe 2p (713 eV) y Na 1s (1072 eV).

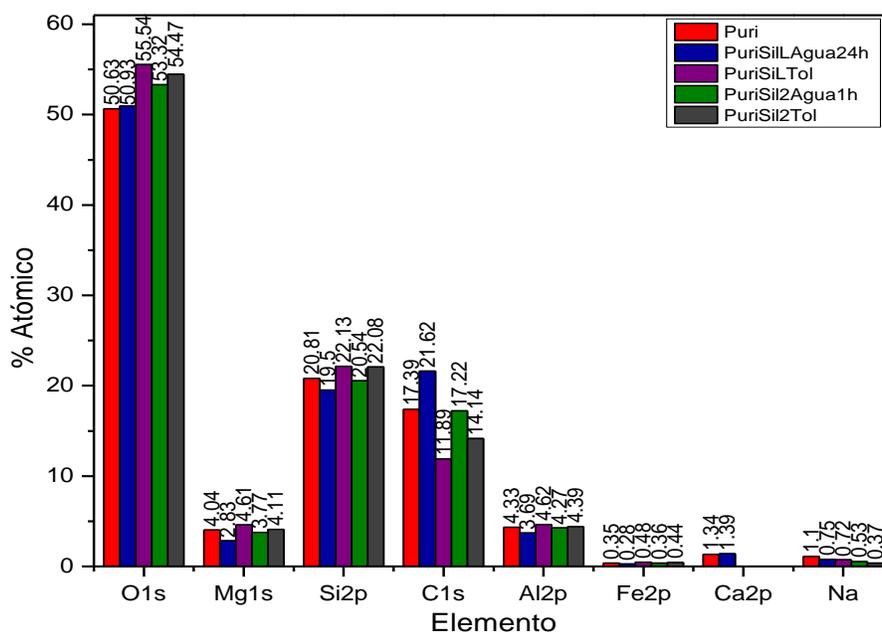


**Figura 33.** Espectros XPS de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSi2Aguah1 y PuriSi2Tol).

La tabla 14 y figura 34 muestra los porcentajes atómicos obtenidos en el análisis XPS de cada elemento presente en cada arcilla; se observa que no existe una variación notable entre los elementos de las arcillas.

**Tabla 14.** Porcentaje atómico de la arcilla de Paligorskita purificada y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol).

% Atómico					
		GPTMS		ECET	
	Purificada	PuriSiLAGua24h	PuriSiLTol	PuriSil2Agua1h	PuriSil2Tol
O1s	50.63	50.93	55.54	53.32	54.47
Mg1s	4.04	2.83	4.61	3.77	4.11
Si2p	20.81	19.5	22.13	20.54	22.08
C1s	17.39	21.62	11.89	17.22	14.14
Al2p	4.33	3.69	4.62	4.27	4.39
Fe2p3	0.35	0.28	0.48	0.36	0.44
Ca2p	1.34	1.39	--	--	--
Na	1.1	0.75	0.72	0.53	0.37



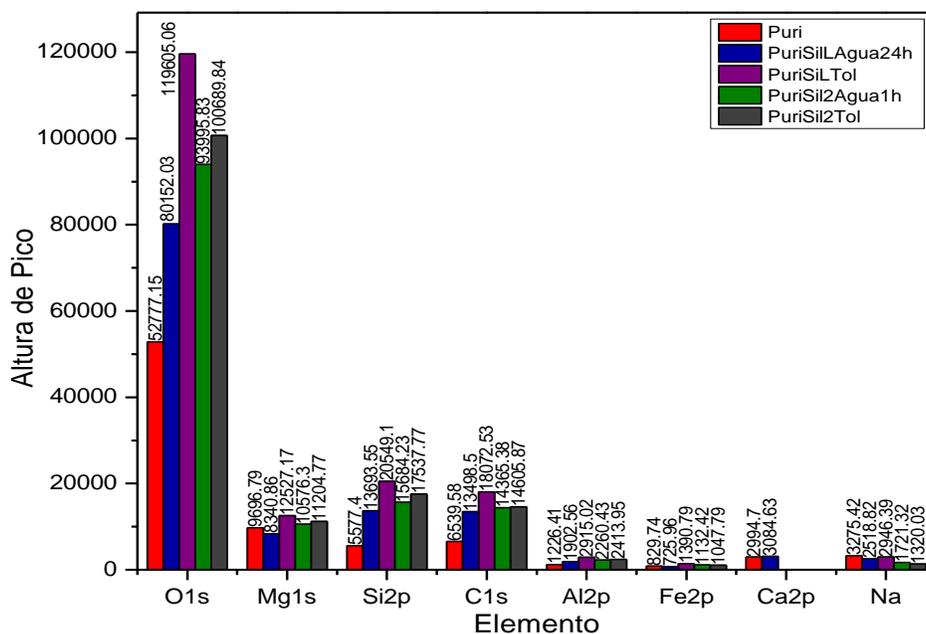
**Figura 34.** Análisis por elemento presentes en la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol).

Los elementos presentes en la molécula del silano se encuentran también en la arcilla, los cuales son Si y O. El C es un elemento que no pertenece a la estructura de la arcilla, sin embargo, su presencia ha sido explicada en la sección 3.1. La tabla 15 y figura 35 muestran los resultados de las alturas obtenidas de los picos para cada elemento en el análisis XPS, los cuales pueden servir de referencia para determinar la presencia del agente silano en la arcilla de paligorskita, al existir un incremento notable en altura de los picos de los elementos de Si, O y C, siendo más notorio en la arcilla silanizada con GPTMS en un medio

de tolueno (PuriSiLTol) y en la arcilla silanizada con ECET en un medio de tolueno. Este incremento en comparación con la arcilla purificada es atribuido a la presencia del silano.

**Tabla 15.** Altura de los picos de los elementos en la arcilla de Paligorskita purificada y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSiL2Agua1h y PuriSiL2Tol).

Altura de Pico					
	Purificada	PuriSiLAgua24h	PuriSiLTol	PuriSiL2Agua1h	PuriSiL2Tol
<b>O1s</b>	52777.15	80152.03	119605.06	93995.83	100689.84
<b>Mg1s</b>	9696.79	8340.86	12527.17	10576.33	11204.77
<b>Si2p</b>	5577.4	13693.55	20549.1	15684.23	17537.77
<b>C1s</b>	6539.58	13498.5	18072.53	14365.3	14605.87
<b>Al2p</b>	1226.41	1902.56	2915.02	2260.48	2413.95
<b>Fe2p</b>	829.74	725.96	1390.79	1132.42	1047.79
<b>Ca2p</b>	2994.7	3084.63	--	--	--
<b>Na</b>	3275.42	2518.82	2946.39	1721.32	1320.03



**Figura 35.** Análisis de las alturas de los picos por elemento presentes en la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24 y PuriSiLTol) y ECET (PuriSiL2Agua1h y PuriSiL2Tol).

### 3.3 Pruebas de Absorción

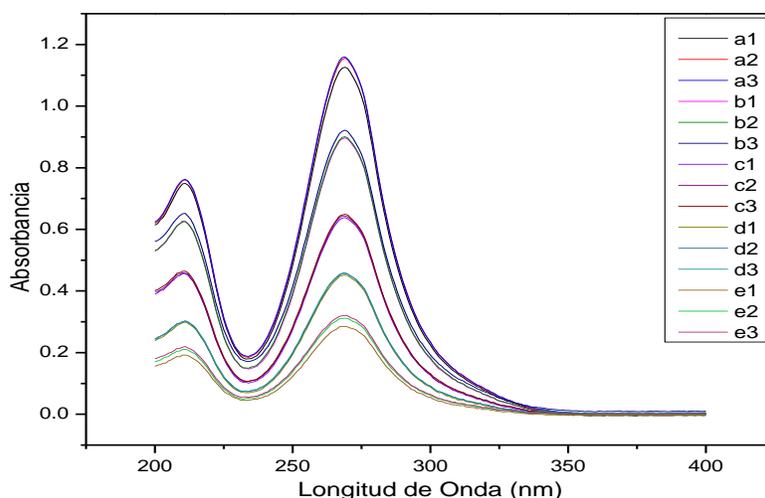
#### 3.3.1 Longitud de Onda de Absorción UV-Visible del Imidacloprid

Este análisis de absorción UV-visible determinó la longitud de onda a la que absorbe la molécula de Imidacloprid. A continuación, se muestran los resultados obtenidos con el pesticida comercial Pestanal®. Las concentraciones calculadas a partir de las diluciones de la sección 2.2.7.1 se presentan en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Concentraciones de las diluciones de Pestanal®.

Muestra	Dilución	Concentración (mg/ml)
a	8 ml de Sol 1	$7.5 \times 10^{-3}$
b	6 ml de Sol 1	$6 \times 10^{-3}$
c	4 ml de Sol 1	$4.5 \times 10^{-3}$
d	2 ml de Sol 1	$3 \times 10^{-3}$
e	1 ml de Sol 1	$1.5 \times 10^{-3}$

La figura 36 presenta el espectro UV-visible de las diluciones preparadas. Se observa en cada una de ellas dos bandas características de la molécula de Imidacloprid a 210 y 269 nm<sup>[67]</sup>. La intensidad de las bandas varía de acuerdo con la concentración de las diluciones; el valor máximo de absorbancia es 0.0075 mg/ml. Basados en el comportamiento presentado, se determinó la longitud de onda de trabajo para las demás pruebas: 269 nm.



**Figura 36.** Barrido de longitud de onda de las diluciones de Pestanal® según la sección 2.2.7.1: a)  $7.5 \times 10^{-3}$  mg/ml b)  $6 \times 10^{-3}$  mg/ml; c)  $4.5 \times 10^{-3}$  mg/ml; d)  $3 \times 10^{-3}$  mg/ml; e)  $1.5 \times 10^{-3}$  mg/ml.

### 3.3.2 Curva de Calibración del Imidacloprid

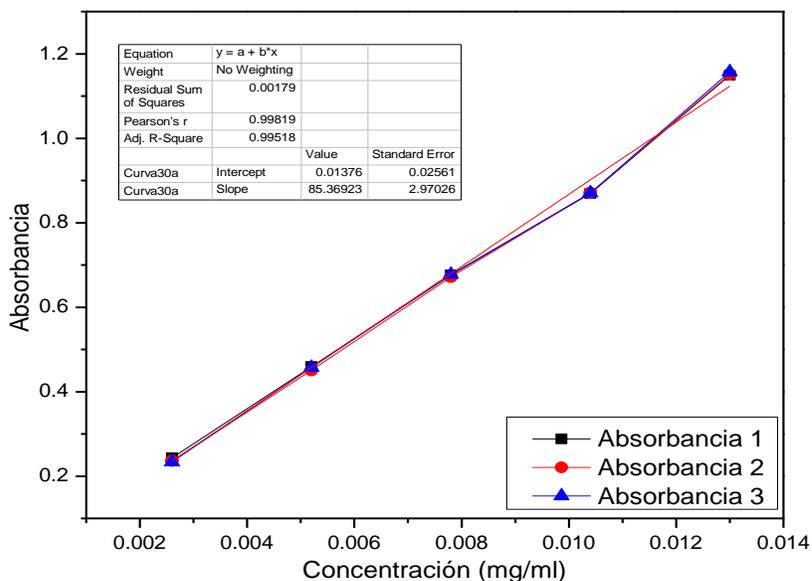
#### 3.3.2.1 Imidacloprid Comercial Confol 350 sc

La curva de calibración determina la relación lineal entre la absorbancia UV-visible de un compuesto y su concentración en una solución de este, una vez que la longitud de onda de absorción ha sido establecida (sección 3.3.1).

La tabla 17 presenta los valores correspondientes de absorbancia obtenidos de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (I) de las diferentes concentraciones calculadas del imidacloprid comercial Confol 350 sc. La Figura 37 presenta la correspondiente gráfica generada de absorbancia vs concentración, donde se observa una tendencia lineal de los valores de absorbancia medidos en el espectrofotómetro UV-visible.

**Tabla 17.** Valores de absorbancia (269 nm) a diferentes concentraciones de las diluciones de Confol 350 sc según la sección 2.2.7.2 (I).

