

*Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones*  
Editores: M. Suárez, M. A. Vicente, V. Rives y M. J. Sánchez  
Salamanca, 2006

## **Uso potencial de arcillas modificadas con metales para la obtención de formulaciones de liberación lenta de herbicidas.**

Trinidad Sánchez-Verdejo<sup>1</sup>, Tomás Undabeytia<sup>1</sup>, Esmeralda Morillo<sup>1</sup>, Celia Maqueda<sup>1</sup>, Blanca Casal<sup>2</sup>, Faiza Annabi-Bergaya<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). Reina Mercedes 10. Apdo 1052. 41080 Sevilla.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Avda Cantoblanco S/N. 28049 Madrid.

<sup>3</sup> Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CNRS). 1B Rue de la Férollerie. 45071 Orleans Cedex 2. Francia.

### **Abstract**

A slow release system of the herbicide imazapyr was designed by adsorption on pillared clays. Pillared clays based on aluminum and mixed aluminum-copper solutions were synthesized. The aim was to check whether the introduction into the pillars of a metal complexing the herbicide molecules enhanced the sorption and release properties of the clay for the herbicide. A commercial aluminum pillared clay was also examined as a potential sorbent. The chemical analysis data as well as those of X-ray diffraction show that copper from pillaring solutions was partially introduced, and the basal spacing were increased about 9 Å in good agreement with the size of the Keggin ion. The textural properties indicate a reduction in the micro- and mesoporosity of the pillared clays after pillaring with copper solutions. The largest the copper content in the mixed Al-Cu pillared clays the largest the decrease in the surface area. However, imazapyr adsorption increased up to three-fold compared to the commercial pillared clay, and desorption percentages from the Cu-Al pillared clays were three-fold lower than the commercial one, whose desorption was completely reversible. These preliminary results show the potential use of Cu-Al pillared clays for the development of slow release formulations of the herbicide imzapyr, unlike those whose pillars are only made of aluminum.

### **Resumen**

En el presente trabajo se ha intentado desarrollar un sistema de liberación lenta del herbicida imazayr mediante su adsorción en arcillas pilareadas. Se han sintetizado arcillas pilareadas con aluminio y con soluciones mixtas Cu-Al, a fin de comprobar si la formación de pilares mixtos de aluminio con un metal complejante del herbicida mejoraba las propiedades de adsorción y liberación del mismo. También se ha estudiado el empleo potencial de una arcilla pilareada comercial formada con pilares exclusivos de aluminio. Los resultados de análisis químico así como de difracción de rayos X muestran que parte del cobre de las soluciones pilareantes se ha introducido en las arcillas finales, cuyos espaciados basales presentan un incremento de aproximadamente 9 Å, que se corresponde con el tamaño del ión Keggin. Las propiedades texturales indican una disminución tanto de la microporosidad como de la mesoporosidad en las arcillas tras su pilarización con soluciones de Cu-Al, que es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de Cu. A pesar de la reducción en la superficie de estas arcillas sintetizadas con Cu, la adsorción de imazapyr incrementaba hasta 3 veces con respecto a la arcilla pilareada comercial. A su vez los porcentajes de desorción en la arcillas pilareadas con Cu-Al eran hasta tres veces inferiores a los correspondientes a la arcilla pilareada comercial, cuya desorción era prácticamente reversible. Estos resultados preliminares avalan el uso

potencial de arcillas pilareadas con Cu-Al para el desarrollo de formulaciones de liberación lenta del herbicida imazapyr, a diferencia de aquellas en las que los pilares se encuentran formados únicamente por aluminio.

## 1. Introducción

La contaminación de aguas subterráneas y superficiales por parte de plaguicidas se ha convertido en un serio problema medioambiental. Ello ha obligado a tomar medidas drásticas en el seno de la Unión Europea como la reducción en el número de sustancias fitosanitarias permitidas, y a exigir controles más rigurosos para el registro de nuevas formulaciones. De aquí que antes de introducir nuevos productos cuya eficacia pueda ser cuestionada a largo plazo, será necesario desarrollar formulaciones de liberación lenta de aquellos principios cuyo uso esté cuestionado por su gran lixiviación a través del perfil del suelo, pero que han demostrado su efectividad en el control de malas hierbas y plagas.

