

AA2017

## III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Santa Fe, Argentina. 31 de Julio al 3 de Agosto de 2017

**Síntesis y caracterización de nanocompuestos montmorillonita-carbones hidrotérmicos y su aplicación en la sorción de pesticidas.**

M.E. Zelaya Soulé<sup>a</sup>, M.A Fernández<sup>a</sup>, M.L. Montes<sup>b</sup>, F. Suárez-García<sup>c</sup>, R.M. Torres Sánchez<sup>a</sup> y J.M. D. Tascón<sup>c</sup>

*a* CETMIC, CIC-CONICET CCT-La Plata, M.B. Gonnet, Argentina.

*b* IFLP, CONICET CCT-La Plata, UNLP, La Plata, Argentina.

*c* INCAR-CSIC, Oviedo, España.

*emizelayasoule@cetmic.unlp.edu.ar*

**Resumen**

El carbón activado ha sido ampliamente utilizado para remover contaminantes debido a su elevada porosidad, carga eléctrica superficial y presencia de grupos funcionales específicos<sup>1</sup>. Sin embargo, su coste de producción es relativamente elevado, y su síntesis involucra un proceso complejo. Los carbones hidrotérmicos (HTC), obtenidos a partir de biomasa, implican una síntesis más sencilla y bajas temperaturas<sup>2</sup>, postulándose así como materiales alternativos al carbón activado.

La montmorillonita (M) es una arcilla de bajo coste, gran capacidad de intercambio catiónico y superficie, lo que le otorga buenas características como soporte de los HTC y/o adsorbente<sup>3</sup>.

El objetivo de este trabajo es estudiar la síntesis de diferentes nanocompuestos de HTC soportados sobre M, para su posterior uso en adsorción de pesticidas, en particular tiabendazol (TBZ) y clorpirifós (CPF), ambos muy utilizados en Argentina para la protección de frutas.

Para la obtención de los nanocompuestos se utilizaron suspensiones de M con distintas concentraciones de hidratos de carbono como precursores de HTC (dextrosa (D), sacarosa (S), celulosa (C), almidón soluble (AS) o almidón de maíz (AM)). Las suspensiones se trataron en autoclave a 180 o 210 °C durante 16 o 24 h, dependiendo de la muestra. También se realizaron síntesis en presencia de distintas concentraciones de ácido fosfórico (0,16 (ac1) y 0,33 (ac2) %V/V) como agente activante y se sintetizaron HTC sin M a 210 °C durante 24 h. Los nanocompuestos obtenidos se caracterizaron mediante adsorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con reflectancia difusa y potencial zeta. Finalmente se realizaron estudios de sorción de TBZ y CPF sobre algunos de los materiales sintetizados. En la mayoría de los casos analizados, se obtuvieron porcentajes de sorción de alrededor del 99% para ambos pesticidas, aunque en el caso de CPF las muestras presentaron más variación que para TBZ.

**Palabras claves:** carbones hidrotérmicos- montmorillonita- pesticidas

**Introducción**

La contaminación de suelos agrícolas por derrames de contaminantes y el uso excesivo de agroquímicos es una preocupación social, no sólo por presentar un riesgo para los seres humanos, sino también por la necesidad de reutilización de los suelos para aumentar la producción agrícola y para la expansión urbana. De allí la necesidad de contar con técnicas innovadoras de remediación de suelos que sean de bajo costo, fácil aplicación y con aceptación en la comunidad.

Entre los pesticidas más ampliamente utilizados en Argentina se encuentra el insecticida Clorpirifós (CPF), y el fungicida Tiabendazol (TBZ). El consumo de ambos en el cultivo de frutas se pone de manifiesto en la importante producción de cítricos de las regiones Noreste y Noroeste, que posiciona a la Argentina como octavo productor en el mundo, mientras la producción de frutas de pepita de la región patagónica norte (Alto Valle del Rio Negro) representa el 80 % de la producción frutícola en Argentina<sup>5</sup>.

Una de las metodologías utilizadas para la descontaminación de suelos es la adsorción por carbón activado (CA)<sup>6</sup>, con las siguientes ventajas: reducción de la biodisponibilidad de los contaminantes orgánicos, efectiva aplicación in situ, respetuosa del ambiente y más efectiva que el uso de tensioactivos, otros productos químicos o fitorremediación. Como desventaja hay que considerar: el costo y estabilidad del CA, el riesgo de disminución de disponibilidad de nutrientes para los organismos del suelo y la dificultad para tratar áreas extendidas de contaminación. Esto último ha llevado a la búsqueda de materiales alternativos al CA. La adsorción de pesticidas en arcillas, en particular M, ha sido ampliamente estudiada<sup>5</sup>, por lo que la adsorción de materiales alternativos al CA en su superficie, se plantea como un sistema utilizable en remediación de suelos contaminados, con bajo costo, distribución homogénea del adsorbente, invasión mínima del sitio y minimización de exposiciones a contaminaciones futuras.