Concentración (mg/ml)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio	Desviación Estándar
$2.6 \times 10^{-3}$	0.243	0.236	0.233	0.238	0.005
$5.2 \times 10^{-3}$	0.459	0.451	0.457	0.456	0.004
$7.8 \times 10^{-3}$	0.676	0.671	0.677	0.675	0.003
<b>0.0104</b>	0.869	0.871	0.871	0.870	0.0009
<b>0.013</b>	1.149	1.151	1.156	1.152	0.004



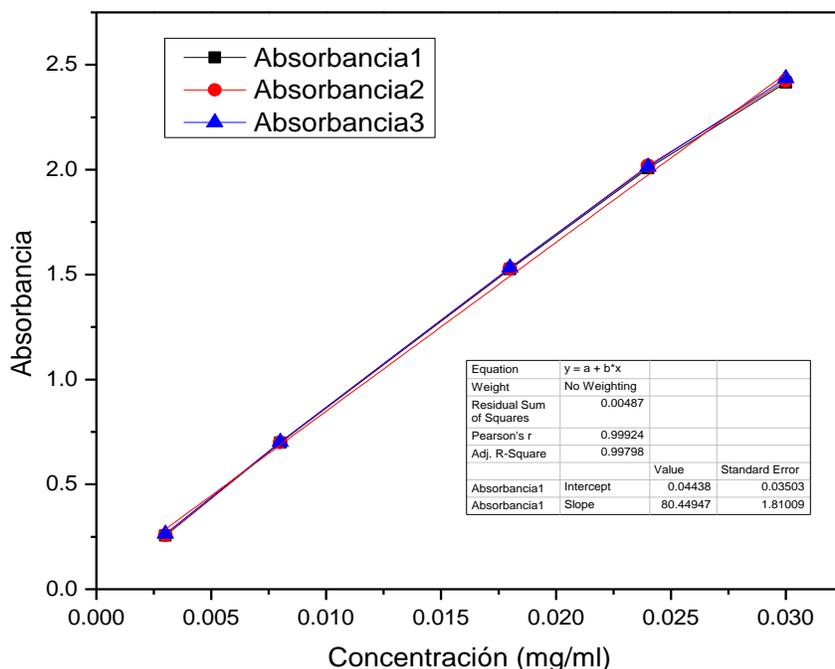
**Figura 37.** Curva de calibración del imidacloprid comercial Confol 350 sc: absorbancia (269 nm) de las diferentes concentraciones de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (I).

### 3.3.2.2 Imidacloprid Grado Reactivo Pestanal®

La tabla 18 presenta los valores de absorbancias de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (II), y las concentraciones de imidacloprid Pestanal® calculadas según las respectivas proporciones de cada dilución. La Figura 38 presenta la correspondiente gráfica de absorbancia medida en el espectrofotómetro UV-Visible vs concentración de imidacloprid grado reactivo Pestanal® (curva de calibración). Nuevamente se observa una clara relación lineal.

**Tabla 18.** Absorbancia (269 nm) a diferentes concentraciones de imidacloprid grado reactivo Pestanal® de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (II).

Concentración (mg/ml)	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Promedio	Desv. Est.
0.005	0.255	0.257	0.264	0.259	0.004
0.01	0.698	0.701	0.701	0.700	0.001
0.015	1.524	1.529	1.532	1.529	0.004
0.02	2.005	2.019	2.013	2.012	0.006
0.025	2.414	2.424	2.435	2.424	0.01



**Figura 38.** Curva de calibración absorbancia (269 nm) vs concentración de imidacloprid grado reactivo Pestanal® de las diluciones de la sección 2.2.7.2 (II).

### 3.3.3 Pruebas de Absorción del Imidacloprid en Arcilla de Paligorskita Silanizada

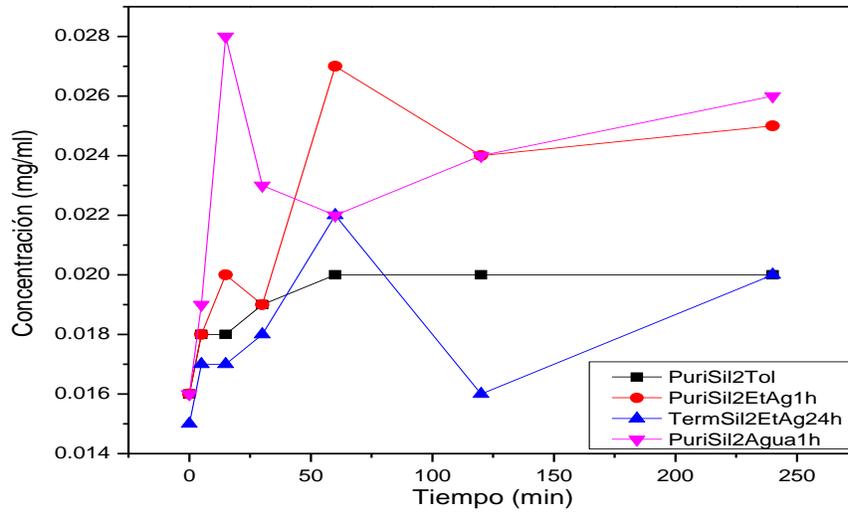
#### 3.3.3.1 Imidacloprid Comercial Confol 350 sc

La Tabla 19 y la Figura 39 presentan los resultados de la absorbancia (abs) vs concentración (conc) de imidacloprid medidos por espectrofotometría UV-Visible en los sobrenadantes de las reacciones de absorción con diversas arcillas de paligorskita modificadas con el silano ECET. La metodología para la absorción del imidacloprid (sección 2.2.8.1) fue aplicada a 4 tipos de estas arcillas modificadas:

- PuriSil2Tol: arcilla purificada silanizada en medio de tolueno por 6 h
- PuriSil2EtAg1h: arcilla purificada silanizada en medio de etanol por 1 h
- TermSil2EtAg24h: arcilla térmica silanizada en medio de etanol por 24 h
- PuriSil2Agua1h: arcilla purificada silanizada en medio acuoso por 1 h

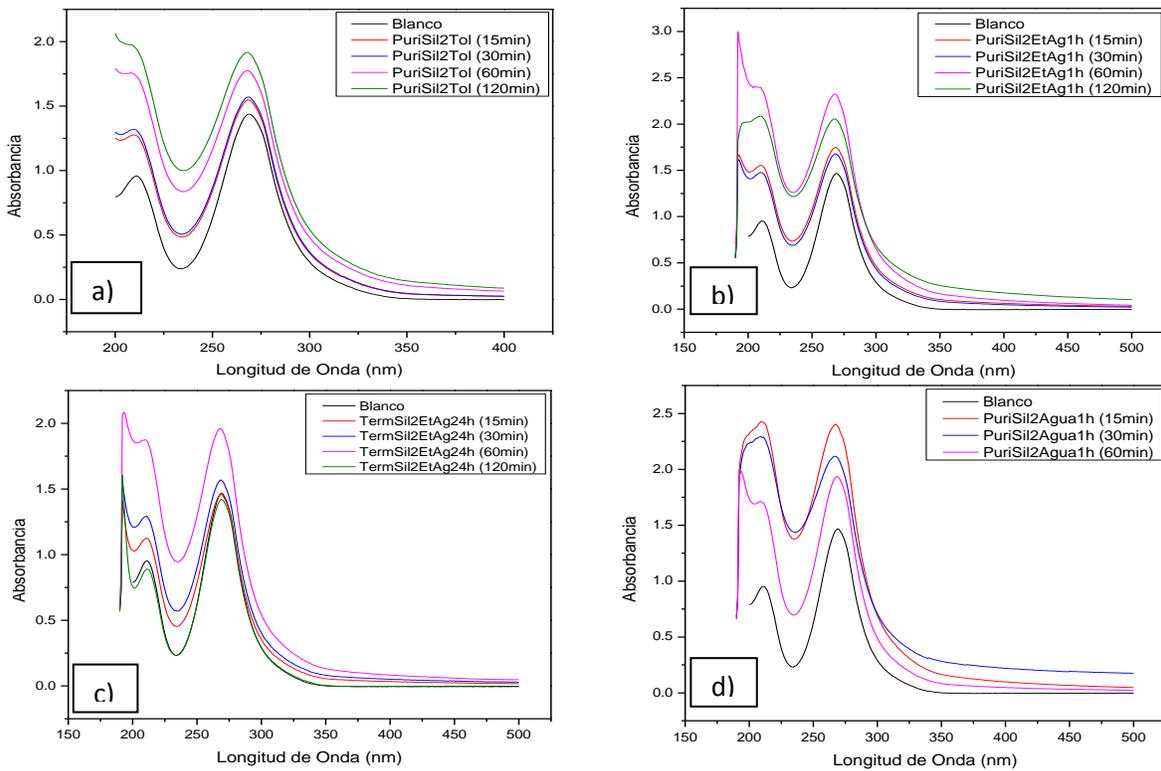
**Tabla 19.** Absorbancia y concentración de imidacloprid comercial Confol 350 sc en los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de absorción, sección 2.2.8.1. Longitud de onda: 269 nm.

Tiempo de contacto (min)	PuriSil2Tol		PuriSil2EtAg1h		TermSil2EtAg24h		PuriSil2Agua1h	
	Abs	Conc mg/ml	Abs	Conc mg/ml	Abs	Conc mg/ml	Abs	Conc mg/ml
0	1.3748	0.016	1.3915	0.016	1.317	0.015	1.3956	0.016
5	1.5469	0.018	1.5367	0.018	1.4752	0.017	1.6521	0.019
15	1.5664	0.018	1.7072	0.020	1.4386	0.017	2.3974	0.028
30	1.6814	0.019	1.6664	0.019	1.5478	0.018	2.0153	0.023
60	1.7795	0.020	2.3297	0.027	1.9415	0.022	1.9390	0.022
120	1.7807	0.020	2.0634	0.024	1.4260	0.016	2.0959	0.024
240	1.6974	0.020	2.1739	0.025	1.7253	0.020	2.2608	0.026



**Figura 39.** Absorbancia vs concentración de imidacloprid comercial Confol 350 sc en los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de absorción de la sección 2.2.8.1. Longitud de onda: 269 nm.

La Figura 40 corresponde a los espectros UV-Visible de los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de absorción de la sección 2.2.8.1.



**Figura 40.** Espectros UV-Visible de los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de absorción de la sección 2.2.8.1: a) PuriSil2Tol; b) PuriSil2EtAg1h; c) TermSil2EtAg24h; d) PuriSil2Agua1h.

La concentración de imidacloprid en el sobrenadante con respecto al tiempo para las diferentes reacciones de absorción no presenta un patrón de comportamiento, los resultados son muy dispersos (figura 39). Por otra parte, se observa en la Figura 40:

- 1) Aparece el pico característico de la molécula de imidacloprid a 269 nm, aunque los valores de absorbancia obtenidos para cada una de las arcillas a diferentes pruebas son mayores que los de los blancos. Esto puede ser atribuido a la presencia de residuos de arcilla en los sobrenadantes que no logra precipitar al finalizar el proceso de centrifugación, que en su estructura puede haber la presencia del pesticida y esto influye en el equipo al hacer la medición por lo que la concentración aumenta. Otro factor que influye es la afinidad que tiene la paligorskita por el agua, la arcilla que precipita puede retener en su estructura agua absorbida y así modificar la concentración final del sobrenadante.
- 2) El segundo pico, aproximadamente a 211 nm, no se logra formar completamente en los blancos (PuriSil2Agua1h (60min), PuriSil2Tol (30min)) y en algunos casos no existe (PuriSil2Tol 60 y 120 min). Este comportamiento se atribuye a los aditivos que tiene el pesticida comercial en su formulación como son, diluyentes, dispersantes y espesantes, los cuales no son conocidos y pueden que interfieran en las pruebas.

### 3.3.3.2 Prueba de Saturación con Imidacloprid Grado Reactivo Pestanal®

Los tiempos de absorción de las arcillas modificadas con los silanos GPTMS y ECET, y sometidas al procedimiento de absorción de Imidacloprid Pestanal® según el procedimiento de la prueba de saturación descrito en la sección 2.2.8.2 son:

- Tiempo 1 = 72 h
- Tiempo 2 = Tiempo 1 + 24 h = 96 h
- Tiempo 3 = Tiempo 2 + 24 h = 120 h
- Tiempo 4 = Tiempo 3 + 24 h = 144 h

La tabla 20 presenta la absorbancia (abs) y concentración (conc) de imidacloprid medidos en el espectrofotómetro UV-Visible en el sobrenadante al finalizar el tiempo de absorción de cada una de las arcillas modificadas con los agentes tipo silano, GPTMS y ECET.

