

MINERALES ARCILLOSOS PILAREADOS CON ÓXIDOS DE HIERRO Y ALUMINIO COMO FORMULADOS DE LIBERACIÓN LENTA DEL HERBICIDA PICLORAM

J. L. Marco Brown^a, T. Undabeytia^b, R. M. Torres Sánchez^c y M. dos Santos Afonso^a

^a Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina

^b Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS, España

^c Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CETMIC, CCT-La Plata, Argentina

jlmarco@qi.fcen.uba.ar

Introducción

Generalmente, los plaguicidas se pulverizan como partículas muy finas suspendidas en medios acuosos, en presencia de surfactantes ó disueltos en compuestos orgánicos formando emulsiones con agua. La velocidad de permeación a través de los suelos y el drenaje de los plaguicidas es determinante en la contaminación de las aguas subterráneas y/o superficiales.

Los minerales de arcilla pilareados (PILCs) resultan interesantes para ser utilizados como catalizadores, adsorbentes para la remoción de contaminantes y formulados de liberación lenta, debido a sus múltiples centros cargados, amplia superficie, gran espacio interlamilar y estabilidad térmica.

En este trabajo se realiza un estudio de los procesos de adsorción del herbicida Picloram (PCM) sobre PILCs y se evalúa su utilización para la preparación de formulados de liberación lenta del herbicida.

En este sentido, se sintetizaron PILCs a partir de la incorporación de óxidos mixtos de hierro y aluminio a la estructura de un mineral arcilloso del tipo montmorillonita. La relación Fe/Al en la solución pilareante se varió con la finalidad de estudiar la relación de la adsorción de PCM con el contenido de hierro en la estructura de la PILC.

Métodos experimentales

El herbicida picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico) (PCM), ver Figura 1, fue suministrado por SIGMA-Aldrich Co., con una pureza del 97% y solubilidad en agua a 25°C de 430 ppm ($1,78 \times 10^{-3}$ M).

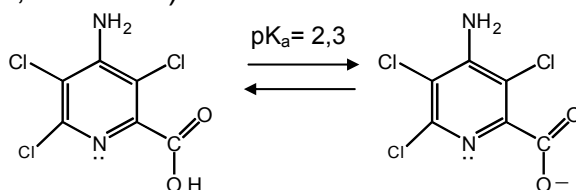


Figura 1.- Equilibrio ácido base del PCM.

El mineral arcilloso del tipo montmorillonita utilizado fue Clay Spur Wyoming, API # 26, provista por Ward's Scientific, USA, Ward's #49E2600 denotada como **wyo**. Las propiedades principales de este mineral han sido publicadas previamente por Marco-Brown y colaboradores.

El suelo empleado, llamado **CR**, es de tipo francoarenoso, clasificado como Typic Xeropsamment y fue proporcionado por el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNASE). Este suelo no ha sido sometido a prácticas de cultivo durante muchos años. Entre las características más sobresalientes del suelo

se puede destacar su textura gruesa (87,6% de arena), pH 8 y 0,79% de materia orgánica.

El mineral de arcilla pilareado con óxidos de aluminio, denotada como Alcom, fue provisto por SIGMA-Aldrich Co.

Se sintetizaron minerales de arcilla pilareados con óxidos mixtos de Fe (III) y Al (III) (**FeAlWyo**) variando la relación entre los metales en la solución pilareante tal que su contenido en hierro fuera un 15 ó 50 % respecto del total de metal presente en la solución. Para la síntesis se siguió un procedimiento similar al descrito por Marco-Brown y colaboradores. Se preparó una solución pilareante disolviendo 15 mmoles de la sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 85 mmoles de la sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de agua a la que se le añadió, por goteo controlado, una solución de NaOH 0,4 M hasta lograr una relación $\text{OH}^-/\text{Al}=2$. Se dejó envejecer la solución por 10-14 días. La solución pilareante obtenida previamente, se agregó lentamente y por goteo, a una suspensión de 40 g de mineral arcilloso wyo por litro de agua de modo tal de lograr una relación 10 mmol (Fe+Al)/g de mineral. Esta suspensión se agitó durante 24 horas y se lavó por centrifugación a 17000 rpm por 30 minutos y resuspensión en agua, hasta obtener una conductividad en el sobrenadante inferior a 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El producto así obtenido fue liofilizado y calcinado a 300°C por 3 horas bajo atmósfera de nitrógeno y denotado como **FeAlWyo15%Fe**.