El proceso de carbonización hidrotermal (HTC) ha demostrado ser eficaz para sintetizar nanocompuestos de arcilla-carbono, ampliando las ventajas del uso de M por la incorporación de precursores de carbono (hidratos de carbono) que proporcionan grupos que contienen oxígeno en la superficie del nanocompuesto obtenido<sup>3</sup>.

El objetivo de este trabajo es la obtención, caracterización y aplicación de nanocompuestos M-carbono, que presenten bajo costo de preparación, características inocuas y efectiva capacidad de retención de pesticidas, limitándolo a CPF y TBZ, debido a la importante aplicación de los mismos en las regiones argentinas más comprometidas en la producción frutícola (cítricos y frutas de carozo). En este sentido, se estudió la capacidad de retención de los pesticidas en algunos de los materiales sintetizados, con el objetivo de aplicarlos posteriormente en la remediación de suelos.

## **Materiales y métodos**

### **Síntesis de materiales**

Se partió de una suspensión acuosa de 10 mg/mL de M sonicada durante 3 h. Se le agregaron concentraciones de 5, 10 o 25 mg/mL de distintos hidratos de carbono (dextrosa (D), sacarosa (S), celulosa (C), almidón soluble (AS) o almidón de maíz (AM)). Las suspensiones se trataron en autoclave a 180 o 210 °C durante 16 o 24 h dependiendo de la muestra. También se realizaron síntesis en presencia de distintas concentraciones de ácido fosfórico (0,16 (ac1) y 0,33 (ac2) % V/V) como agente activante, y se sintetizaron HTC sin M a 210 °C durante 24 h. Los materiales obtenidos fueron nombrados utilizando la siguiente nomenclatura: M para síntesis en presencia de montmorillonita, seguido del hidrato de carbono incorporado con la concentración del mismo, con ac1 o ac2 en el caso de presencia de las distintas concentraciones de ácido fosfórico y finalmente la temperatura y el tiempo del

proceso. Por ejemplo la muestra MD10ac1-210-24, se sintetizó en presencia de M con dextrosa a una concentración de 10 mg/mL en presencia de ácido a una concentración de 0,16% a una temperatura de 210 °C por un periodo de 24 h.

### Caracterización de materiales

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante adsorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarrojo con reflectancia difusa (FTIR) y potencial zeta (PZ). La adsorción de N<sub>2</sub> se realizó utilizando un equipo ASAP2420 Micromeritics, con una temperatura de desgasificación de 130 °C durante 18 horas. Un equipo Philips 3020 fue usado para obtener los patrones de difracción de rayos X (reflexión d001), en el rango 3° ≤ 2θ ≤ 70°. Las condiciones de operación fueron de 40 KV y 35 mA, radiación Cu Kα, un paso de 0.02° y 2 segundos/paso. El equipo de FTIR utilizado fue un espectrómetro Nicolet 8700. Las medidas de PZ realizadas para obtener las cargas superficiales de las partículas, fueron hechas con un analizador de Potencial Zeta 90 Plus/Bi-MAS Multi Angle Particle Sizing (Brookhaven Instruments Corporation) a una fuerza iónica constante de 10<sup>-3</sup> M KCl

### Sorción de TBZ y CPF

Se realizaron estudios de sorción de TBZ y CPF en algunos de los materiales obtenidos (M, M-210-24, Mac1-210-24, MD5 -180-16, MD10 -180-16, MD10ac2-210-16, MD25ac2-210-16, MD25ac2-210-24, MAM10ac1-210-24, MS10 -180-16, MS25 -180-16). Los ensayos fueron realizados en condiciones batch (V=25 mL, pH=6,0, Ci=25 ppm, fuerza iónica KNO<sub>3</sub> [10<sup>-3</sup> M], tiempo de contacto de 24 h, relación sólido/líquido de 8 g/L). Las concentraciones remanentes de tiabendazol y clorpirifósén solución fueron determinadas mediante HPLC.