- a) Blanco (corresponde a la dilución sin arcilla)
- b) PuriSiLAgua24h: Arcilla purificada silanizada (GPTMS) en medio acuoso por 24 h
- c) PuriSiLTol: Arcilla purificada silanizada (GPTMS) en medio de tolueno por 6 h

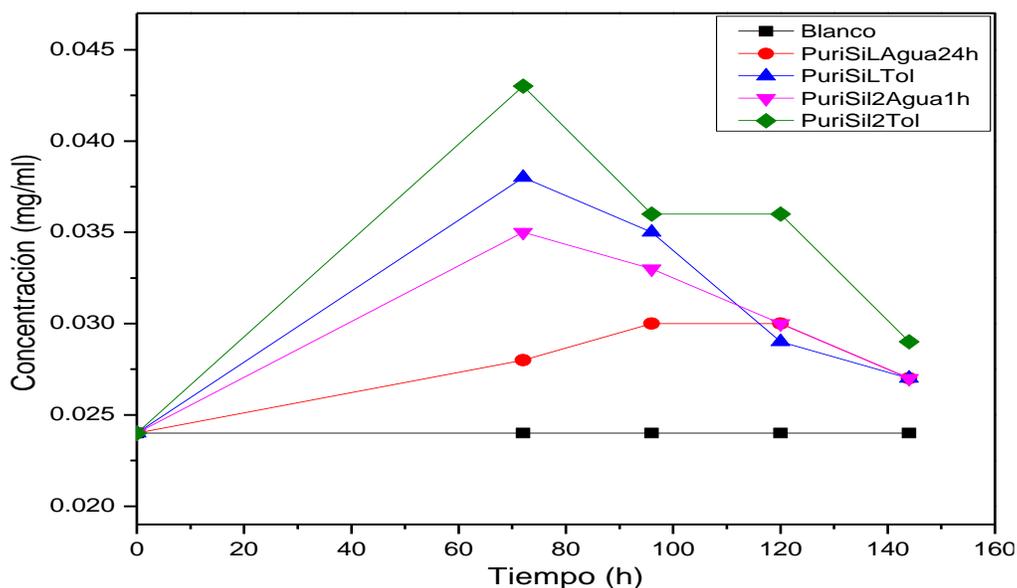
d) PuriSil2Agua1h: Arcilla purificada silanizada (ECET) en medio acuoso por 1 h

e) PuriSil2Tol: Arcilla purificada silanizada (ECET) en medio de tolueno por 6h

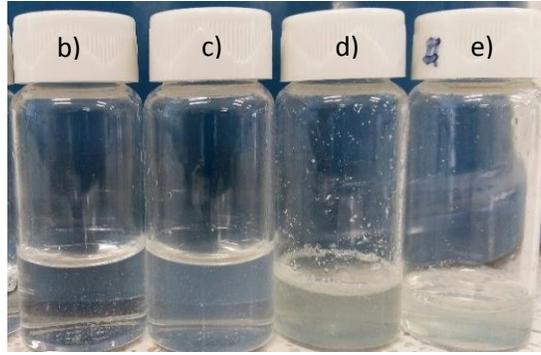
**Tabla 20.** Absorbancia y concentración de imidacloprid Pestanal® en los sobrenadantes de cada una de las pruebas de saturación realizadas según la sección 2.2.8.2 (Longitud de onda de 269 nm).

		72 h		96 h		120 h		144 h	
		Abs	Conc	Abs	Conc	Abs	Conc	Abs	Conc
GPTMS	Blanco	1.6069	0.024	1.6069	0.024	1.6069	0.024	1.6069	0.024
	PuriSiLAGua24h	1.8452	0.028	1.9525	0.030	1.9948	0.030	1.7619	0.027
	PuriSiLTol	2.5746	0.038	2.303	0.035	1.9304	0.029	1.7524	0.027
ECET	PuriSil2Agua1h	2.2901	0.035	2.189	0.033	1.9423	0.030	1.7652	0.027
	PuriSil2Tol	2.8592	0.043	2.3527	0.036	2.3393	0.036	1.8774	0.029

La Figura 41 presenta la concentración de imidacloprid en el sobrenadante de las arcillas tratadas y sometidas a la prueba de saturación respecto al tiempo de absorción. Esta concentración tiende a aumentar con el tiempo de contacto de la arcilla. Este comportamiento puede estar relacionado con la apariencia visual del sobrenadante de cada una de las muestras, ya que el sobrenadante presenta una apariencia opaca y se observó la presencia de algún tipo de residuo flotante en el sobrenadante (Figura 42). Es notable que los valores de concentración son mayores que los del blanco para la mayoría de las muestras.

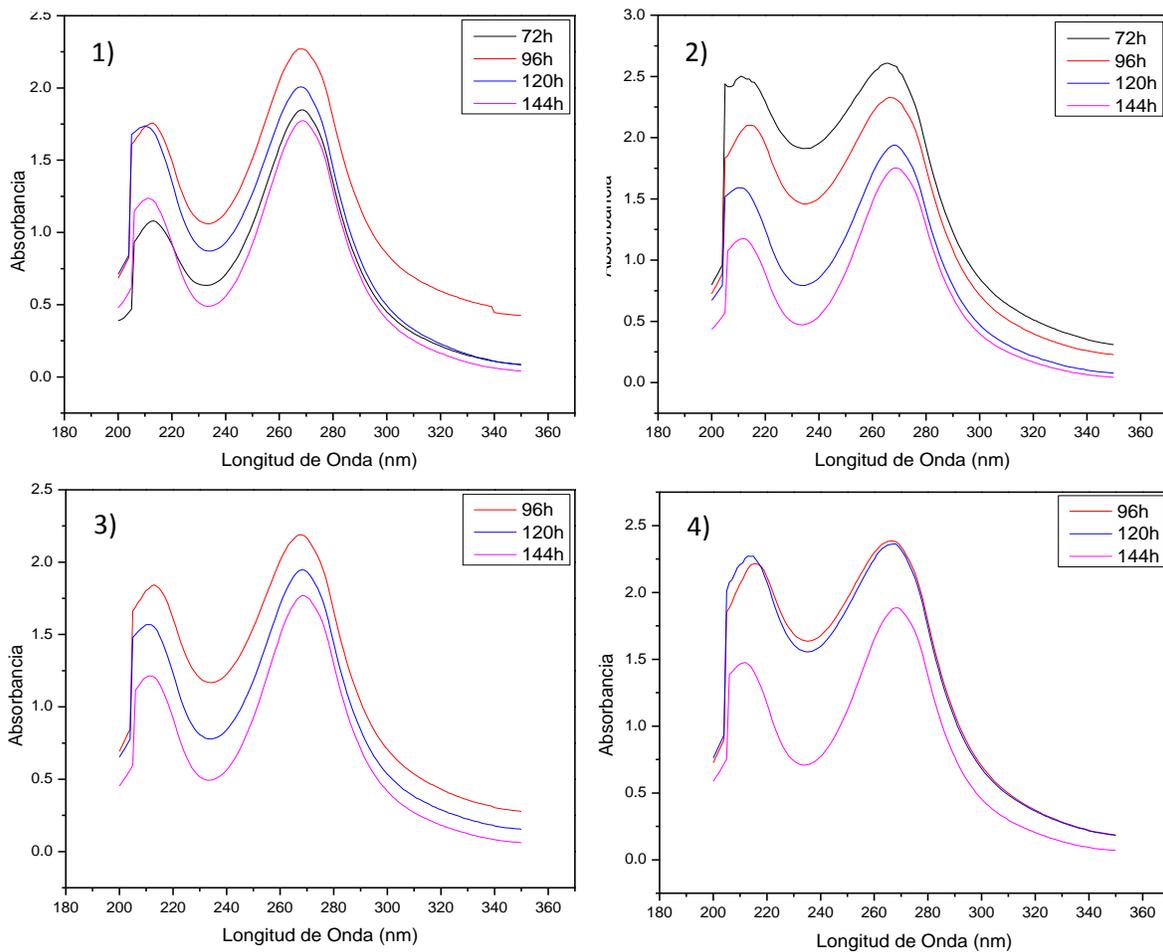


**Figura 41.** Concentración de imidacloprid Pestanal® en el sobrenadante vs tiempo de absorción de las arcillas sometidas al procedimiento de saturación de la sección 2.2.8.2. Longitud de onda: 269 nm.



**Figura 42.** Sobrenadante obtenido del tiempo de 24 h de acuerdo a sección (2.2.8.2)

La Figura 43 corresponde a los espectros UV-Visible de los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de saturación. Los espectros están agrupados por tipo de arcilla a los diferentes tiempos de absorción.



**Figura 43.** Espectros UV-Visible de los sobrenadantes de las arcillas sometidas al procedimiento de saturación de la sección 2.2.8.2 para diferentes tiempos de absorción, donde: 1) PuriSiLAgua24h, 2) PuriSiLTol, 3) PuriSiL2Agua1h y 4) PuriSiL2Tol.

Los espectros de la figura 43 presentan:

- 1) Picos característicos de la molécula de imidacloprid a 269 y 211 nm, en la mayoría de las muestras; la arcilla PuriSil2Tol presenta una variación en el pico a 211 nm, ya que a 96 y 120 h aparecen a 216 y 212 nm respectivamente. La arcilla térmica presenta una variación de 211 nm a 206 nm a 72 h.
- 2) El pico de 269 nm disminuye de intensidad al aumentar el tiempo de contacto del imidacloprid con la arcilla térmica, este comportamiento se aprecia mejor en la Figura 43 (1).

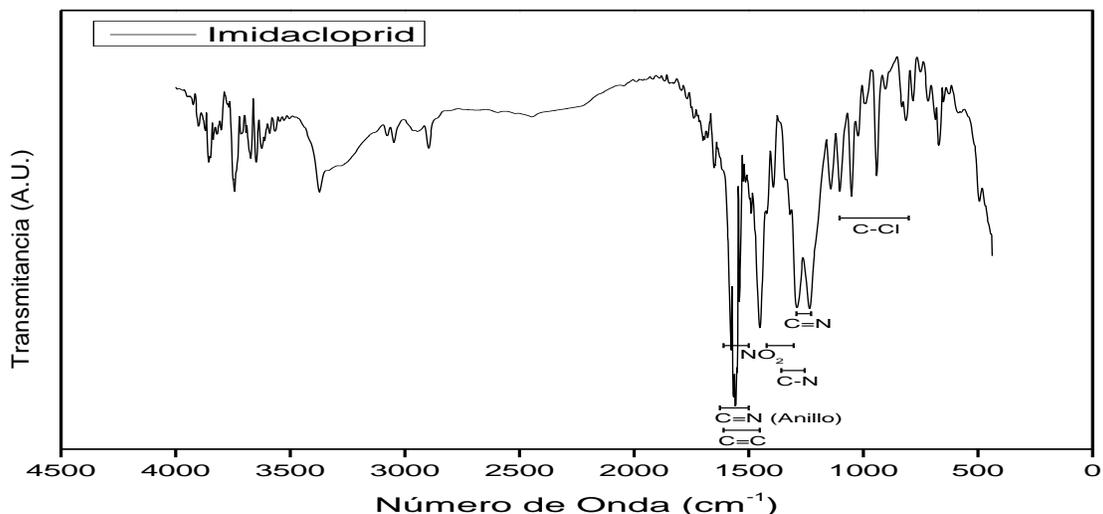
### 3.3.4 Caracterización de las Arcillas Después de Someterlas a los Procesos de Absorción del Imidacloprid

#### 3.3.4.1 Análisis FTIR del Imidacloprid

Los espectros FTIR fueron utilizados para determinar la presencia de bandas características de la molécula de imidacloprid en la paligorskita después de haber finalizado los tiempos de absorción del insecticida por estas arcillas. La tabla 21 muestra las bandas importantes de la molécula de imidacloprid que fueron utilizadas como referencia para demostrar su presencia en la arcilla de Paligorskita <sup>[68, 69]</sup>, y la figura 44 presenta el espectro de la molécula de Imidacloprid (Pestanal®).

**Tabla 21.** Posición y asignación de las bandas FTIR del Imidacloprid <sup>[68,69]</sup>.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
1600-1475	Estiramiento C=C
1500-1600 1300-1400	Estiramiento NO <sub>2</sub>
1615-1500	Vibración de C=N en el anillo piridina
1360-1250	Estiramiento C-N
1290-1200	C=N
800-1100	C-Cl



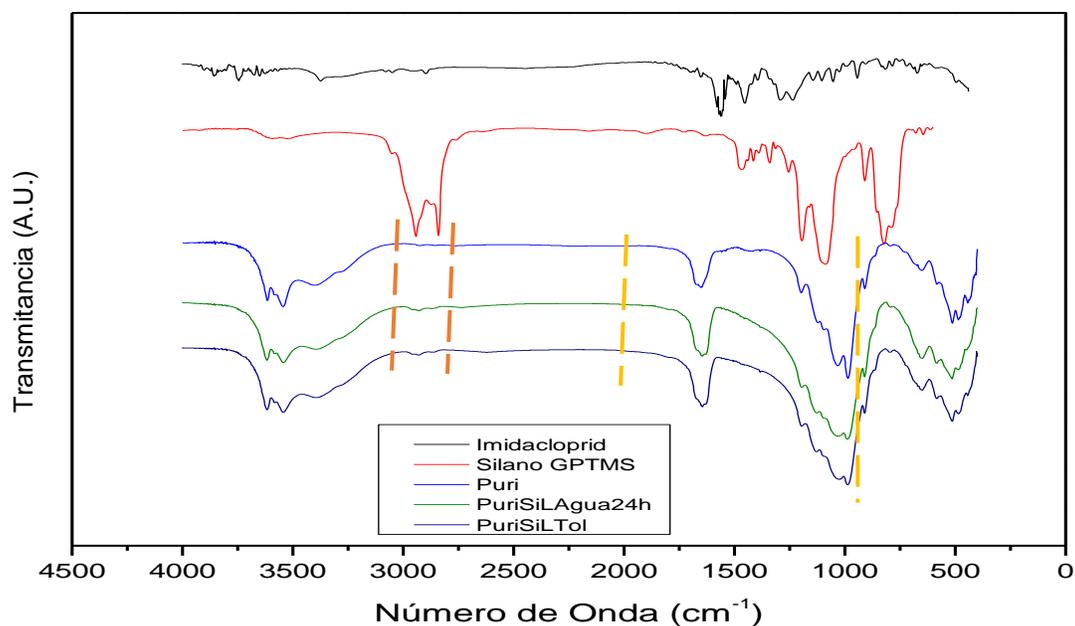
**Figura 44.** Espectro FTIR de la molécula de Imidacloprid Pestanal®.

