

## INTERACCIÓN DEL HERBICIDA PICLORAM CON MINERALES ARCILLOSOS NATURALES Y MINERALES ARCILLOSOS PILAREADOS

J. L. Marco Brown<sup>a</sup>, C. M. Barbosa Lema<sup>a</sup>, R. M. Torres Sánchez<sup>b</sup> y M. dos Santos Afonso<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CETMIC, CCT-La Plata, Argentina

jlmarco@qi.fcen.uba.ar

### Introducción

El drenaje y la velocidad de permeación de los plaguicidas a través de los suelos después de ser dispersados, dependen de la interacción de los mismos con los componentes del suelo, lo que determina la contaminación de las aguas subterráneas y/o superficiales.

El herbicida picloram (PCM) es usado ampliamente para eliminar malezas en sembradíos de trigo, y plantas leñosas en países como Chile, Brasil, Australia y Argentina. El PCM se encuentra en su forma aniónica (deprotonado) a los valores de pH de la mayoría de los suelos ( $pK_a \approx 2,3$ ), por lo que su movilidad es muy alta.

Los minerales de arcilla pilareados (PILCs) resultan interesantes para ser utilizados como 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 sentido se estudió la interacción del PCM con minerales arcillosos naturales del tipo montmorillonita, illita, nontronita y caolinita así como también con PILCs basados en una montmorillonita pilareada con óxidos de hierro.

### 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).

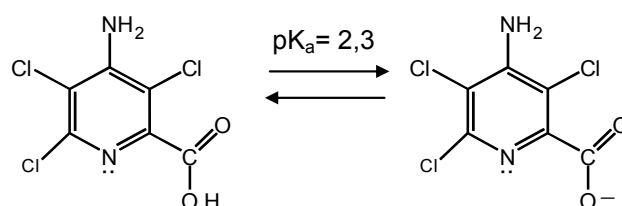


Figura 1.- Equilibrio ácido base del PCM.

Los minerales arcillosos utilizados fueron: Montmorillonita Clay Spur Wyoming, API # 26, provista por Ward's Scientific, USA, Ward's #49E2600 denotada como **wyo**. Montmorillonita, obtenida de una cantera de Lago Pellegrini, Provincia de Neuquén denotada como **428**. Nontronita provista por Ward's Scientific, USA, Ward's #49E5108 denotada como **nont**. Illita provista por Ward's Scientific, USA, Ward's #46E0315 denotada como **illi**. Caolinita provista por Georgia Kaolin, 6-Tile, 99%, tamaño de partícula < 2  $\mu$ m denotada como **kao**.

Todos los minerales arcillosos fueron molidos manualmente con un mortero de ágata y tamizados antes de su utilización, obteniéndose, en todos los casos, un tamaño de partícula menor a 125 $\mu$ m. A la montmorillonita wyo se le realizó, mediante ultra

centrifugación, un fraccionamiento por tamaño de partícula, menor a 2  $\mu\text{m}$ . Las muestras así obtenidas fueron denotadas como wyo<2 $\mu\text{m}$ .

La síntesis de los minerales de arcilla pilareados con óxidos de Fe(III) se basó en una metodología reportada en la literatura. Para ello se preparó una solución pilareante de Fe(III) 1 M disolviendo la sal  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en agua a temperatura ambiente y añadiendo lentamente mediante goteo controlado una solución de KOH 2 M hasta lograr una relación  $\text{OH}^-/\text{Fe}=2$ . El pH fue controlado por debajo de un valor de 1,8 mediante la adición de gotas de HCl 6 M cuando fue necesario. La solución se envejeció manteniéndola bajo agitación constante y a temperatura ambiente durante 4 horas. La solución pilareante así obtenida, fue añadida lentamente a una suspensión 1% del mineral de arcilla wyo en agua hasta obtener una relación  $\text{Fe}/\text{mineral}=60$  mmol Fe/g de mineral. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Finalmente, el sólido fue sucesivamente lavado por centrifugación a 17000 rpm durante 30 minutos y resuspendido en agua, hasta obtener una conductividad en el sobrenadante inferior a 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . El producto obtenido fue secado al aire, calcinado a 300°C por 2 horas, molido manualmente con un mortero de ágata y tamizado obteniéndose un tamaño de partícula menor a 125  $\mu\text{m}$ . Posteriormente fue almacenado en un frasco color caramelo y denotado como FeWyo.