Para sintetizar el mineral de arcilla pilareado con Fe y Al con 50% de Fe respecto del total de metal en la solución pilareante se procedió de forma similar a la descrita para FeAlWyo15%Fe. En este caso la solución pilareante se preparó disolviendo 50 mmoles de la sal $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 mmoles de la sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 250 ml de agua. El sólido obtenido se denotó como **FeAlWyo50%Fe**.

Los experimentos de adsorción de PCM sobre los minerales se realizaron usando una relación de suspensión de 1,6 g/l, para lo cual se dispersó 24 mg del sólido en 15 ml de solución de PCM de concentración $C_{0,\text{PCM}}$ conocida. El intervalo de $C_{0,\text{PCM}}$ usado en los experimentos fue de 41 a 1657 μM . La C_{eq} fue determinada por HPLC usando un equipo Shimadzu 2010 AHT con detector de arreglo de diodos a una longitud de onda de 230 nm y un volumen de inyección de 100 μl . Una columna de fase reversa C_{18} , Kromasil 100 de 150 mm de longitud y 0,5 mm de diámetro, con una temperatura del horno de 30°C fue utilizada para la separación del PCM. Una solución de acetonitrilo:ácido acético 17 mM en agua con una relación 1:1 fue utilizada como fase móvil a un flujo de 1 ml/min. El tiempo de retención del PCM bajo estas condiciones fue de 1,5 min.

Las isotermas de adsorción de PCM, determinadas por duplicado y con un error experimental inferior al 5%, se obtuvieron graficando el recubrimiento, Γ_{ads} , respecto de C_{eq} . Dichas isotermas se ajustaron mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) y Temkin.

La adsorción de PCM en FeAlWyo50%Fe se estudió en presencia de los electrolitos NaCl, Na_2SO_4 y Na_2HPO_4 . Las condiciones experimentales fueron similares a las descritas en anteriormente. En estos ensayos, una masa de 24 mg de FeAlWyo50%Fe se suspendió en 15 ml de una solución 1650 μM del electrolito y 1657 μM de PCM. Los experimentos fueron realizados por duplicado y la C_{eq} fue determinada por HPLC.

La preparación del formulado de liberación lenta **PCM-FeAlWyo** se realizó por triplicado suspendiendo 24 mg de FeAlWyo50%Fe en 15 ml de una solución de PCM 1657 μM , en condiciones similares a las descritas anteriormente. El sobrenadante se separó por centrifugación, se filtró, la C_{eq} se determinó por HPLC y el sólido fue

liofilizado por 24 horas. Conociendo C_{eq} , se estimó que el contenido de PCM en el preparado era de 236 ± 8 μ moles de PCM/g de sólido.

Ensayos de elución de PCM en el suelo CR

Una masa de 7,36 mg de PCM-FeAlWyo se esparció de forma uniforme en un embudo Buchner de 9,5 cm de diámetro conteniendo una capa de suelo CR de 5 cm (98,95 g). Un ensayo control se realizó, aplicando, sobre el suelo sin formulado, 3 ml de una solución 547 μ M de PCM. Cada ensayo se realizó por duplicado. La cantidad recomendada para la dosificación de PCM varía dependiendo del método de aplicación y del uso del terreno de cultivo. Las dosis recomendadas por la Weed Science Society of America van desde 35 hasta 1112 g i.a./ha. La masa de formulado utilizada, equivalente a 560 g i.a./ha, fue elegida para lograr una dosis de PCM intermedia a la recomendada.