### 3.3.4.2 FTIR de las Arcillas Silanizadas con GPTMS y ECET Sometidas a los Procesos de Absorción del Imidacloprid

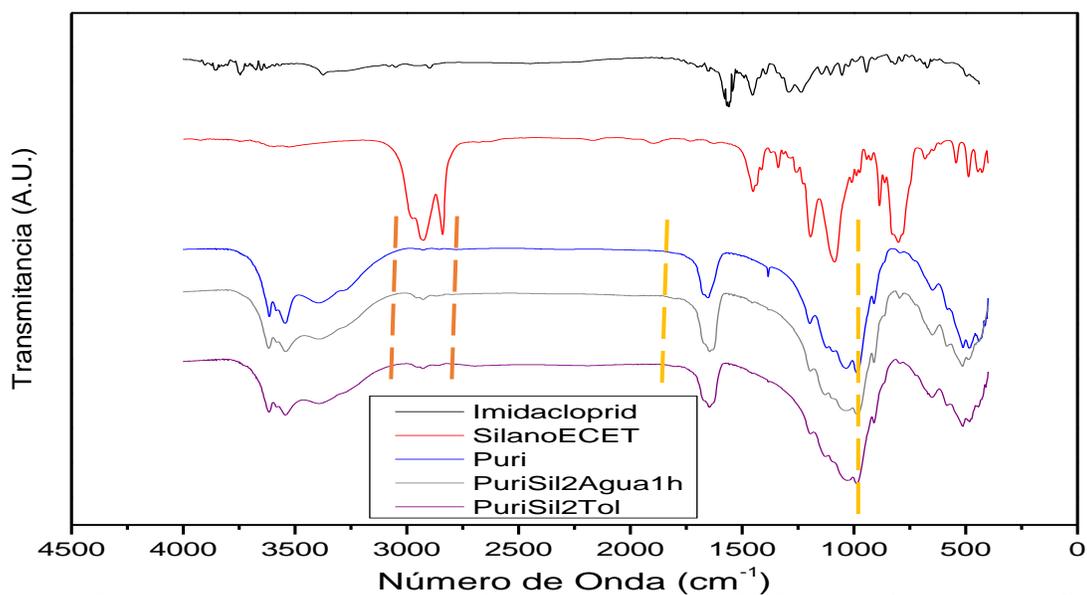
La figura 45 muestra los espectros FTIR de la arcilla purificada y las silanizadas con GPTMS (PuriSiLAgua24h y PuriSiLTol) y la figura 46 corresponde a las arcillas silanizadas con ECET (PuriSil2Agua1h y PuriSil2Tol), ambas después del proceso de saturación con el pesticida imidacloprid Pestanal®, de acuerdo con la sección 2.2.8.2.

El estudio de los espectros para determinar la presencia del pesticida se dividió en dos regiones del espectro FTIR del imidacloprid: 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$  y 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ , señaladas con líneas punteadas en color café y amarillo respectivamente.

La zona de 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$  para ambos grupos de arcillas muestra la presencia de pequeñas bandas entre 2800 y 2900  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son atribuibles a los grupos metilenos. Estos grupos están presente tanto en el silano como en el imidacloprid por lo que no puede ser un indicativo de la presencia del pesticida. En la zona de 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ , un análisis detallado de esta región muestra pequeños picos que coinciden con aquellos del pesticida, pero no son lo suficientemente intensas como para poder determinar si son producto del pesticida.



**Figura 45.** Espectro FTIR de las arcillas purificada y tratadas con GPTMS después de la reacción de absorción con el imidacloprid, sección 2.2.8.2.



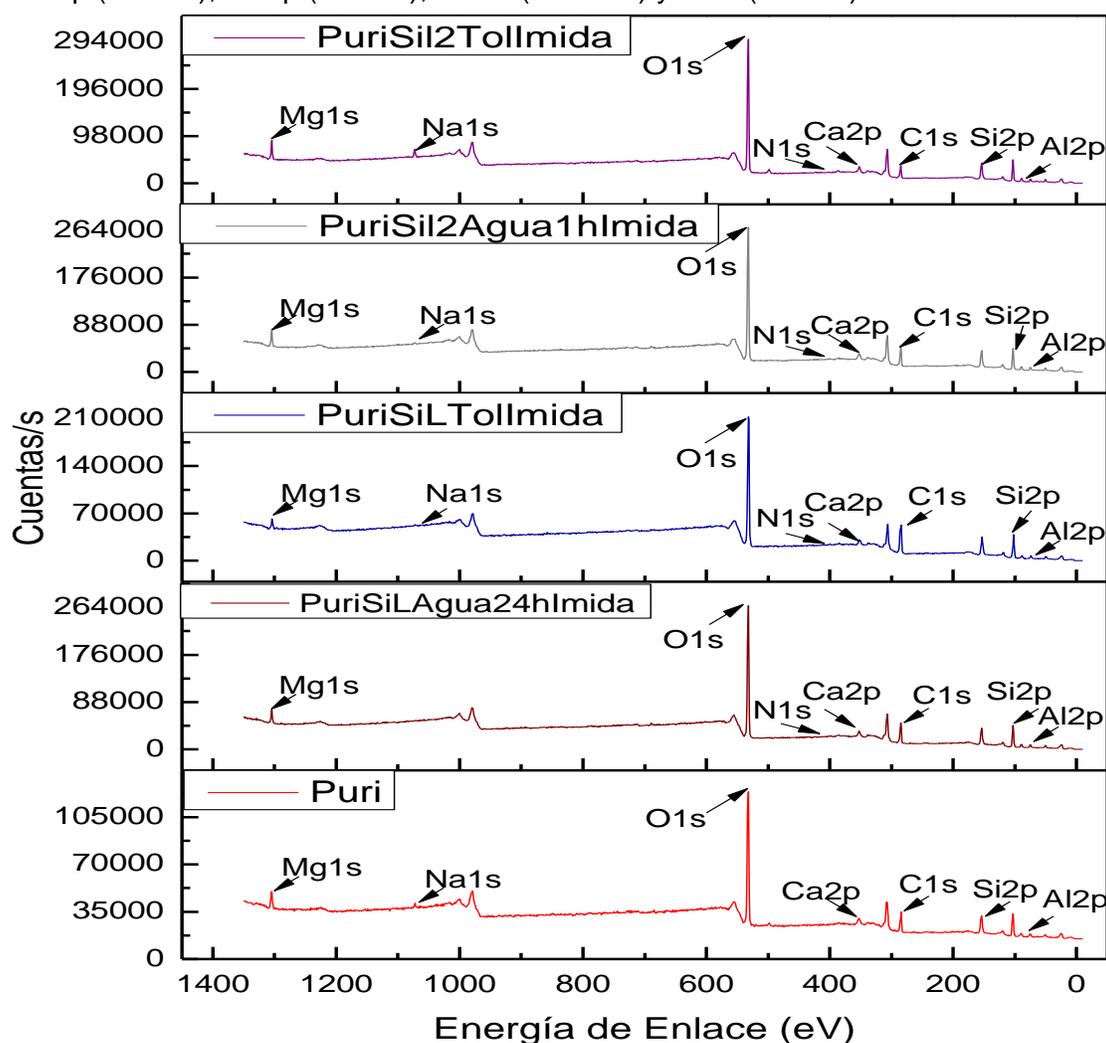
**Figura 46.** Espectro FTIR de las arcillas purificada y tratadas con ECET después de la reacción de absorción del imidacloprid, sección 2.2.8.2.

### 3.3.4.3 Análisis XPS de las Arcillas Silanizadas con GPTMS y ECET Sometidas a los Procesos de Absorción del Imidacloprid

La figura 47 muestra los espectros de las arcillas purificada (Puri), PuriSiLAgua24hImida, PuriSiLTollmida, PuriSiL2Agua1hImida y PuriSiL2Tollmida (sección 2.2.8.2), donde:

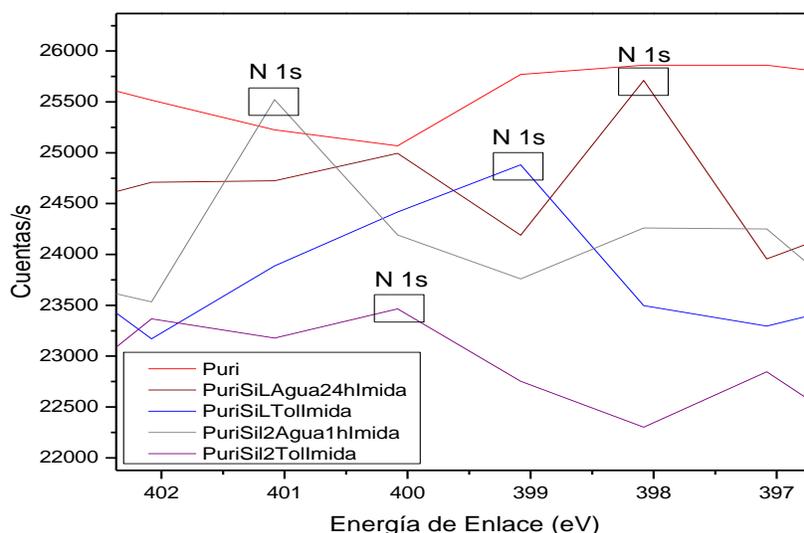
- PuriSiLAGua24hImida: Arcilla silanizada con GPTMS en un medio acuoso obtenida al final del proceso de saturación con el imidacloprid Pestanal®.
- PuriSiLAGuaTollImida: Arcilla silanizada con GPTMS en un medio de tolueno obtenida al final del proceso de saturación con el imidacloprid Pestanal®.
- PuriSil2Agua1hImida: Arcilla silanizada con ECET en un medio acuoso obtenida al final del proceso de saturación con el imidacloprid Pestanal®.
- PuriSil2Agua1hImida: Arcilla silanizada con ECET en un medio de tolueno obtenida al final del proceso de saturación con el imidacloprid Pestanal®.

Se observan los elementos característicos de la arcilla de paligorskita, cuyos picos están en Al 2p (74 eV), Si 2p (102 eV), C 1s (285 eV) y Mg 1s (1304 eV), así como la presencia de Ca 2p (352 eV), Fe 2p (713 eV), Na 1s (1072 eV) y N 1s (400 eV).



**Figura 47.** Espectros XPS de la arcilla de paligorskita purificada (Puri), y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24hImida y PuriSiLTollImida) y ECET (PuriSiL2Agua1hImida y PuriSiL2TollImida); ambas después de ser sometidas a saturación con imidacloprid Pestanal®.

La figura 48 corresponde a la magnificación de la zona de 400 eV, que corresponde a la posición del elemento nitrógeno, cuyas posiciones son 398.08, 399.08, 401.08 y 400.08 eV para la arcilla PuriSiLAGua24hImida, PuriSiLTollmida, PuriSi2Agua1hImida y PuriSi2Tollmida respectivamente. Este elemento es importante para la detección del pesticida en las arcillas, ya que solo está presente en la estructura química del imidacloprid (Figura 1).

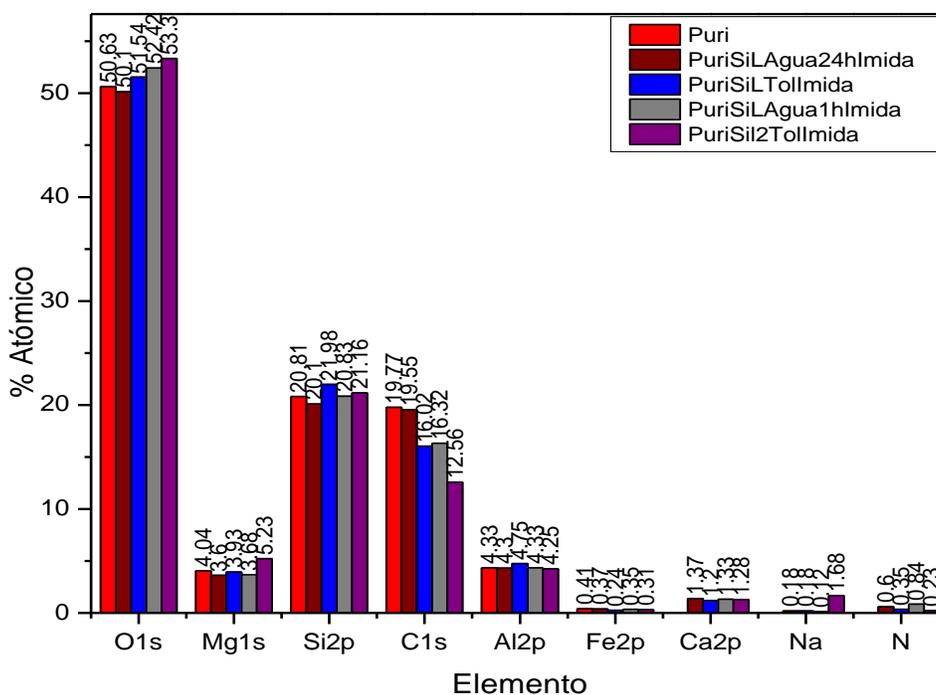


**Figura 48.** Ampliación del espectro XPS de la arcilla de Paligorskita Purificada (Puri) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24hImida y PuriSiLTollmida) y ECET (PuriSi2Agua1hImida y PuriSi2Tollmida); ambas después de ser sometidas a saturación con imidacloprid Pestanal®.