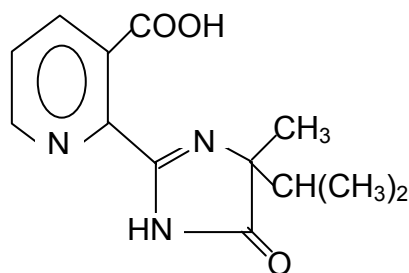
La investigación más reciente ha apuntado al uso de arcillas para el desarrollo de estas formulaciones debido a su abundancia y a que son materiales de bajo costo. Numerosos estudios indican la potencialidad de usar minerales de arcilla para la reducción de la lixiviación de plaguicidas, siendo muy variados los mecanismos y métodos desarrollados. Entre estos se encuentran el atrapamiento del principio activo mediante coagulación de arcilla deslaminada [1], adsorción de copolímeros del plaguicida sobre arcillas tratadas térmicamente [2], o su adsorción sobre arcillas modificadas con cationes orgánicos [3].

En el presente estudio se muestran resultados preliminares que avalan el posible uso de arcillas pilareadas con Al-Cu para la obtención de formulaciones de liberación lenta del herbicida imazapyr. Este herbicida forma complejos en solución con el metal pesado Cu, con lo que se espera incrementar su adsorción mediante su incorporación en la arcilla pilareada, y por otra parte se obtendría una ralentización en su liberación, en comparación con una arcilla pilareada en la que no se haya incluido en su preparación el metal complejante con el herbicida. Los estudios realizados hasta el presente sobre el uso de arcillas pilareadas con herbicidas han considerado únicamente arcillas modificadas con el catión Al [4].

## 2. Materiales y métodos

### *Materiales*

La montmorillonita usada (SWy-2) fue suministrada por The Clay Source Repository; la montmorillonita pilareada con aluminio por Sigma;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  por Riedel-de-Haen; imazapyr [ácido ( $\pm$ )-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il) nicotínico] por Dr. Ehrenstorfer. La estructura molecular del herbicida se muestra en el Esquema 1. Sus constantes de disociación son  $10^{3.60}$  y  $10^{10.81}$  que corresponden a los grupos carboxílico y N del grupo imidazolinona, respectivamente.



Esquema 1. Estructura molecular de imazapyr.

## Métodos

### 2.1. Preparación de arcillas pilareadas.

Las soluciones pilareantes se prepararon por disolución de soluciones de nitratos de Al y Cu en soluciones 0.2 M de NaOH. La relación molar de hidrólisis empleada, OH/(Al+Cu), fue de 2.0. Los volúmenes de solución se ajustaron de forma que la relación Cu/(Al+Cu) era 0, 5 y 10%. Estas soluciones se envejecieron durante 1 semana, tras lo cual se añadieron lentamente a una suspensión de la arcilla (2% en peso) alcanzándose una relación final (Al+Cu)/arcilla de 10 mmol g<sup>-1</sup>. Se centrifugaron estas suspensiones tras 24 h de agitación, el sólido se dializó para eliminar el exceso de nitratos hasta que los valores de conductividad de los lavados coincidieron con el del agua desionizada. Tras el secado a 100°C del sólido, este se calcinó a 300°C durante 3 h bajo atmósfera de nitrógeno. Las arcillas obtenidas se designarán como Al-PILC para la arcilla obtenida en ausencia de cobre, y como Cu-PILC en el resto de muestras preparadas, indicándose en estas últimas entre paréntesis el porcentaje usado en la relación Cu/(Al+Cu) de la solución pilareante. Como referencia se tomó una arcilla pilareada únicamente con aluminio comercial (Com. Al-PILC).