## Resultados y discusión

### Caracterización de materiales

Los gráficos 1 a 4 muestran el área superficial de materiales sintetizados en este trabajo en función las condiciones de preparación. Para el caso de M (gráfico 1) se puede apreciar un aumento en el área para 200 °C y 24 h. El área aumenta aún más al tratar a la muestra con ácido fosfórico, llegando a un valor de 127,5 m<sup>2</sup>/g (gráfico 1).

Para el caso de los materiales con D (gráfico 2), el área aumenta considerablemente al utilizar ácido en la síntesis, pasando de valores menores de 2 m<sup>2</sup>/g en las muestras sin ácido, a valores superiores a 85 m<sup>2</sup>/g. Además, para las muestras sintetizadas en presencia de ácido se observa que al aumentar la concentración de D también aumentó el área superficial del material

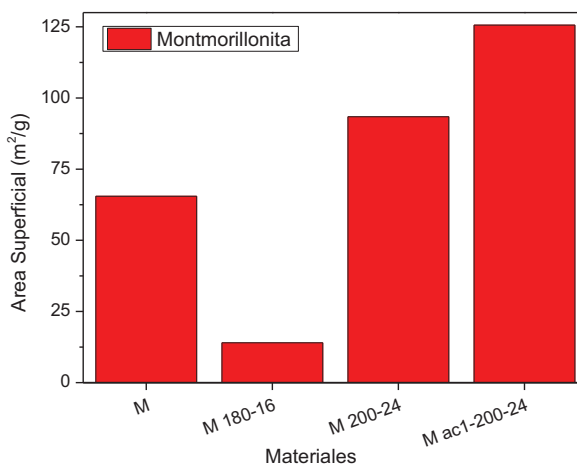


Gráfico 1: Superficie de M y M sometida a distintos tratamientos

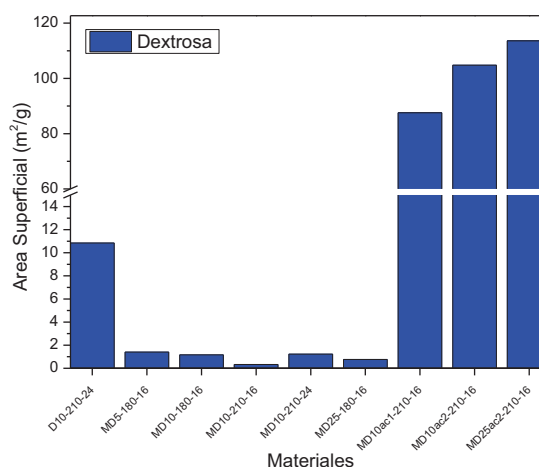


Gráfico 2: Superficie de D y MD sometida a distintos tratamientos

obtenido. El carbón sin M presentó un área de 10,9 m<sup>2</sup>/g, superior a las áreas de los compuestos con M en los que no se usó ácido en la síntesis.

De los materiales sintetizados con sacarosa como fuente de carbono (gráfico 3a), el de 25 mg/mL de sacarosa, 180 °C y 16 h mostró un área de 9,18 m<sup>2</sup>/g, mientras que los demás presentaron superficies bajas (< 2 m<sup>2</sup>/g).

Los materiales preparados a partir de AS presentaron áreas bajas. En el caso del carbón sin M, se alcanzaron los 10,15 m<sup>2</sup>/g (gráfico 3b).

En el gráfico 4a se observa que el carbón sin M presentó una superficie mayor (25,63 m<sup>2</sup>/g) que la misma muestra con M (2,9 m<sup>2</sup>/g) y que a medida que aumentó la concentración de ácido utilizada, la superficie de los materiales sintetizados con M y C también lo hizo, llegándose a un valor de 64,57 m<sup>2</sup>/g para MC10Ac1-180-16.

Las muestras preparadas con AM presentaron en general mayores áreas que las análogas sintetizadas con otros hidratos de carbono (gráfico 4b). Nuevamente, al utilizar ácido el valor aumentó, en este caso a 40,16 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, el efecto es menos importante que para el caso de los materiales sintetizados partiendo de D.

Con respecto a los resultados de DRX (gráfico 5), se observa que el pico de reflexión correspondiente al plano 001, característico de la M (12,6 Å), desapareció al utilizar 0,33% de ácido fosfórico en la síntesis. En cambio, siguió presente al utilizar una concentración del 0,16%. Esto indicaría que el ácido al 0,33% rompe la estructura de la M, mientras que la menor concentración no alcanza para dañar la estructura, aunque sí para activar el material, como se verifica por el aumento de superficie.