La tabla 22 y la figura 49 presentan el porcentaje atómico de los elementos en las arcillas analizadas después del proceso de absorción del pesticida, donde el más importante es la presencia del nitrógeno, que es un elemento que solo está presente en el pesticida. El otro elemento importante para determinar la presencia del pesticida es el cloro, el cual no aparece en los resultados. Esto se puede deber a que se encuentra en una relación de 1:5 respecto al nitrógeno, por tanto, el instrumento no fue capaz de detectarlo. Los demás elementos característicos de la arcilla de paligorskita tienen valores parecidos entre ellos (Figura 49) y similares a los reportados en la Figura 16 de la sección 3.1.4.

**Tabla 22.** Porcentaje atómico de la arcilla de Paligorskita Purificada y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24hImida y PuriSiLTollmida) y ECET (PuriSi2AGua1hImida y PuriSi2Tollmida); después del proceso de saturación con imidacloprid Pestanal®.

% Atómico					
		GPTMS		ECET	
	Purificada	PuriSiLAGua24hImida	PuriSiLTollmida	PuriSi2AGua1hImida	PuriSi2Tollmida
<b>O1s</b>	50.63	50.1	51.54	52.42	53.33
<b>Mg1s</b>	4.04	3.6	3.93	3.68	5.23
<b>Si2p</b>	20.81	20.1	21.98	20.83	21.16
<b>C1s</b>	19.77	19.55	16.02	16.32	12.56
<b>Al2p</b>	4.33	4.3	4.75	4.33	4.25
<b>Fe2p</b>	0.41	0.37	0.24	0.35	0.31
<b>Ca2p</b>	--	1.37	1.2	1.33	1.28
<b>Na</b>	--	0.18	0.18	0.12	1.68
<b>N</b>	--	0.6	0.35	0.84	0.23



**Figura 49.** Análisis por elemento presentes en la arcilla de Paligorskita Purificada (Pur) y silanizadas con GPTMS (PuriSiLAGua24hImida y PuriSiLTollmida) y ECET (PuriSi2AGua1hImida y PuriSi2Tollmida); ambas después de ser sometidas a saturación con imidacloprid Pestanal®.

### 3.3.5 Caracterización de los Residuos en el Sobrenadante de las Pruebas de Saturación

#### 3.3.5.1 Análisis EDX de los Residuos en el Sobrenadante de las Pruebas de Saturación

Al finalizar cada prueba de saturación en los sobrenadantes permanecían residuos que no lograban precipitar al momento de realizar la centrifugación (Figura 42, sección 3.3.3.2). La tabla 23 muestra los resultados de los porcentajes en peso de cada uno de los elementos presentes en estos residuos; se usó una arcilla por cada tipo de silano utilizado:

- a) PuriSiLTol: Arcilla purificada silanizada (GPTMS) en medio de tolueno por 6 h
- b) PuriSi2Agua1h: Arcilla purificada silanizada (ECET) en medio acuoso por 1 h

Se puede observar la presencia de todos los elementos característicos de la arcilla, el silano y el imidacloprid.

**Tabla 23.** Porcentaje peso de los elementos presentes en los residuos de los sobrenadantes de las pruebas de saturación.

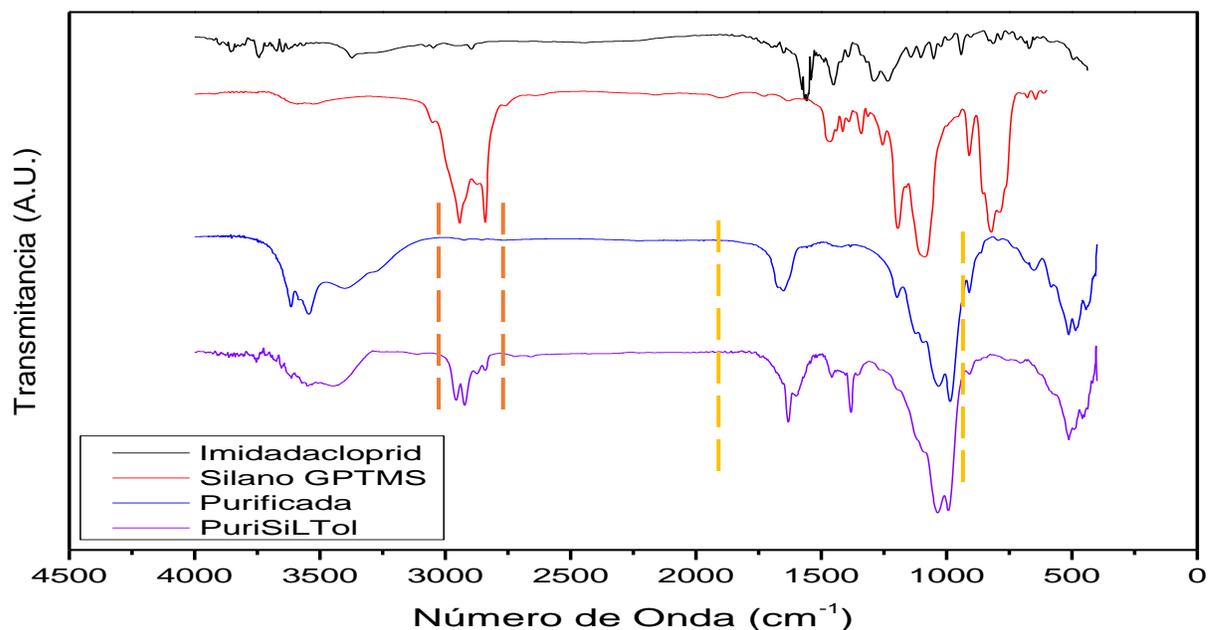
% Peso		
	ECET	GPTMS
Elemento	PuriSiLTol	PuriSi2Agua1h
<b>C</b>	18.39	29.95
<b>O</b>	45.40	35.33
<b>Mg</b>	3.09	2.32
<b>Al</b>	3.27	2.22
<b>Si</b>	18.97	13.96
<b>Fe</b>	1.73	1.04
<b>Na</b>	3.98	4.18
<b>N</b>	3.84	5.79
<b>Cl</b>	1.31	2.37
<b>Ca</b>	-	0.50

#### 3.3.5.2 Análisis FTIR de los residuos en el sobrenadante de las pruebas de saturación

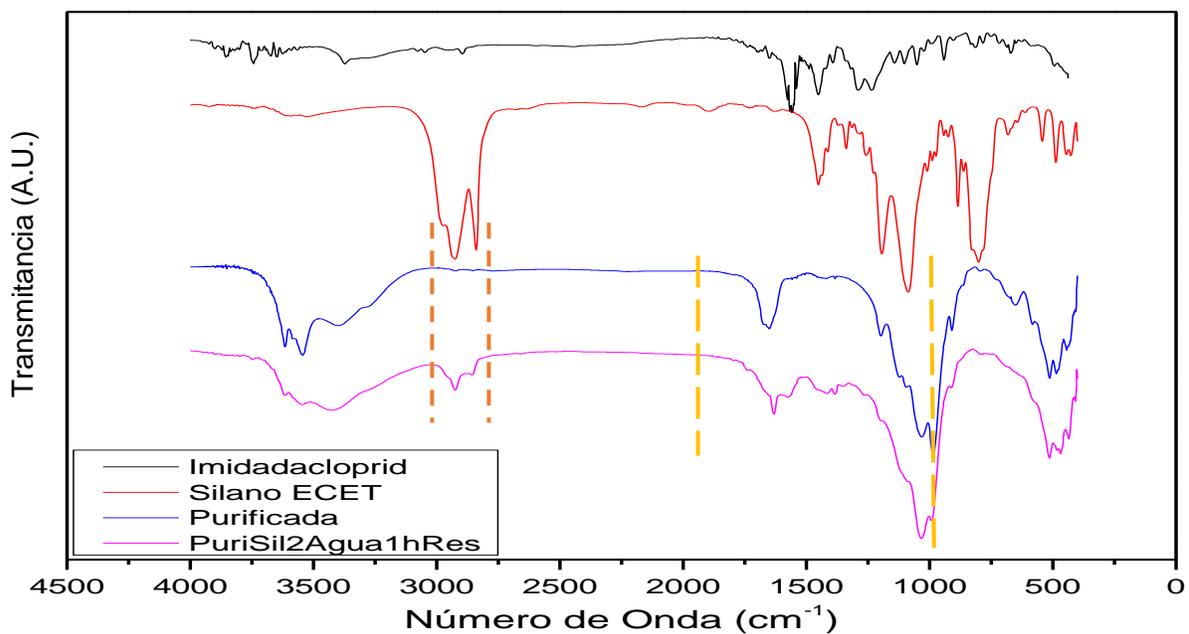
Las figuras 50 y 51 presentan los espectros FTIR de los residuos en el sobrenadante de las arcillas PuriSiLTol y PuriSi2Agua1h (sección 3.3.5.1) después del proceso de saturación con el pesticida imidacloprid Pestanal® de acuerdo a la sección 2.2.8.2. El estudio de los espectros para determinar los elementos presentes se dividió en dos regiones en donde se

localizan los elementos característicos del imidacloprid, el silano y la arcilla de paligorskita: 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$  y 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ , señaladas con líneas punteadas en color café y amarillo, respectivamente.

Ambas arcillas, en la región 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$ , presentan entre 2800 y 2900  $\text{cm}^{-1}$  bandas más intensas que en los espectros FTIR de la sección 3.3.4.2, estas bandas son atribuidas a los grupos metileno, presentes tanto en el silano como en el imidacloprid por lo que no puede ser un indicativo de la presencia del pesticida. En la zona de 1000-2000  $\text{cm}^{-1}$ , aunque aparecen bandas más intensas, las que coinciden con aquellas que pertenecen al pesticida imidacloprid no son lo suficientemente intensas como para establecer que son del pesticida.



**Figura 50.** Espectro FTIR de los residuos del sobrenadante de la arcilla silanizada con GPTMS (PuriSiLTol), después del proceso de saturación.



**Figura 51.** Espectro FTIR de los residuos del sobrenadante de la arcilla silanizada con ECET (PuriSil2Agua1h), después de la prueba de saturación.

En base al análisis EDX y FTIR se puede decir que existe un cierto nivel de reacción de absorción del imidacloprid, pero esta arcilla es tan fina que no puede precipitar al centrifugar y queda presente en el sobrenadante.

## Conclusiones

El análisis SEM de las arcillas demuestra que no existe daño considerable en la estructura fibrilar de las arcillas después de realizar los tratamientos de purificación, térmico y termo-ácido, aunque se observa aglomeramiento de las fibras de la arcilla en las zonas análisis, siendo más evidente en la arcilla lavada, lo que es un indicio de que los tratamientos posteriores llegan a separar las fibras, notándose más en las arcillas termo-ácidas.

Se evaluó la capacidad de interacción de los silanos con la arcilla en base a los resultados obtenidos en los espectros de FTIR. Para el silano GPTMS las reacciones con arcilla purificada que se llevaron en un medio acuoso por 1 y 24 h, y en el medio de tolueno utilizado fueron las que mostraron los mejores resultados. Para el silano ECET las reacciones con arcilla purificada que se llevaron en un medio acuoso-etanólico por 1 y 24 h, y un medio de tolueno fueron las que mostraron los mejores resultados. Las arcillas a las cuales se les realizó los tratamientos térmicos y termo-ácidos no mostraron una buena interacción con las moléculas del silano.

El EDX y XPS de las arcillas con tratamientos de purificación, térmico y termo-ácido demuestran la presencia de elementos característicos de la estructura química de la arcilla como son el Si, O, Al y Mg. Después del tratamiento termo-ácido se observan ciertos cambios; un aumento en el Si y O, mientras que el Al y Mg disminuyen, esto debido al ataque químico que destruye la capa octaédrica de la arcilla donde se encuentran estos cationes, dejando un remanente de sílice amorfa, lo cual se observa en los patrones de XRD donde muestra una disminución en la intensidad del pico a  $8.4^\circ$ .