Los experimentos de adsorción de PCM sobre los minerales se realizaron suspendiendo 400 mg del sólido en 25 ml de una solución de concentración conocida de PCM,  $C_{0,\text{PCM}}$ , ajustando el pH con HCl ó KOH y agitando por 72 horas. Las muestras sólidas (SS) fueron separadas de la suspensión mediante centrifugación. Las SS fueron rotuladas utilizando las siglas PCM seguida del nombre del sólido. Por ejemplo, PCM-Wyo para el mineral arcilloso wyo al cual se le ha adsorbido picloram.

La concentración de PCM en el sobrenadante,  $C_{\text{eq}}$ , fue determinada por cromatografía iónica (CI), usando un equipo DIONEX DX-100 con detector de conductividad y un volumen de inyección de 25  $\mu\text{l}$ . Dos columnas de separación de aniones, DIONEX AG-4 y AS-4, fueron conectadas en serie, funcionando como precolumna y columna analítica, respectivamente. Una solución 4,25 mM/4,50 mM de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  fue usada como eluyente a un flujo de 2 ml/min. El tiempo de retención del PCM, bajo estas condiciones, fue de 3,2 min.

Las isotermas de adsorción de PCM se obtuvieron graficando el recubrimiento,  $Q_{\text{ads}}$ , respecto de  $C_{\text{eq}}$ , donde  $Q_{\text{ads}}$  es la cantidad de PCM adsorbido en el sólido por masa del adsorbente ( $\mu\text{moles}/\text{g}$ ).

Los sólidos SS, así como los sólidos sin tratar con PCM, fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR) y Análisis Termogravimétrico, para determinar la interacción del herbicida con los minerales arcillosos. Además, el potencial zeta de suspensiones de muestras FeWyo con y sin PCM adsorbido, usando KCl  $10^{-3}$  M como electrolito, se midió por microelectroforesis usando un equipo BrookHaven.

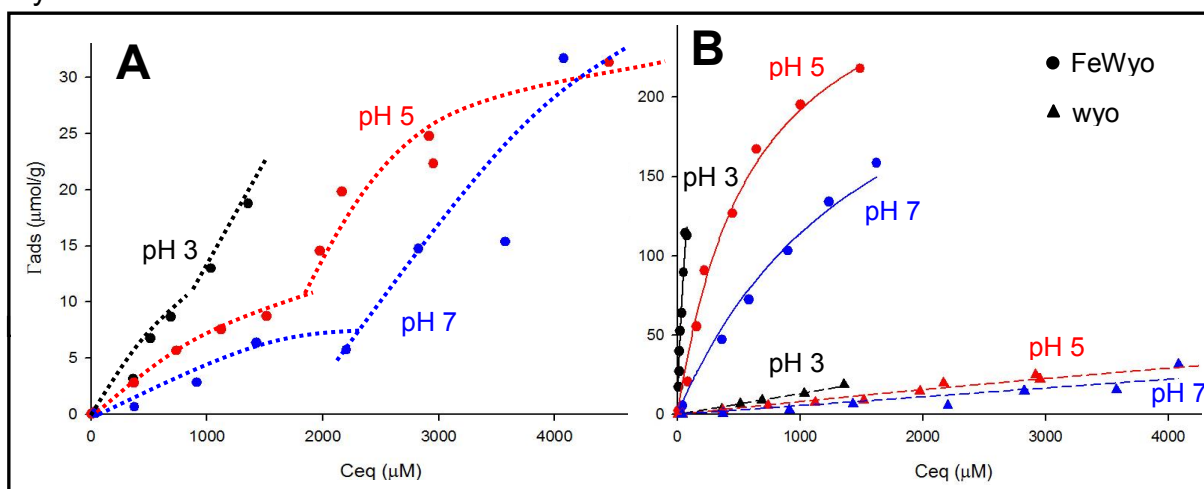
Para el análisis por DRX, se usó un equipo Philips 3020 con Cu  $K\alpha$ , 30 mA y 40 kV y las reflexiones d(001) en los minerales de arcilla se observaron entre 2 y 12° ( $2\theta$ ) sobre muestras orientadas, previamente secadas a 60°C y mantenidas a humedad relativa (HR) de 0,47. Para las medidas por XPS se utilizó un espectrómetro Kratos Axis Ultra equipado con una fuente de Rayos-X monocromada de Al y detector channeltron. Los espectros de XPS fueron analizados con el programa CasaXPS versión 2.3.14, usando una función Gaussiana-Lorentziana con una relación