### 2.2. Caracterización de las arcillas.

La composición de las arcillas pilareadas así como de la muestra original se determinó mediante fluorescencia de rayos X (Panalytica modelo Axios) utilizando un tubo de Rh. La difracción de rayos X de las arcillas se realizó usando un difractómetro Siemens (modelo Kristalloflex D-5000) con radiación Cu K $\alpha$ . Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido con un sistema automático (Micromeritics 2200 A Modelo Norcross). Las áreas superficiales específicas se determinaron por los métodos BET ( $S_{BET}$ ) y Langmuir ( $S_L$ ) para la arcilla original y pilareadas, respectivamente. El volumen de poro total ( $V_{pt}$ ) se midió por condensación de N<sub>2</sub> a  $P/P_0$  0.97 en los poros de diámetro <762 Å por el método del punto único. El área superficial externa ( $A_{ext}$ ) y el volumen de microporo ( $V_{\mu p}$ ) mediante el método t-plot aplicado a la rama lineal de la isoterma.

### 2.3. Adsorción-desorción de imazapyr.

La adsorción del herbicida usando soluciones con concentraciones de hasta 380  $\mu$ M fue realizada en tubos de polipropileno usando una concentración de arcilla de 1.6 g/L. Tras incubación durante 24 h a 25°C las suspensiones fueron centrifugadas, y en el sobrenadante se midió el herbicida. Los experimentos de desorción se realizaron de los puntos de adsorción correspondientes a concentraciones iniciales de 38, 190 y 380  $\mu$ M, en los que tras centrifugación en el paso de adsorción, la mitad del sobrenadante se reemplazó con agua, se dejó bajo agitación durante otras 24 h, se volvió a centrifugar y se midió el herbicida. Este paso de desorción se repitió dos veces más. Las isothermas de adsorción-desorción se ajustaron a la forma logarítmica de la ecuación de Freundlich:

$$\log C_s = \log K_f + n \log C_e$$

donde  $C_s$  ( $\mu$ mol kg<sup>-1</sup>) es la cantidad de herbicida adsorbido a la concentración de equilibrio  $C_e$  ( $\mu$ M). Los coeficientes de histéresis ( $H$ ) se calcularon de acuerdo con la fórmula:

$$H = n_a / n_d$$

donde  $n_a$  y  $n_d$  son las constantes de Freundlich obtenidas de las isothermas de adsorción y desorción, respectivamente.

El herbicida se analizó mediante un equipo de HPLC (Modelo Shimadzu) equipado con detector de diodo-array a una longitud de onda de 240 nm. Las condiciones de análisis del herbicida fueron: columna de fase reversa Kromasil 100 C18 de 15 cm de longitud; fase móvil, agua: acetonitrilo 70:30 con ácido fosfórico al 0.04%; flujo, 1.4 mL/min; tiempo de retención, 3.5 min.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización de arcillas pilareadas.

El análisis químico de las arcillas presentaba un porcentaje de Cu de 0.01% en la arcilla inicial SWy-2 mientras que valores de 0.11 y 0.36% se obtuvieron para las arcillas Cu (5%)- y Cu (10%)-PILC, respectivamente, lo que indica que parte del Cu añadido en las soluciones pilareantes se había incorporado a la estructura final de la arcilla pilareada resultante.

En la Tabla 1 se recogen los datos correspondientes a la reflexión 001 de las arcillas pilareadas. La pilarización de las arcillas produce un incremento del espaciado basal de aproximadamente 9Å (9.6 Å es el de una lámina de arcilla) que se corresponde con el tamaño del ión Keggín. Asimismo en la Figura 1 se muestran los difractogramas de la arcilla comercial Al-PILC así como tras la pilarización con una solución inicial de Cu al 10% en relación al Al. En ambos se observa un pico de difracción  $2\theta$  a 19.68 (4.47Å) que corresponde a la suma de los índices  $hk$  (02) y (01). También se observan impurezas debidas a la presencia del mineral de cuarzo (4.26 y 3.34Å) en la arcilla sintetizada con Cu.