Los FTIR de las arcillas obtenidas al finalizar el proceso de saturación no mostraron de manera clara las bandas características del imidacloprid, sin embargo, el XPS muestra la presencia de nitrógeno para las arcillas examinadas: Con el silano GPTMS (PuriSiLAgua1hImida) y PuriSiLTollmida, y con el silano ECET (PuriSil2Agua1hImida) y PuriSil2Tollmida. El nitrógeno está únicamente presente en el imidacloprid lo que demuestra su presencia en las arcillas, sin embargo, se presenta en una muy pequeña proporción por tal motivo no es detectable en la arcilla con el FTIR.

Los residuos en los sobrenadantes se analizaron por FTIR, mostrando que los espectros no coinciden plenamente con aquellos del imidacloprid. Sin embargo, el EDX muestra la presencia del nitrógeno y cloro elementos del imidacloprid, así como los elementos

característicos de la arcilla de paligorskita, por lo que se concluye que estos residuos están compuestos por la paligorskita y el imidacloprid, pero el pesticida está presente en una pequeña proporción como para ser detectado por FTIR.

Se utilizaron 4 arcillas silanizadas con ECET para evaluar la capacidad de absorber el imidacloprid comercial. Las curvas de absorción obtenidas muestran que no existe interacción de la arcilla de paligorskita silanizada con este pesticida comercial. Las bandas UV-Visible características del Imidacloprid mostraron un comportamiento atípico atribuible a los aditivos que contiene la solución comercial.

Se utilizaron 4 arcillas silanizadas con GPTMS y ECET (dos y dos) para evaluar la capacidad para absorber el imidacloprid grado reactivo. En general, las concentraciones del imidacloprid en la solución en contacto con las arcillas presentaron un comportamiento irregular; al finalizar los diferentes tiempos de saturación, se observó la presencia de una pequeña cantidad de sólidos no floculables en los sobrenadantes, que resultó ser arcilla que pudo reaccionar con el imidacloprid pero que no precipita. Aparentemente las arcillas tienen cierta capacidad de reacción que va disminuyendo al añadir una nueva dilución del pesticida como parte del proceso de saturación y con la presencia del residuo en el sobrenadante va disminuyendo.

Las dificultades que se tuvieron en la reacción de silanización y durante el proceso de absorción mostraron una poca presencia del pesticida Pestanal® en la superficie de la arcilla, por lo que es difícil asegurar que la hipótesis se cumplió satisfactoriamente.

## Recomendaciones Futuras

Como seguimiento a este proyecto de investigación se sugiere las siguientes actividades futuras:

1. Realizar un estudio más profundo de los cambios superficiales que le ocurren a la arcilla de paligorskita después de los procesos térmicos y termo-ácidos.
2. Efectuar cambios en la metodología propuesta en este proyecto para los tratamientos térmico y termo-ácidos, como puede ser evaluar la arcilla a temperaturas más elevadas sin dañar su estructura, modificar la concentración del ácido utilizado y los tiempos de contacto con la arcilla, y evaluar el comportamiento con otros ácidos como puede ser el ácido sulfúrico.
3. Realizar un análisis más detallado de las arcillas que no logran precipitar al efectuar los lavados posteriores a la reacción de silanización, principalmente al utilizar las arcillas termo-ácidas.
4. Reevaluar las reacciones de silanización, modificando las condiciones de las mismas, y monitorear de forma efectiva la presencia del silano en la superficie de la arcilla.
5. Realizar un análisis más detallado de las arcillas que no logran precipitar al efectuar el proceso de absorción del pesticida imidacloprid.

## Bibliografía

1. L. Barceló, M. López, "Contaminación y calidad del agua: el problema de los contaminantes emergentes", Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales CSIC (Barcelona), 2007.
2. J. Pacheco, A. Cabrera, "Efecto del uso de fertilizantes en la calidad del agua subterránea en el estado de Yucatán", Ingeniería Hidráulica en México, XI, 53-60, 1996.
3. E.D. Ongley, "Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO: Riego y Drenaje – 55)", Departamento de Desarrollo sostenible, Cap. 4, 1997.
4. P. Benítez, L. Miranda, "CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUPERFICIALES POR RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN VENEZUELA Y OTROS PAÍSES DE LATINOAMÉRICA", Rev. Int. Contam. Ambie., 29, 7-23, 2013.
5. A. Lorenzo, G. Giácoman, M. Ponce, H. Ghoveisi, "Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan", Cemosphere, 166, 292-299, 2017.
6. R. Gonzalez, E. Martinez, J. Pacheco, A. Cabrera, "Leaching and dilution of fertilizers in the Yucatan Karstic aquifer", Environ Earth Sci, 72, 2879-2886, 2014.
7. Á. Polanco, I. Riba, T. Del Valss, J. Araujo, B. Kumar, F. Álvarez, "Levels of persistent organic pollutants in breast milk of Maya women in Yucatan, Mexico", Environ Monit Assess, Vol. 189, 1-13, 2017.
8. J. Ramsden, "Technology Basics Part 1, What is Nanotechnology?", Applied Nanotechnology: The conversion of Research Results to Products, Chapter 1, 3-12, 2009.
9. P. Liu, "Polymer Modified Clay Minerals: A Review", Applied Clay Science, 38, 64-76, 2007.
10. H. Azejjel, C. Del Hoyo, K. Draoui, M.S. Rodríguez., M. J. Sánchez, "Natural and modified clays from Morocco as sorbents of ionizable herbicides in aqueous medium", Desalination, 249, 1151-1158, 249.
11. A. Ouali, L. Belaroui, A. Bengueddach, A. Lopez, A. Peña, "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-palygorskite nanoparticles, efficient adsorbates for pesticides removal", Applied Clay Science, 115, 67-75, 2015.
12. M.J. Sanchez, M.S. Rodriguez, M.S. Andrades, M. Sanchez, "Efficiency of different clay minerals modified with cationic surfactant in the adsorption of pesticides:

- Influence of clay type and pesticide hydrophobicity”, *Applied Clay Science*, 31, 216-228, 2006.
13. E. González, M. Socías, M. Ureña, A. Cantos, M. Villafranca, “Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites”, *Water Research*, 39, 1849-1857, 2005.
  14. J. Rendón, “Contaminación de cenotes con plaguicidas en la Península de Yucatán”, Instituto EPOMEX, Universidad Autónoma de Campeche, 2016.
  15. M. Socías, E. González, M. Saifi, M. Ureña, F. Céspedes, M. Fernández, “The potential removal of imidacloprid from water by heat-treated kerolites”, *Pest Management Science*, 59, 1162-1168, 2003.
  16. J. Chico, J. Velasco, “Modelado de la estructura del cráter de chicxulub a partir de la integración de datos gravimétricos y sísmica de reflexión”. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. 8-10, 2007.
  17. A. Polanco, J. Navarro, J. Solorio, G. Mena, J.A Marrufo, T. Del Valls, “Contamination by organochlorine pesticides in the aquifer of the Ring of Cenotes in Yucatán, México”, *Water and Environment Journal*, 29, 140-150, 2015.
  18. Secretaria de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente. El importante potencial espeleológico de Yucatán [Online] (Noviembre 1994). Disponible en: <http://www.seduma.yucatan.gob.mx/cenotes-grutas/espeleologia-yucatan.php>
  19. O. Escolero, L. Marin, B. Steinich, A. Pacheco, S. Cabrera, J. Alcocer, “Development of a Protection Strategy of Karst Limestone Aquifers: The Merida Yucatan, Mexico Case Study”, *Water Resources Management*, 16, 351-367, 2002.
  20. J. Durand, A. Vázquez, M. Sánchez, “Contaminación del agua subterránea en la península de Yucatán, México”, 41-50.
  21. H. Kars, L. Eijkel, “Soil in Criminal and Environmental Forensics”, *Proceedings of the Soil Forensics Special, 6<sup>th</sup> European Academy of Forensic Science Conference, The Hague*, Springer, 163-183, 2016.
  22. J. Johansen, P. Frosch, J. Lepoittevin, “Contact Dermatitis”, Fifth Edition, 927-937, 2011.
  23. J. Bonmatin, C. Giorio, V. Girolami, D. Goulson, D. Kreuzweiser, C. Krupke, M. Liess, M. Marzaro, E. Mitchell, D. Noome, N. Simon-Delso, A. Tapparo, “Environmental Fate and Exposure; Neonicotinoids and Fipronil”, *Environ Sci Pollut Res*, 35-67, 2015.

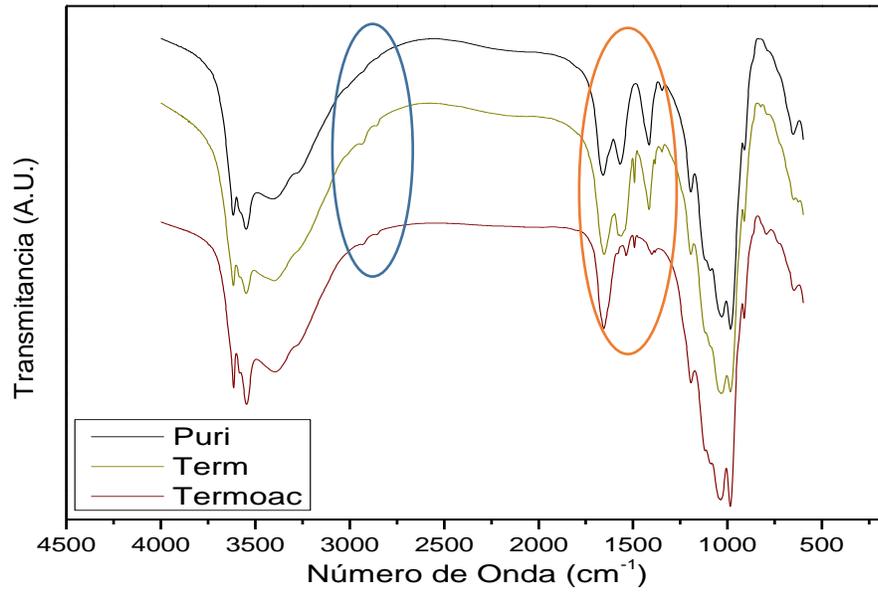
24. M. Alonso, "Microencapsulación de Biocidas". Tesis de Doctorado. Universidad del País Vasco. 12-25, 2011.
25. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification, 2009.
26. C. Godfrey, "AGROCHEMICALS FROM NATURAL PRODUCTS", Zeneca Agrochemicals Jealott's Hill Research Station Bracknell, Berkshire, England, Chapter 1, 1995.
27. N. Kovganko, Zh. Kashkan, "Advances in the Synthesis of Neonicotinoids", Russian Journal of Organic Chemistry, 40, 1709-1726, 2004.
28. R. Krieger, "Handbook of PESTICIDE TOXICOLOGY", Third Edition, Vol. 2, Chapter 95, 2010.
29. S. Koshlukova, N. Reed, T. Moore, C. Aldous, K. Pfeirfer, J. Gee, J. Schreider, G. Patterson, "IMIDACLOPRID RISK CHARACTERIZATION DOCUMENT DIETARY AND DRINKING WATER EXPOSURE", California Environmental Protection Agency, Department of Pesticide Regulation, 2006.
30. F. KrÄmer, N. Mencke, "Flea Biology and Control, The Biology of the Cat Flea Control and Prevention with Imidacloprid in Small Animal", 63-161, 2001.
31. J. Nuñez, "Fundamentos de Edafología", Cap. 2, Universidad Estatal a Distancia, San José de Costa Rica, 1981.
32. G. Sposito, N. Skipper, R. Sutton, S. Park, A. Soper, J. Greathouse, "Surface geochemistry of the clay minerals", Geology, Mineralogy and Human Welfare, 96, 3358-3364, 1999.
33. G. Soberanis, "Propiedades Reológicas en Fundido de Materiales Compuestos Termoplásticos Reforzados con Nanoarcilla de Paligorskita", Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2015.
34. L. Pablo, "LAS ARCILLAS. CLASIFICACIÓN, IDENTIFICACIÓN, USOS Y ESPECIFICACIONES INDUSTRIALES", Bol. Sol. Geol. Mexicana, 27, 49-92, 1964.
35. E. Urquiza, M. MasPOCH, "Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos", Centr Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), XII, 35-41, 2009.
36. J.L. Gordillo, "Obtención de Nanopartículas de Fuentes Regiones Para su Uso como Refuerzo de Materiales Compuestos Termoplásticos", Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2010.