porcentual %G-L de 70-30. El análisis por FTIR se realizó por transmisión, en la región entre 500 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , en un espectrómetro FTIR Nicolet 8700, usando pastillas de KBr (iii). Los análisis termogravimétricos se realizaron con un equipo Shimadzu DTA-50, calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 800°C con un incremento de 10°C/min, en presencia de un flujo de nitrógeno de 20 ml/min, determinando la presencia de procesos exotérmicos o endotérmicos durante el calentamiento de la muestra.

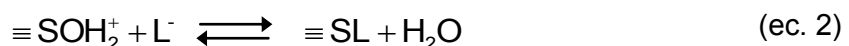
## Resultados

Las isothermas de adsorción de PCM sobre wyo, wyo<2 $\mu\text{m}$ , nont, kao, illi, 428 y FeWyo, realizadas en el intervalo de pH de 3 a 7 mostraron la generalidad de presentar un aumento del recubrimiento del herbicida sobre la superficie del mineral con la disminución del pH.

En la Figura 2A se muestran las isothermas de adsorción de PCM sobre wyo a pH 3, 5 y 7.



comportamiento aniónico respecto al pH, observándose un aumento en la cantidad de PCM adsorbido con el descenso en el pH. Esto sugiere que el ión PCM ( $\text{L}^-$ ) reacciona con los sitios activos de la superficie de acuerdo con las ecuaciones:



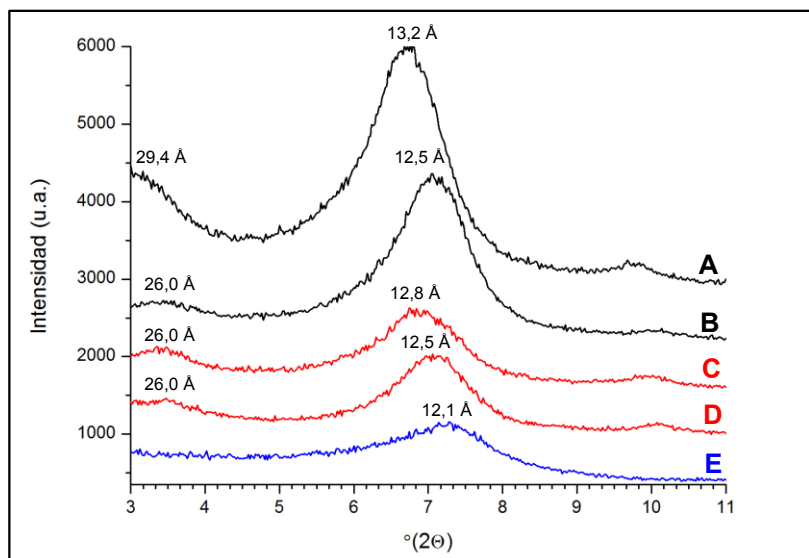
En la Figura 2A se puede observar, además, que luego de la formación de un *plateau de adsorción*, aumenta el valor de  $\Gamma_{\text{ads}}$  con  $C_{\text{eq}}$  indicando la existencia de procesos de adsorción sucesivos sobre sitios activos estructuralmente diferentes. La existencia de dos *plateaux* consecutivos y asignables a dos procesos de adsorción independientes sobre sitios superficiales diferentes indica que la adsorción sobre uno de los sitios superficiales es energéticamente más favorable que la adsorción sobre el otro tipo de sitio ó bien que la adsorción sobre alguno de los sitios superficiales está estéricamente impedida.