En los materiales con carbón se observó un aumento del espaciado interlamilar de M, indicando una expansión de la intercapa de M, directamente relacionado con la concentración de hidrato de carbono. Por lo tanto, el carbón estaría ubicándose, al menos en parte, en la intercapa de M. Para las muestras sintetizadas con D se observa un aumento del d001 también con el tiempo de tratamiento, mientras que aquellas con C presentan un comportamiento inverso. La variación de la temperatura, no genera cambios significativos en el d001 de las muestras de M y D, mientras que para las sintetizadas con C se observa un aumento en el d001 al utilizar 210 °C.

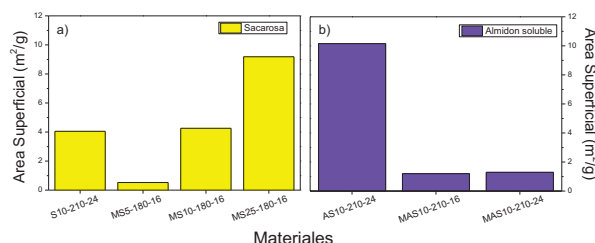


Gráfico 3: Superficies de a) S y MS y b) AS y MAS, sometidas a distintos tratamientos

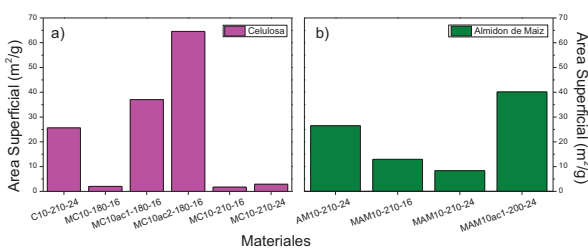


Gráfico 4: Superficie de a) C y MC, y b) AM y MAM; sometidas a distintos tratamientos.

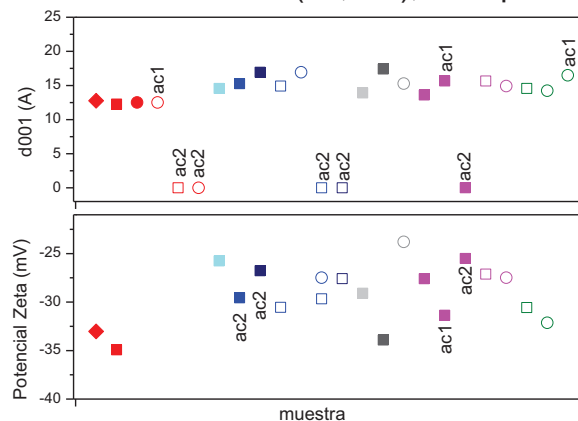


Gráfico 5: Resultados DRX y PZ. Referencias: rojo M, gris S, azul D, verde AM, rosa C, las tonalidades claras, medias y oscuras indican concentraciones de 5, 10 y 25 mg/mL, respectivamente. El rombo representa a M. Símbolo cuadrado t=16 h, redondo t=24 h, cerrado T=180 °C, abierto T=210 °C. Todas las muestras se sintetizaron con M.

Los resultados de PZ (gráfico 5) indican que todas las muestras presentan una carga superficial entre -23,5 y -35 mV, probablemente por distinta cantidad de adsorciones de HTC en la superficie externa de la M.

En el gráfico 6 se muestran a modo de ejemplo los espectros infrarrojos de las muestras M-180-15, MAS10-210-24, y AS10-210-24. Resultados análogos a los observados para MAS10-210-24 y AS-210-24 se obtuvieron para todas las muestras con M y carbón, y carbón solo, respectivamente. Los picos marcados, correspondientes a 2970; 2929; 2334 y 1713  $\text{cm}^{-1}$ , presentes en las muestras con AS, pero no en M-180-15, se asignaron a grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , carbonilo y a ácidos carboxílicos<sup>7-8-9</sup>.

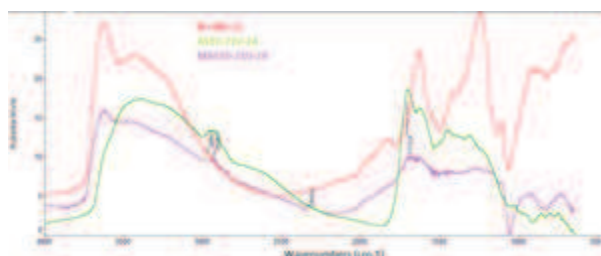


Gráfico 6: Espectros infrarrojos de M-180-15 (rojo), AS10-210-24 verde) y MAS10-210-24 (violeta)

### Resultados preliminares de sorción de TBZ y CPF

El gráfico 7 muestra los porcentajes de sorción de TBZ (a) y CPF (b) para los materiales seleccionados. Los porcentajes de sorción de TBZ fueron altos, con valores cercanos al 98 % en todos los casos excepto para MD25ac2-210-24, que fue 84%. Por su parte, la sorción de CPF mostró variaciones más importantes, obteniéndose un porcentaje de sorción entre 80 y 99% para las muestras de M y M con hidratos de carbono y con tratamiento ácido, y valores menores al 40% para las muestras MD5-180-16, MS10-180-16 y MS25-180-16. Estos resultados podrían deberse a diferentes interacciones entre el material y la estructura del TBZ y CPF.