37. W. Yan, Liu D., D. Tan, P. Yuan, M. Chen, "FTIR Spectroscopy Study of the Structure Changes of Palygorskite Under Heating", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 1052-1057, 2012.
38. M. Sánchez, M. Suárez, R. García, L. Alianelli, R. Felici, P. Martinetto, E. Dooryhée, C. Reyes-Valerio, B. Doyle, F. Borgatti, A. Giglia, N. Mahne, M. Pedio, S. Nannarone, "Mg K-Edges Xanes of Sepiolite and Palygorskite", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 238, 55-60, 2005.
39. N. Frini-Srasra, E. Srasra, "Effect of Heating on Palygorskite and Acid Treated Palygorskite Properties", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 44, 43-49, 2008.
40. L. Yi-xin, D. Wei-wei, W. Ting, T. Yong, "Superficial Performance and Pore Structure of Palygorskite Treated by Hydrochloric Acid", *Journal CSUV*, 13, 451-455, 2006.
41. E. Tuesta, M. Vivas, R. Sun, A. Gutarra, "Modificación Química de Arcillas y su Aplicación en la Retención de Colorantes", *Rev. Soc. Quím.*, 71, 26-36, 2005.
42. H. Yan, X. Chen, T. Wu, Y. Feng, C. Wang, J. Li, Q. Li, "Mechanochemical modification of Kaolin surfaces for immobilization and delivery of pesticides in alginate-chitosan composite beads", *Polym. Bull.*, 71, 2923-2944, 2014.
43. E. Galan, "PROPERTIES AND APPLICATIONS OF PALYGORSKITE-SEPIOLITE CLAYS", *Clay Minerals*, 31, 443-453, 1996.
44. H. Murray, "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview", *Applied Clay Science*, 17, 207-221, 2000.
45. G. Tesoro, Y. Wu, "Silane coupling agents: the role of the organofunctional group", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 5, 771-784, 1991.
46. B. Arkles, "Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries", Gelest Inc., 2006.
47. M. Abouzadeh, S. Mirabedini, M. Atai, "Effect of silane-based treatment on the adhesion strength of acrylic lacquers on the PP surfaces", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 27, 519-526, 2007.
48. I. Movre, L. Bistričić, V. Volovšek, V. Dananić, K. Furić, "DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane", *Spectrochimica Acta Part A*, 72, 833-840, 2009.
49. Z. Ding, S. Ding, Y. Shen, "Preparation and Characterization of SiCOH Film Using a New Precursor Trimethoxy [2-(oxabicyclo [4.1.0] hept-3yl) ethyl] Silicane", *Advanced Materials Research*, 704, 179-184, 2013.

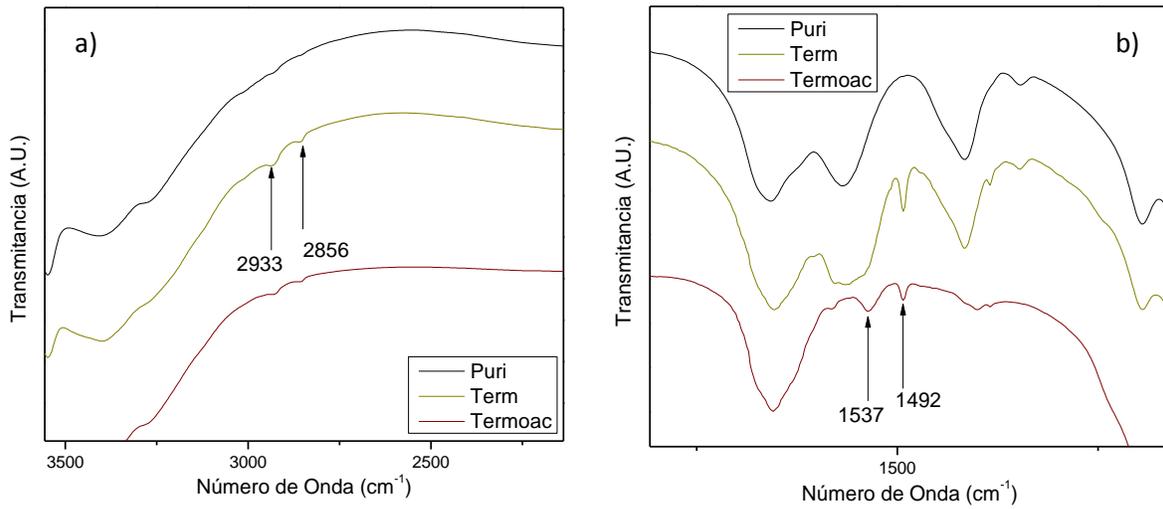
50. Y. Chang, X. Lv, F. Zha, Y. Wang, Z., Lei, "Sorption of *p*-nitrophenol by anion-cation modified palygorskite", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 826-831, 2009.
51. A. Saha, A. Sahbeer, "Removal of Mixed Pesticides from Aqueous Solutions using Organoclays: Evaluation of Equilibrium and Kinetic Model", *Bull Environ Contam Toxicol*, 91, 111-116, 2013.
52. P. Ma, J. Kim, B. Tang, "Functionalization of Carbon Nanotubes Using a Silane Coupling Agent", *Carbon*, 44, 3232-3238, 2006.
53. M. Samper, R. Petrucci, L. Sánchez, R. Balart, J. Kenny, "Effect of Silane Coupling Agents on Basalt Fiber-Epoxidized Vegetable Oil Composite Materials Analyzed by the Single Fiber Fragmentation Technique", *Polymer Composites*, 1205-1212, 2015.
54. D. Melo, J. Ruiz, M. Melo, E. Sobrinho, A. Martinelli, "Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts", *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 352-355, 2002.
55. S. Jianshe, Y. Xujie, H. Qiaofeng, W. Xin, L. Lude, "Polyurethane Grafted Attapulgite as Novel Fillers for Nylon 6 Nanocomposites", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 26, 615-619, 2011.
56. D.E. Cisneros, "Estudio de la dispersión de palygorskita en matrices poliméricas de Poliamida 6 y Polipropileno mediante mezclado en fundido", *Tesis de Doctorado*, Centro de Investigación Científica de Yucatán, 2017.
57. L. Wang, J. Sheng, "Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nanocomposites", *polymer*, 46, 6243-6249, 2005.
58. W. Yan, D. Liu, D. Tan, P. Yuan, M. Chen, "FTIR spectroscopy study of the structure changes of Palygorskite under heating", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 1052-1057, 2012.
59. K. Magalhães, M. Ferreira, M. Chaves, M. Rodrigues, M. Cordeiro, J. Antevelli, E. Da Silva, "Effects of Acid Treatment on the Clay Palygorskite: XRD, Surface Area, Morphological and Chemical Composition", *Materials Research*, 17, 3-8, 2014.
60. M. Vicente, M. Suarez, M. Bañares, J. Lopez, "Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates", *Spectrochimica Acta Part A*, 52, 1685-1694, 1996.
61. M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of Surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, 87, 1051-1069, 2015.

62. J. Wang, D., chen, "Mechanical Properties of Natural Rubber Nanocomposites Filled with Thermally Treated Attapulgite", *Journal of Nanomaterials*, 1-11, 2013.
63. N. Frini, E. Srasra, "Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions", *Desalination*, 250, 26-34, 2010.
64. N. Frini, E. Srasra, "Effect of Heating on Palygorskite and Acid Treated Palygorskite Properties", *Electrical Processes In Engineering and Chemistry*, 44, 43-49, 2008.
65. I. Šapić, L. Bistričić, V. Volovšek, V. Dananić, K. Furić, "DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypyltrimethoxysilane", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, 833-840, 2009.
66. A. Ngo, M. Ezoulin, J. Murowchick, A. Gounev, B. Youn, "Sodium Acetate Coated Tenofovir-Loaded Chitosan Nanoparticles for Improved Physico-Chemical Properties", *Pharm Res.*, 33, 367-383, 2016.
67. V. Guzsvány, Z. Papp, S. Lazić, F. Gaál, L. Bjelica, B. Abramović, "A Rapid Spectrophotometric Determination of Imidacloprid in Selected Commercial Formulations in the Presence of 6-Chloronicotinic Acid" *Journal of the Serbian Chemical Society* 74, 1455-1465, 2009.
68. S. Phugare, D. Kalyani, Y. Gaikwad, J. Jadhav, "Microbial degradation of imidacloprid and toxicological analysis of its biodegradation metabolites in silkworm (*Bombyx mori*)", *Chemical Engineering Journal*, 230, 27-35, 2013.
69. M. Viciano, E. Pradas, M. Saifi, M.D. Amate, F. Céspedes, M. Pérez, "The potential removal of imidacloprid from water by heat-treated kerolites", *Pest. Manag Sci*, 59, 1162-1168, 2003.

## ANEXO A

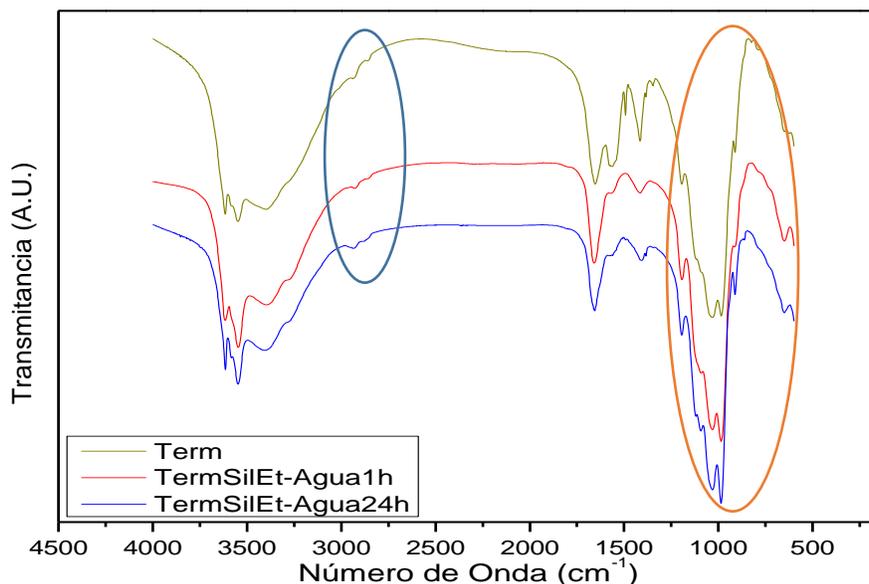


**Figura A1.** Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termac).

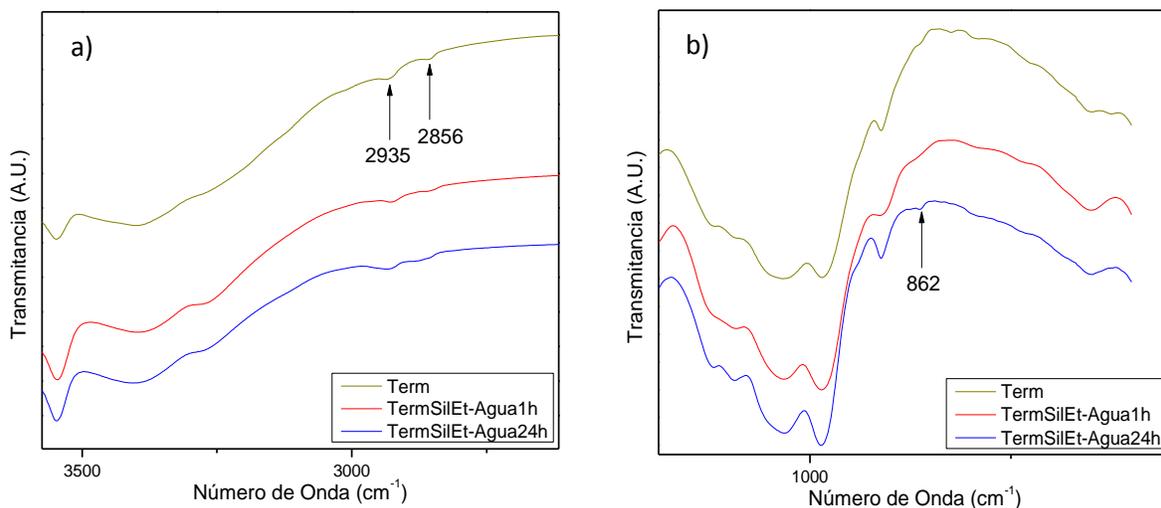


**Figura A2.** Ampliación de Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Purificada (Puri), Térmica (Term) y Termo-ácida (Termac). a) círculo azul, b) círculo café.