La adsorción de PCM sobre el FeWyo es 10 veces mayor que para el mineral wyo tal como se observa en la Figura 2B, lo que indica que el tratamiento de pilareado que se realizó cambió drásticamente las características de la superficie del mineral permitiendo la adsorción de una gran cantidad de PCM.

En la Figura 3 se observa la aparición de picos de reflexión (d(001) a valores bajos de  $2\theta$  indicativos de una expansión de la intercapa del mineral wyo<2 $\mu\text{m}$  con la presencia del PCM. El análisis por DRX mostró que el PCM es capaz de entrar de

forma planar en la intercapa de los minerales expandibles wyo, wyo<2 $\mu$ m y 428 a bajas concentraciones del herbicida y orientado perpendicularmente a la superficie interlamilar a concentraciones altas de PCM. No se observó la entrada del herbicida en la intercapa de los minerales nont, illi y kao.

En el análisis de las muestras mediante XPS el área de la señal correspondiente a un elemento está relacionada con el contenido de dicho elemento en la superficie de la muestra. La descomposición matemática de la señal de XPS de un elemento permite determinar su especiación en superficie. Muestras sólidas, SS, rotuladas como PCM-wyo y PCM-wyo<2 $\mu$ m, se analizaron por XPS y los espectros normalizados correspondientes a la señal N1s de (A) PCM-wyo y (B) PCM-wyo<2 $\mu$ m se muestran en la Figura 4. Como era esperable, los resultados obtenidos para wyo y wyo<2 $\mu$ m son similares. La intensidad de la señal N1s que está relacionada con la cantidad de PCM en superficie disminuye con el aumento del pH lo que concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de PCM, donde se observa una mayor adsorción de PCM con la disminución del pH. Resultados similares se encontraron para los minerales kao, illi, 428 y nont.



**Figura 3.-** Difractogramas de rayos X de la reflexión d(001) de (A) PCM-wyo<2 $\mu$ m con una  $C_{0,PCM}$ = 4970  $\mu$ M (pH 5), (B) PCM-wyo<2 $\mu$ m con una  $C_{0,PCM}$ = 4970  $\mu$ M, (pH 7), (C) PCM-wyo<2 $\mu$ m con una  $C_{0,PCM}$ = 2485  $\mu$ M, (pH 5), (D) PCM-wyo<2 $\mu$ m con una  $C_{0,PCM}$ = 2485  $\mu$ M, (pH 7) y (E) wyo<2 $\mu$ m.

La señal N1s fue descompuesta matemáticamente obteniendo picos a 403,5 y 400,5 eV en todas las muestras analizadas. La energía de enlace a un valor de 403,5 eV se asignó a una amina protonada del tipo C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> y la señal a 400,5 eV a grupos amino del tipo C-NH<sub>2</sub>.