Sobre el suelo conteniendo el formulado se aplicaron 15 irrigaciones de 15 ml cada una que simulaban precipitaciones del orden de 2,12 mm en cada evento. Después de cada irrigación se recogió el lixiviado, se filtró y la concentración de PCM fue determinada por HPLC. Las condiciones para la determinación de PCM en solución tuvieron que ser modificadas debido a que algunos componentes del suelo presentaron tiempos de retención similares a los del PCM. Por lo tanto, una solución de acetonitrilo: ácido fosfórico 7,4 mM en agua con una relación 1:9 fue utilizada como fase móvil a un flujo de 1,5 ml/min. El tiempo de retención del PCM bajo estas condiciones fue de 7 min.

Las curvas de elución de PCM se obtuvieron graficando la concentración de PCM en el lixiviado ($C_{PCM,lix}$) respecto al número de irrigación.

Resultados

Las isotermas de adsorción de PCM sobre los minerales FeAlWyo15%Fe y FeAlWyo50%Fe, y sobre Alcom, así como el ajuste de los datos experimentales mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin, se muestran en la Figura 2.

La adsorción de PCM sobre FeAlWyo15%Fe, FeAlWyo50%Fe y Alcom se produjo con la formación de un solo *plateau* de adsorción de forma similar a la reportada por Marco-Brown y colaboradores para la adsorción de PCM sobre un mineral arcilloso pilareado con óxidos de hierro. Un aumento de la capacidad de adsorción de PCM se observa, con el incremento de la proporción de hierro en la estructura del mineral de arcilla pilareado (Figura 3). En el desarrollo de minerales arcillosos pilareados con óxidos mixtos, las características del material pueden depender del contenido de hierro en la estructura. En ese sentido, Mishra y colaboradores encontraron que un incremento de la proporción de hierro en minerales de arcilla pilareados aumenta la oxidación de tricloroetileno. La isoterma de adsorción de PCM control que se realizó utilizando como adsorbente el mineral de arcilla pilareado suministrado por Sigma-Aldrich, Alcom, indica que este material posee una mayor capacidad de adsorción de PCM respecto a FeAlWyo15%Fe y una menor capacidad de adsorción de PCM respecto a FeAlWyo50%Fe. Sin embargo, en la comparación de la capacidad de adsorción entre minerales de arcilla pilareados hay que tener mucho cuidado, debido a que las características y disponibilidad de los sitios activos en la superficie de estos materiales, además de las propiedades estructurales y superficiales dependen mucho del método de síntesis, de los reactivos utilizados así como también del mineral arcilloso de partida.

Los parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción de PCM sobre FeAlWyo15%Fe, FeAlWyo50%Fe y Alcom para los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en la Tabla 1 y los obtenidos para los modelos de D-R y Temkin en la Tabla 2. Los valores del coeficiente de correlación R^2 obtenidos en el intervalo entre 0,9570 y 0,9977 indican que los datos experimentales se ajustan bien a los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R. Los valores de R^2 para el modelo de Temkin indican un ajuste no tan bueno de los datos experimentales a este modelo.