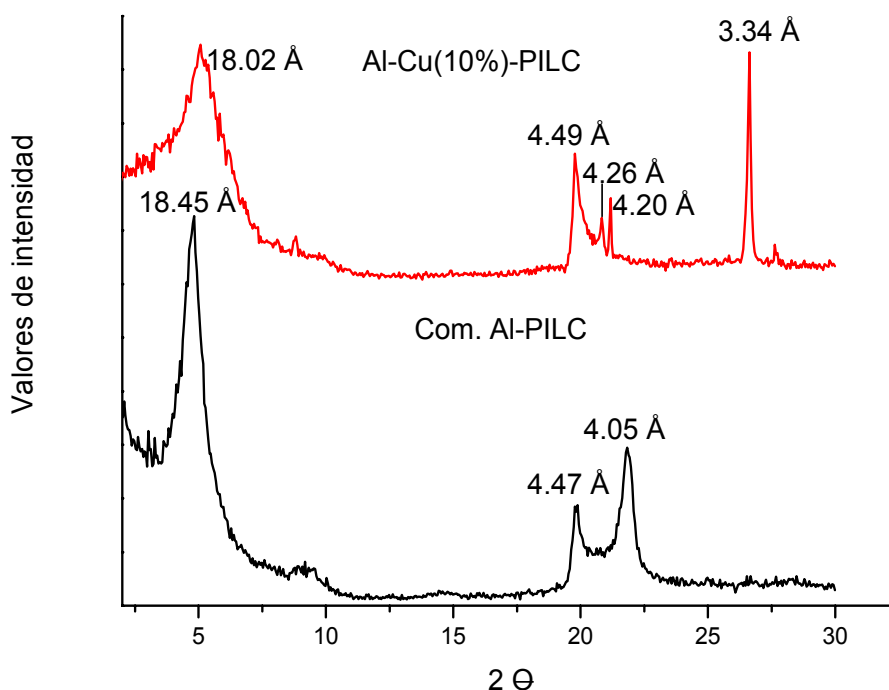


Figura 1. Difractogramas de las arcilla comercial pilareada de aluminio (Com. Al-PILC) y tras la introducción de Cu al 10% en la solución pilareante (Cu(10%)-PILC).

Los datos texturales derivados de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en las arcillas pilareadas con Cu así como de la comercial se recogen en la Tabla 1. En la Figura 2 se muestran las isothermas de  $N_2$  correspondientes a la arcilla pilareada comercial así como en aquellas pilareadas con Cu.

Tabla 1. Datos de rayos X y texturales obtenidos de adsorción de nitrógeno.\*

	SWy-2	Com. Al-PILC	Al-PILC	Cu(5%)-PILC	Cu(10%)-PILC
$d_{001}$ (Å)	14.8	18.4	18.0	17.9	18.02
$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	27	233	189	191	116
$S_L$ ( $m^2 g^{-1}$ )	39	312	251	254	155
$A_{ext}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	19	81	49	39	25
$S_{\mu p}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	-	153	140	152	91
$V_{pt}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	0.035	0.224	0.119	0.118	0.077
$V_{\mu p}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	-	0.070	0.065	0.071	0.042
$d_{pprom}$ (Å)**	51	38	25	25	26

\*. Datos texturales de SWy-2 de ref. [5].

\*\* .  $d_{pprom}$ , diámetro de poro promedio, calculado según la fórmula  $4 V/A$  por BET.