Debido a la estructura de la molécula de PCM la formación de enlace a través del par electrónico del nitrógeno piridínico del PCM resulta más favorable que a través del par electrónico del grupo amino. Por lo tanto, el pico a 403,5 eV indica la existencia de una interacción del PCM con los minerales arcillosos a través del nitrógeno piridínico. Una vez adsorbido el PCM sobre la superficie, se produce una transferencia parcial de carga desde la superficie del mineral hacia el anillo de la molécula lo que permite que los electrones libres del nitrógeno del grupo amino estén más disponibles para la interacción con un protón. El grupo amino protonado produce a su vez una señal a valores altos de energía de enlace correspondiéndose con el pico a 403,5 eV. Consecuentemente, el pico a 403,5 eV tiene una

contribución del nitrógeno piridínico del PCM coordinado con la superficie del mineral y del grupo amino protonado. Por otro lado, el pico a 400,5 eV se debe al nitrógeno piridínico del PCM cuando la molécula de PCM no interacciona a través del nitrógeno con el mineral arcilloso, así como al grupo amino cuando se encuentra desprotonado.

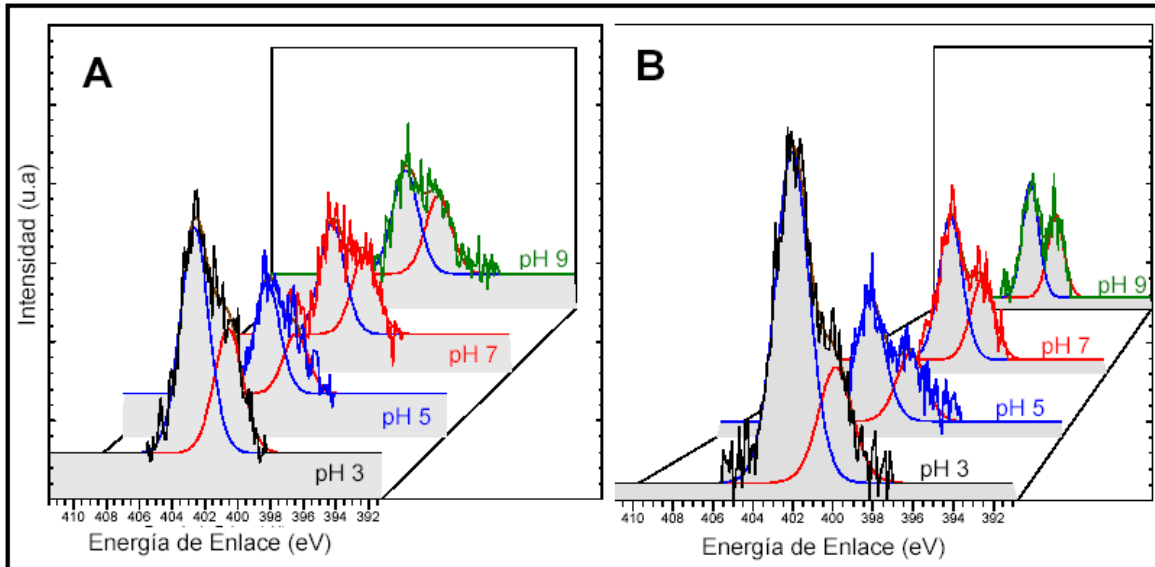


Figura 4.- Espectros de XPS de la señal N1s para los minerales arcillosos (A) PCM-wyo, (B) PCM-wyo<2μm a los valores de pH que se indican.

El análisis de muestras PCM-FeWyo mediante FTIR determinó que existe una interacción del herbicida con la superficie del sólido a través del grupo carboxílico y del nitrógeno piridínico de la molécula, tal como es extensamente explicado por Marco-Brown y colaboradores.