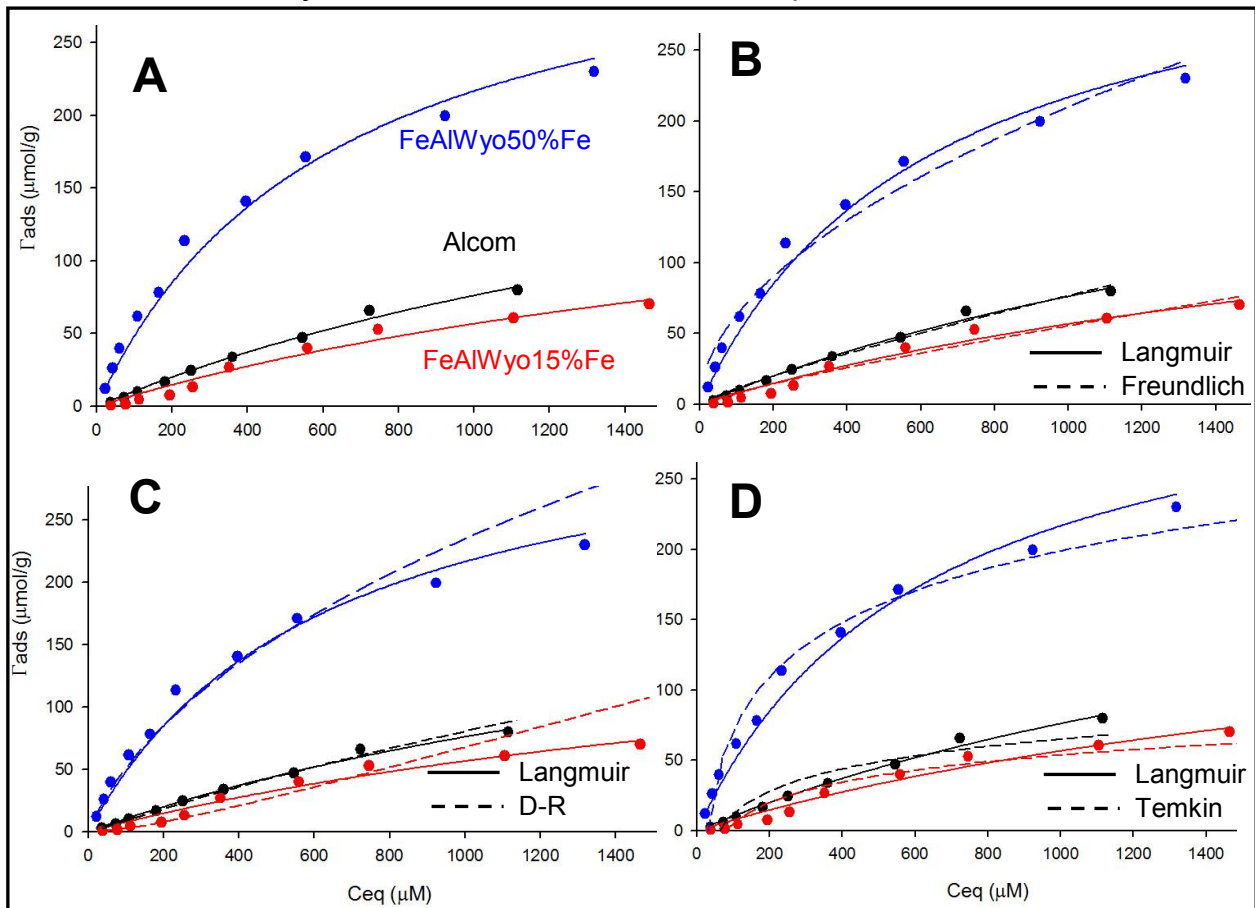


Figura 2.- Isothermas de adsorción de PCM sobre Alcom (negro), FeAlWyo15%Fe (rojo) y FeAlWyo50%Fe (azul). Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

El aumento de los valores de Γ_{max} y K_L con el contenido de hierro en los adsorbentes confirma lo dicho anteriormente. El mineral de arcilla pilareado Alcom presentó un valor intermedio de Γ_{max} y K_L .

Tabla 1.- Parámetros de ajuste por Langmuir y Freundlich para las isothermas de adsorción de PCM sobre Alcom, FeAlWyo15%Fe y FeAlWyo50%Fe.

| Adsorbente | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|----------------|-------------------------|--------|------------|------|--------|
| | K_L (L/mmol) | Γ_{max} (mmol/g) | R^2 | K_F | n | R^2 |
| Alcom | 0,43 | 0,25 | 0,9916 | 0,25 | 1,20 | 0,9844 |
| FeAlWyo15%Fe | 0,41 | 0,19 | 0,9677 | 6,45 | 2,00 | 0,9570 |
| FeAlWyo50%Fe | 1,46 | 0,37 | 0,9794 | 5,64 | 1,91 | 0,9728 |

Los ensayos de elución de PCM a través del suelo CR realizados a partir de la dispersión del formulado de liberación lenta (PCM-FeAlWyo) sobre el suelo, se compararon con la dispersión de una solución de PCM sobre el suelo.