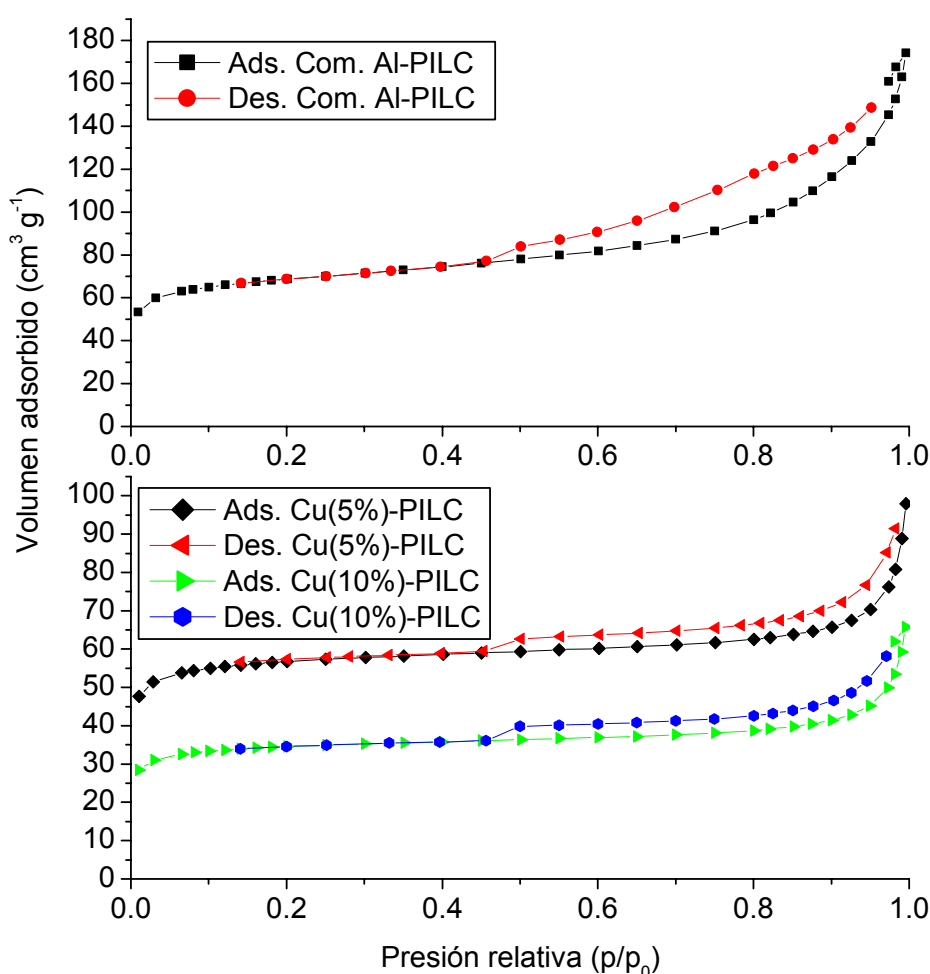


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  en una montmorillonita comercial pilareada con Al y SWy-2 pilareada con soluciones mixtas Cu-Al.

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  son del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, aunque con un cierto carácter de tipo I, ya que el plateau de adsorción se alcanza en un rango muy estrecho de presión relativa, indicando una presencia importante de microporos y al ser el tramo de adsorción casi horizontal parece que el área superficial externa no es

pequeña. La presencia de un ciclo de histéresis que podría clasificarse como tipo H4, indica la presencia de mesoporos disminuyendo el ciclo de histéresis desde la muestra comercial a las pilareadas con Cu-Al (Figura 2 y Tabla 1).

Las áreas superficiales de las muestras de arcillas pilareadas se han calculado de acuerdo con la ecuación BET y de Langmuir (Tabla 1). Debido a la existencia de una microporosidad significativa la aplicabilidad de la ecuación BET es limitada ya que considera una adsorción en multicapas de N<sub>2</sub> frente a la ecuación de Langmuir, la cual considera una adsorción tipo monocapa y por lo tanto se ajustará mejor a materiales con una microporosidad significativa [5, 6]. El proceso de pilarización produce un incremento considerable del área superficial debido a que este proceso crea porosidad, aumentando el área desde un valor de 39 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> en la montmorillonita original hasta valores de 254 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> en las arcillas tras ser pilareadas. Este área es incluso mayor en la pilareada comercial. Estos materiales son altamente microporosos ya que el área de microporo representa entre el 49-60% del área total. Por otra parte, el área externa que es fundamentalmente debido a mesoporos presenta valores entre 25 y 81 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> en las arcillas pilareadas que corresponden a porcentajes entre 16-26% del área total. A diferencia de estas arcillas, la arcilla SWy-2 es un material fundamentalmente mesoporoso. Así, una estimación del diámetro de los poros da valores del orden de 51 Å para SWy-2 frente a valores de aproximadamente 25 Å tras ser pilareada. El diámetro de poro promedio de la arcilla pilareada comercial es de 38 Å indicando un mayor grado de mesoporosidad que el resto de arcillas pilareadas.