## Arcilla Térmica

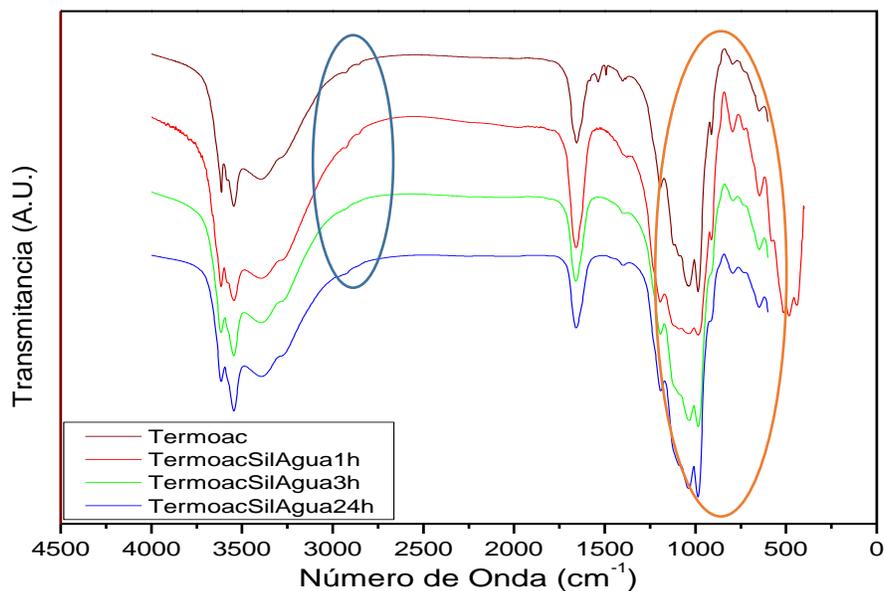


**Figura A3.** Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Térmica (Term) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano GPTMS por 1h (TermSilEt-Agua1h) y 24 h (TermSilEt-Agua24h).

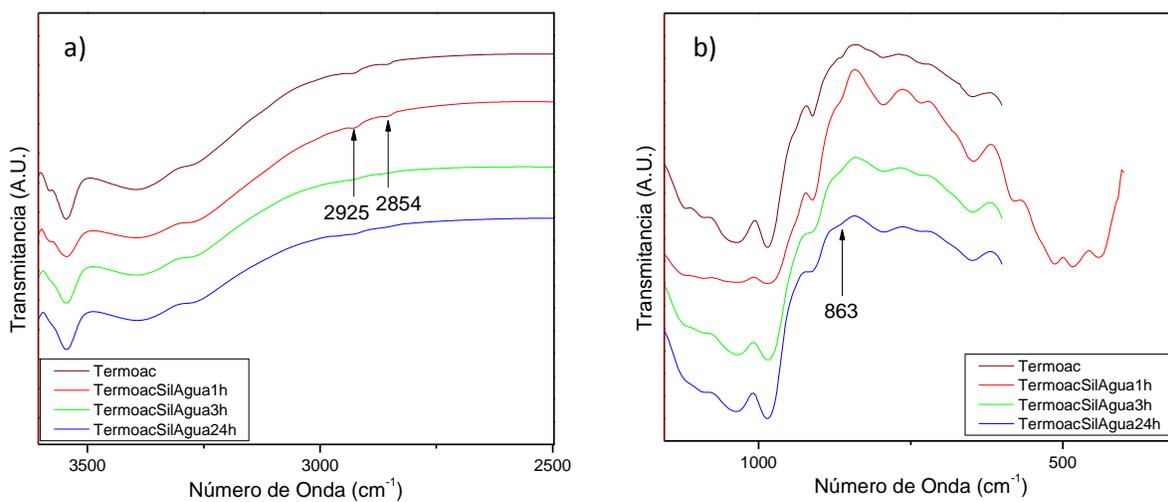


**Figura A4.** Ampliación de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Térmica (Term) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano GPTMS por 1h (TermSilEt-Agua1h) y 24 h (TermSilEt-Agua24h). a) círculo azul, b) círculo café.

## Arcilla Termo-ácida



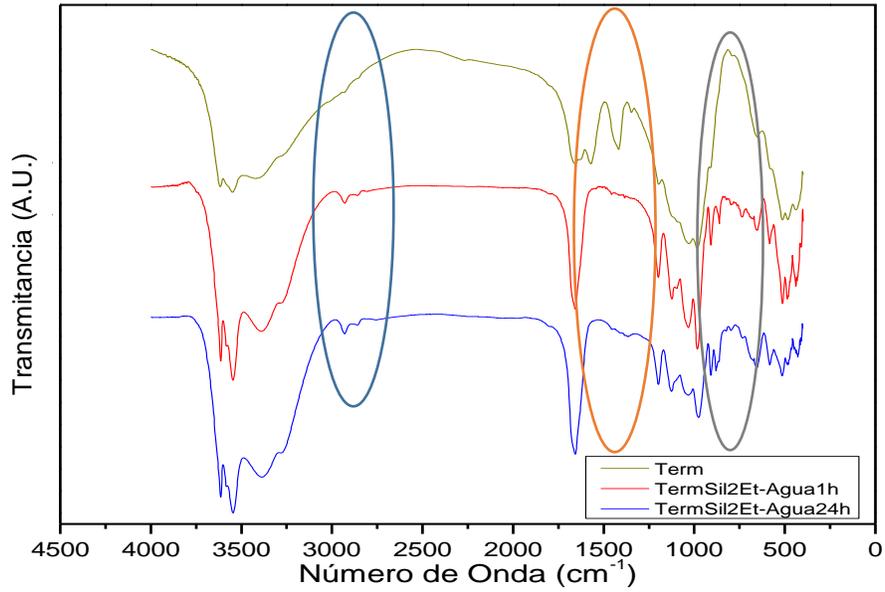
**Figura A5.** Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Termo-ácida (Termoac) y Silanizada en un medio acuoso con el Silano GPTMS por 1h (TermoacSilAgua1h), 3h (TermoacSilAgua3h) y 24 h (TermoacSilAgua24h).



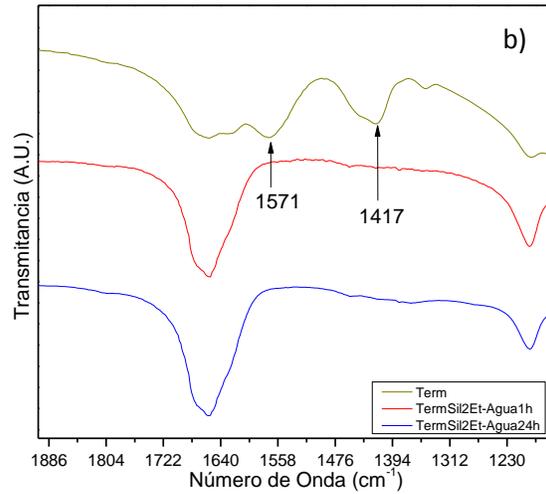
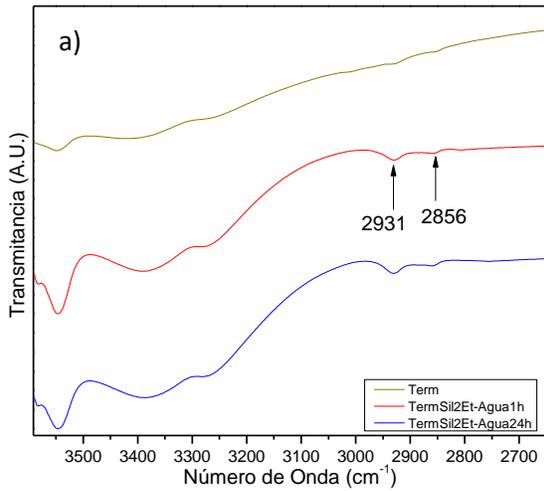
**Figura A6.** Ampliación de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Termo-ácida (Termoac) y Silanizada en un medio acuoso con el Silano GPTMS por 1h (TermoacSilAgua1h), 3h (TermoacSilAgua3h) y 24 h (TermoacSilAgua24h). a) círculo azul, b) círculo café

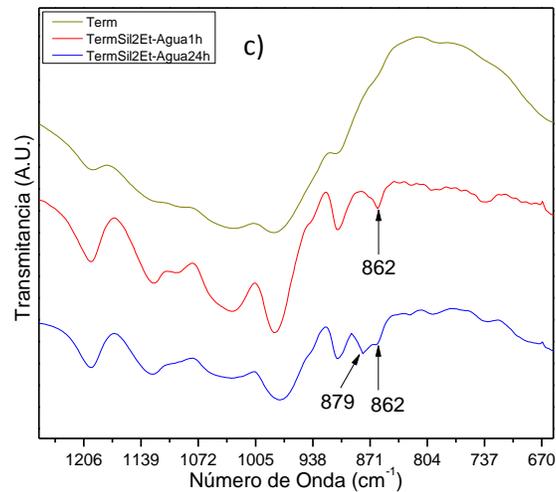
## ANEXO B

### Arcilla Térmica



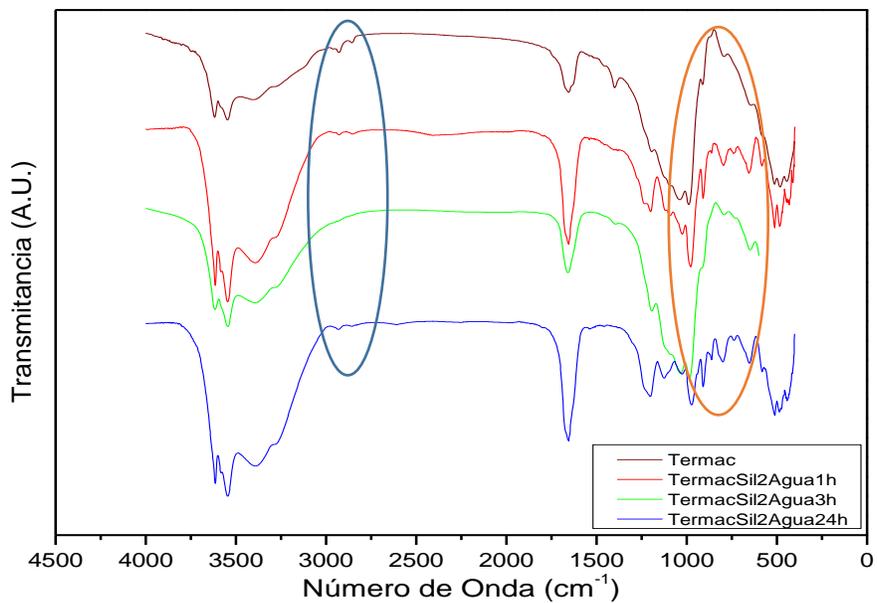
**Figura B1.** Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Térmica (Term) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano ECET por 1h (TermSil2Et-Agua1h) y 24 h (TermSil2Et-Agua24h).



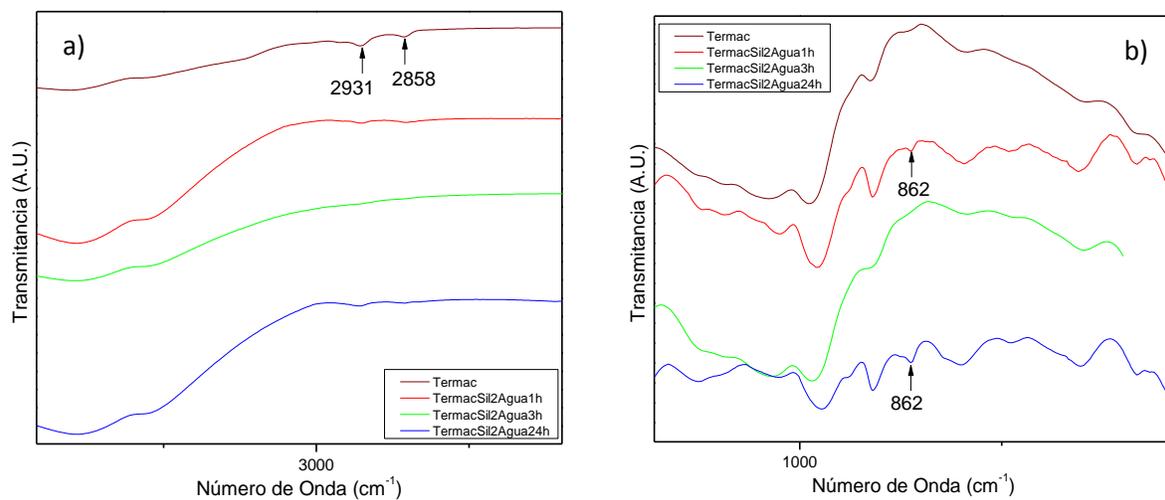


**Figura B2.** Ampliación de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Térmica (Term) y Silanizada en un medio etanólico con el Silano ECET por 1h (TermSil2Et-Agua1h) y 24 h (TermSil2Et-Agua24h). a) círculo azul, b) círculo café, c) círculo gris

### Arcilla Termo-ácida



**Figura B3.** Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Termo-ácida (Termac) y Silanizada en un medio acuoso con el Silano ECET por 1h (TermacSil2Agua1h), 3h (TermacSil2Agua3h) y 24 h (TermacSil2Agua24h).



**Figura B4.** Ampliación de los Espectros FTIR de la Arcilla de Paligorskita Termo-ácida (Termac) y Silanizada en un medio acuoso con el Silano ECET por 1h (TermacSil2Agua1h), 3h (TermacSil2Agua3h) y 24 h (TermacSil2Agua24h). a) círculo azul, b) círculo café