Tabla 2.- Parámetros de ajuste por D-R y Temkin para las isotermas de adsorción de PCM sobre Alcom, FeAlWyo15%Fe y FeAlWyo50%Fe.

| Adsorbente | D-R | | | | Temkin | | |
|--------------|----------------------|--------------------------|----------|----------------|--------|-------------------------|----------------|
| | β | Γ_{\max} (mmol/g) | E kJ/mol | R ² | B | K _T (L/μmol) | R ² |
| Alcom | 9,7x10 ⁻⁹ | 1,40 | 7,17 | 0,9977 | 23,0 | 0,017 | 0,8903 |
| FeAlWyo15%Fe | 1,4x10 ⁻⁸ | 4,24 | 5,96 | 0,9752 | 21,0 | 0,013 | 0,8916 |
| FeAlWyo50%Fe | 6,7x10 ⁻⁹ | 1,66 | 8,67 | 0,9796 | 55,4 | 0,036 | 0,9697 |

La concentración de PCM obtenida en el lixiviado, $C_{PCM,lix}$, después de irrigaciones consecutivas con alícuotas de 15 ml de agua se muestra en la Figura 3A. Después de la dispersión de la solución de PCM se observó una mayor cantidad de PCM en los primeros lixiviados respecto a los estudios realizados mediante la dispersión del formulado de liberación lenta. Además, la concentración de PCM en el lixiviado es igual a cero después de la 13^{ava} irrigación. Los resultados indican una rápida disminución de la concentración del herbicida en la capa de suelo disminuyendo así la disponibilidad del mismo.

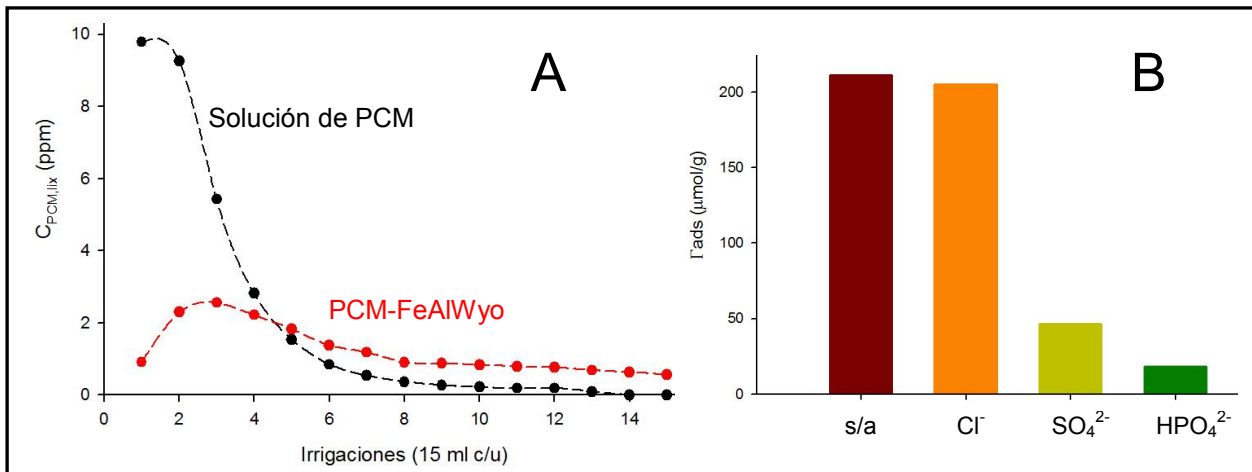


Figura 3.- (A) Diagramas de elución de PCM a través del suelo CR después de la aplicación de una solución del herbicida y del formulado de liberación lenta PCM-FeAlWyo. (B) concentración 1,65 mM de los aniones indicados.