El volumen de poro total ( $V_{pt}$ ) aumentaba de 0.035 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> de la arcilla SWy-2 a valores del orden de 0.2 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> en las arcillas pilareadas, con la excepción de la muestra Cu (10%)-PILC en la que el incremento fue mucho menor y que presenta también el menor volumen de microporo. El uso de soluciones pilareantes con una proporción de Cu del 10% afecta las propiedades texturales de forma muy significativa. A diferencia de ésta, un menor porcentaje del metal pesado no tiene efecto alguno ya que las mismas isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se tuvieron con Al-PILC y Cu (5%)-PILC. En cambio, a bajos valores de presión relativa el volumen adsorbido por la arcilla Cu(10%)-PILC disminuye en un 40%. Esta arcilla muestra también el menor área superficial entre las arcillas pilareadas que es debido a una reducción importante tanto en la microporosidad como en la mesoporosidad al introducir cobre en dicha proporción.

### 3.2. Adsorción-desorción de imazapyr.

Se realizaron las isotermas de adsorción de imazapyr (IMZ) en la arcilla pilareada comercial y en aquellas en las que se introdujo cobre en la solución pilareante (Figura 3). La isoterma de adsorción sobre la arcilla pilareada comercial es de tipo lineal, y por tanto la adsorción del herbicida será función únicamente de su concentración inicial mientras que en las arcillas pilareadas con Cu-Al, las isotermas corresponden al tipo de Langmuir, indicando una limitación en el número de sitios disponibles para la adsorción de las moléculas de imazapyr. La introducción del metal pesado Cu incrementa la adsorción del herbicida en 2.5 y 3 veces con respecto a la arcilla pilareada comercial, a pesar del mayor área superficial de esta arcilla y de su mayor grado de mesoporosidad, que facilitaría la mayor penetración de moléculas de imazapyr.

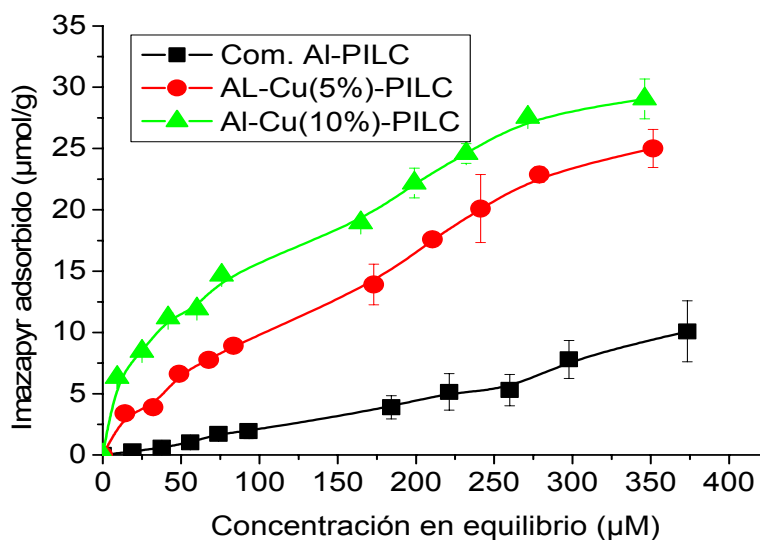


Figura 3. Isotermas de adsorción de IMZ en arcillas pilareadas.