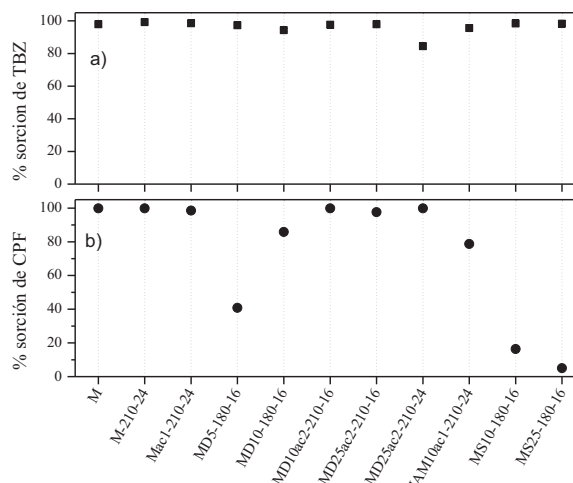


Gráfico 7: sorción de TBZ (a) y CPF (b) para las muestras indicadas

## Conclusiones

Se sintetizaron distintos materiales, modificando el hidrato de carbono utilizado, su concentración, temperatura y tiempo de síntesis, presencia o no de M como soporte, y utilización y concentración de ácido fosfórico. En todos los casos, la superficie de los mismos aumentó al utilizar ácido, y en ausencia de M en la síntesis. Por otro lado, las áreas obtenidas para la M natural y sometida a los distintos tratamientos supera en la mayoría de los casos a las de los híbridos M-carbón.

Por DRX se observó que el carbón obtenido se inserta en la intercapa de M y los resultados de PZ indican que también se asocia con su superficie externa. Además, por FT-IR se verificó la presencia de  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , grupos carbonilo y ácidos carboxílicos en la superficie de las muestras.

Algunos de los materiales obtenidos fueron empleados para la sorción de TBZ y CPF, ambos ampliamente utilizados en Argentina. Se obtuvieron porcentajes de sorción altos de TBZ para todas las muestras y también de CPF para las muestras de M, M con hidratos de carbono y con tratamiento ácido, pero es necesario continuar con estos estudios para optimizar el proceso de remoción, y explicar las diferencias en el comportamiento de los adsorbentes evaluados.

Debido al alto porcentaje de remoción alcanzado, sería interesante en un paso posterior ensayar adsorciones en matrices de suelos con enmienda de carbón.

## Agradecimientos

Al Programa CSIC de Cooperación Científica para el Desarrollo i-COOP Suelos y Legumbres, proyecto 2016SU006, por el financiamiento brindado.

## Referencias

1. Liu S., Sun J., Huang Z., Journal of Hazardous Materials. 173 (2010) 377–383.
2. Hu B., Wang K., Wu L., Yu S.-H., Antonietti M., Titirici. M.M. Advanced Materials. 22 (2010) 813–828.
3. Li T., Shen J., Huang S., Li N., Ye M. Appl. Clay Sci. 93-94 (2014) 48–55.
4. Zhang R., Chen C., Li J., Wang X. Appl. Surf. Sci. 349 (2015) 129–137.
5. Lombardi B., Baschini M., Torres Sánchez R.M. Appl. Clay Sci. 24 (2003) 43–50.
6. Hilber T.D., Bucheli. Global NEST Journal 12 (2010) 305-317.
7. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic group frequencies. Tables and Charts, 3<sup>rd</sup> edition*, 2004.
8. Wu X., Liu C., Qi H., Zhang X., Dai J., Zhang Q., Zhang L., Wu Y., Peng X. Appl. Clay Sci. 119 (2016) 284–293.
9. Wu L.M., Tong D.S., Li C.S., Ji S.F., Lin C.X., Yang H.M., Zhong Z. K., Xu C. Y., Yu W. H., Zhou C.H. Appl. Clay Sci. 119 (2016) 116–125.