El diagrama de elución de PCM para la dispersión de PCM-FeAlWyo sobre el suelo presenta un máximo de concentración de PCM en el 3^{er} lixiviado, después del cual, el decaimiento en la concentración de PCM en los lixiviados es paulatino, observándose la presencia de PCM en todos los lixiviados. Estos resultados indican que el sólido preparado PCM-FeAlWyo libera lentamente el PCM adsorbido, aumentando la disponibilidad del herbicida en el suelo.

La dependencia de la adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de los aniones cloruro, sulfato y fosfato se estudió y los resultados de este estudio se muestran en la Figura 3B, donde se observa que la presencia de iones cloruro no modifica la cantidad de PCM adsorbido respecto a la muestra preparada en ausencia de aniones (s/a). Por otro lado, la presencia de los aniones sulfato y fosfato disminuye drásticamente la adsorción de PCM sobre la superficie del mineral de arcilla pilareado con óxidos de hierro y aluminio.

La adsorción de aniones provenientes de ácidos fuertes, tales como Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻ y ClO₄⁻ sobre grupos funcionales en la superficie de minerales se produce a través de procesos de complejación de esfera externa siendo retenidos sólo por atracciones electrostáticas.

La adsorción de iones fosfato ha sido bien estudiada y se sabe que se adsorbe a la superficie de los óxidos metálicos mediante procesos de complejación de esfera interna, interaccionando con un centro metálico a través de uno ó dos enlaces ó interaccionando con dos centros metálicos adyacentes mediante la formación de un complejo puente.

Kooner y colaboradores proponen que la adsorción de aniones sulfato sobre suelos ocurre mediante procesos de complejación de esfera interna, además ellos encuentran que la adsorción de SO_4^{2-} está relacionada con el contenido de óxidos de hierro.

Los resultados obtenidos para la adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe con la presencia de diferentes aniones indican que la adsorción de fosfato ó sulfato está favorecida respecto a la adsorción de PCM participando de un proceso competitivo por los sitios de adsorción. Por lo tanto, el estudio realizado indicaría que el herbicida se adsorbe sobre la superficie mediante la formación de un complejo de esfera interna con los centros metálicos hierro ó aluminio ó centros silicio. Esto concuerda con lo reportado por Marco-Brown y colaboradores para la adsorción de PCM sobre minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro.

Palabras Clave: picloram Minerales de arcilla pilareados, Formulados de liberación lenta.

Agradecimientos: CONICET, ANPCyT, IRNASE.

Bibliografía

Marco-Brown, J. L., Barbosa-Lema, C. M., Torres Sánchez, R. M., Mercader, R. C., dos Santos Afonso, M., 2012. *Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite*. Applied Clay Science, Available online 8 February 2012, ISSN 0169-1317, 10.1016/j.clay.2012.01.004.

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712000178>)

Herbicide handbook, 7ma. edición, publicado por Weed Science Society of America, Illinois, USA, 1994.

Mishra, T., Mohapatra, P. y Parida, K.M., 2008. *Synthesis, characterisation and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 79, 279-285.

Gil, A. , Korili, S. A. y Vicente, M. A., 2008. *Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts*. Catalysis Reviews, 50, 153-221.

Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Talsi, E.P., Panchenko, V.N., Golovin, A.V., Dashinamzhilova, E.Ts. y Tsybulya, S.V., 2009. *The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe,Cu,Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 90, 618-627.

Essington, M. E., 2004. *Soil and Water Chemistry, An Integrative Approach*, CRC Press, Boca Raton, USA.

Higuchi, T. y Connors, K.A., 1965. *Phase solubility techniques*. Adv. Anal. Chem. Instrum., 4, 117-212.

Kooner, Z.S., Jardine, P.M. y Feldman, S., 1995. *Competitive surface complexation reactions of sulfate and natural organic carbon on soil*. Journal of Environmental Quality 24, 656-662.