En general, el herbicida se estaría reteniendo en las arcillas pilareadas debido a sus estructuras porosas además de poder estar operando determinados grupos donadores de densidad electrónica de la molécula con los pilares de Al que presentan carácter ácido, principalmente de tipo Lewis y también en menor medida de Brönsted [7]. Sin embargo, deben de encontrarse mecanismos adicionales en la adsorción de IMZ en las arcillas pilareadas con Al-Cu. El herbicida imazapyr forma complejos con Cu que fueron caracterizados por Duda y col. [8], quienes establecieron que en medio ácido, tal como el resultante en estos experimentos (pH≈4.5 en las soluciones de equilibrio), los sitios quelatantes activos eran átomos donadores de electrones de carácter más bien débil, como los nitrógenos de piridina e imidazol. Puesto que el metal cobre se considera que se introduce en los pilares de aluminio en la forma de  $[Cu^{II}(AlO)_n(H_2O)_{6-n}]^{x+}$  [9], la mayor adsorción de IMZ observada en la arcillas pilareadas con Cu-Al podría deberse a un mayor grado de interacción con los pilares a través del Cu introducido, que será tanto mayor cuanto mayor sea el contenido de Cu en los pilares.

En todas las arcillas pilareadas estudiadas las desorciones de imazapyr presentan histéresis (Figura 4). Por razones de brevedad, en la Figura 4 se encuentran representadas únicamente las isotermas de adsorción-desorción de la arcilla pilareada comercial así como de la arcilla Cu (10%)-PILC. En la Tabla 2 se recogen los valores del coeficiente de histéresis así como los porcentajes totales desorbidos del herbicida tras tres desorciones consecutivas de aquellos puntos de adsorción en los que la concentración inicial era 38 y 380 µM.

Tabla 2. Porcentajes de IMZ desorbido así como valores del coeficiente de histéresis.

	Com. Al-PILC		Cu (5%)-PILC		Cu (10%)-PILC	
	38 µM	380 µM	38 µM	380 µM	38 µM	380 µM
D(%)	56.4	82.7	27.5	42.1	26.0	27.7
H	1.2	1.2	2.7	1.7	3.30	2.52

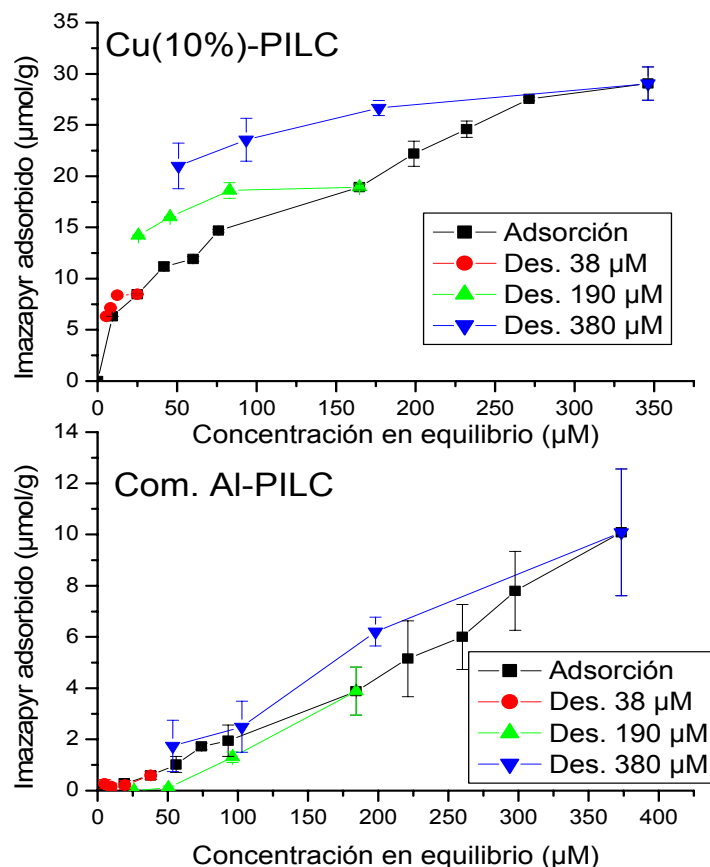


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción de IMZ sobre la arcilla pilareada comercial y en la arcilla Cu(10%)-PILC.

Los mayores porcentajes de desorción de IMZ se obtienen para la arcilla pilareada comercial (Tabla 2). Estos porcentajes son prácticamente el doble para la misma concentración de herbicida que en la arcilla Cu(5%)-PILC, e incluso porcentajes mayores se observan con respecto a la arcilla Cu(10%)-PILC. La arcilla pilareada comercial es también la que presenta una menor adsorción del herbicida, de aquí su menor carácter histerético, como queda reflejado en que los menores valores del coeficiente de histéresis se obtienen para esta arcilla. De hecho los valores de  $H$  se encuentran muy cercanos a la unidad en esta arcilla indicando una reversibilidad en los procesos de adsorción-desorción casi completa, y haciendo de esta arcilla la menos apropiada para la obtención de formulaciones de liberación lenta del herbicida debido a su rápida liberación.

En las arcillas pilareadas con cobre se observa que para una misma concentración inicial de herbicida, cuanto mayor es el contenido del metal menores son los porcentajes de desorción y mayores los coeficientes de histéresis. Ello es debido a la gran interacción de las moléculas del herbicida con los pilares mixtos Cu-Al, en concordancia con los resultados previos de adsorción. Asimismo, para una misma arcilla pilareada con Cu, el coeficiente de histéresis es mayor cuanto menor es la concentración inicial del herbicida, es decir, la desorción se encuentra más impedida cuanto menor es la concentración adsorbida. Este hecho podría deberse a que a altas concentraciones adsorbidas de imazapyr la interacción de las moléculas del herbicida con los pilares de Cu-Al está muy limitada, debido a la pequeña cantidad de Cu



introducida en los pilares, y por tanto, parte del herbicida se encuentra reaccionando con átomos de Al de los pilares de los que es fácilmente desorbible. No obstante tampoco podría descartarse que el Cu estuviera introducido no únicamente en los pilares sino a través de otras formas tales como ocupando también parte de las escasas posiciones de cambio de la arcilla pilareada o parcialmente quimisorbido en los pilares, por los que presentaría el herbicida una afinidad distinta que por los pilares mixtos Cu-Al. Las posiciones de menor afinidad se encontrarían operando a mayores concentraciones de herbicida, de las cuales se desorbería éste en mayor extensión.

#### 4. Referencias.

- [1] Nennemann, A.; Kulbach, S.; Lagaly, G. (2001). Entrapping pesticides by coagulating smectites. *Appl. Clay Sci.* 18: 285-298.
- [2] Bojemueller, E.; Nennemann, A.; Lagaly, G. (2001). Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* 18: 277-284.
- [3] Undabeytia, T.; Nir, S.; Rubin, B. (2000). Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4767-4773.
- [4] Polubesova, T.; Nir, S.; Gerstl, Z.; Borisover, M.; Rubin, B. (2002). Imazaquin adsorbed on pillared clay and cristal violet-montmorillonite complexes for reduced leaching. *J. Environ. Qual.* 31: 1657-1664.
- [5] Naranayan, S.; Deshpande, K. (2000). Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylaton and aniline ethylation. *Appl. Catal. A* 193: 17-27.
- [6] Baharanovski, K.; Kielski, A.; Serwicka, E.M.; Wisla-Walsh, E.; Wodnicka, K. (2000). Influence of doping with copper on the texture of pillared montmorillonite catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.* 41: 201-215.
- [7] Occelli, M.L.; Tindwa, R.M. (1983). Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars. *Clays Clay Min.* 31: 22-28.
- [8] Duda, A.M.; Dyba, M.; Kozłowski, H.; Micera, G.; Pusino, A. (1996). Copper (II) complexes of the imidazolinone herbicide imazapyr. *J. Agric. Food Chem.* 44: 3698-3702.
- [9] Kim, S.; Lee, D. (2004). Preparation of Al-Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes. *Catal. Today* 97: 153-158.