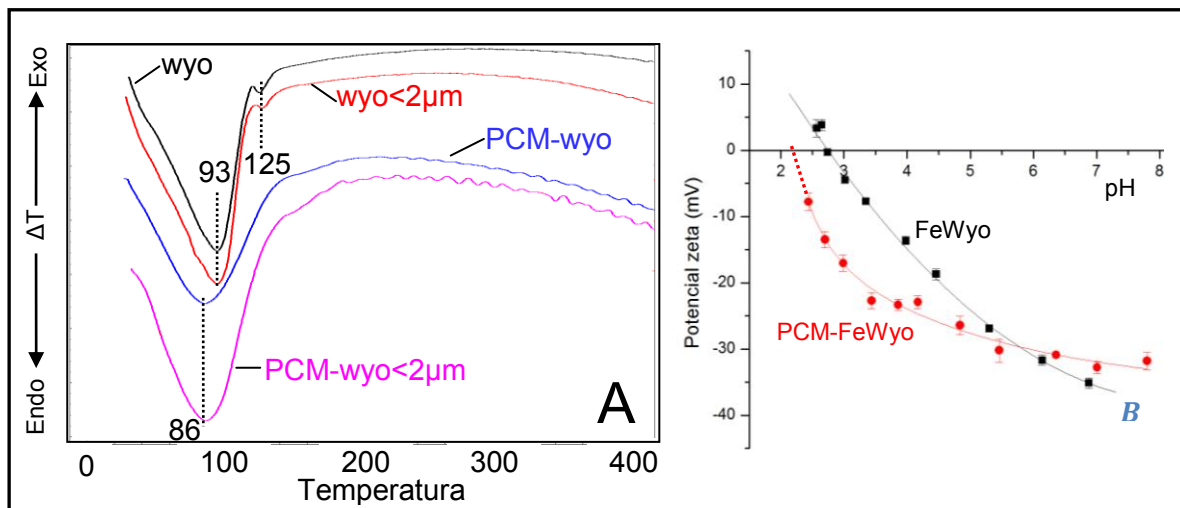


Figura 5.- (A) Análisis termogravimétrico diferencial de los minerales arcillosos wyo y wyo<2μm y de las muestras PCM-wyo y PCM-wyo>2μm preparadas a partir de una solución  $C_{0,PCM} = 1657$  y equilibradas a pH 3. (B) Dependencia del potencial zeta de FeWyo y PCM-FeWyo con un  $\Gamma_{ads}$  de 200 μmol/g.

En los análisis termogravimétricos de minerales arcillosos, las bandas entre 50 y 110°C han sido asignadas a la pérdida de agua adsorbida sobre la superficie externa, los procesos endotérmicos entre 110 y 300°C a la pérdida del agua de

hidratación de los cationes en la intercapa de estos materiales y las bandas por encima de 300°C a la pérdida del agua estructural que se encuentra como grupos hidroxilos en la superficie y bordes del mineral. El estudio que se muestra en la Figura 5A revela que las muestras sin tratar presentan un máximo a 93°C el cual aparece a un valor de 86°C cuando la muestra ha sido equilibrada en presencia de PCM. Además, la partición del efecto endotérmico por deshidratación del mineral arcilloso que se produce a 125°C en wyo y wyo<2µm desaparece debido al ingreso del PCM en la intercapa, lo que favorece la salida del agua de hidratación.

Una muestra de PCM-FeWyo con un recubrimiento de PCM,  $\Gamma_{ads}$ , de 200 µmol/g se estudió mediante microelectroforésis, previo ajuste del pH en el intervalo entre 2,5 y 8,0, determinando de este modo la dependencia del potencial zeta con el pH. La curva de potencial zeta en función de pH se muestra en la Figura 5B y se compara con la obtenida para una muestra de FeWyo. El valor de  $IEP_{pH}$  de la muestra de PCM-FeWyo (pH=2,2) determinado por extrapolación de la curva es menor que para el sólido FeWyo (pH=2,8) debido al PCM adsorbido, lo que indica que el PCM se adsorbe como anión a la superficie del óxido formando un complejo de esfera interna, correspondiéndose con los resultados obtenidos previamente para FeWyo y los otros minerales arcillosos estudiados. Los grupos oxhidrilos en la superficie del sólido se pierden como moléculas de agua a valores bajos de pH permitiendo la entrada del anión PCM, lo que le confiere una carga negativa residual en la superficie produciendo que los valores de potencial zeta sean más negativos. Con el incremento del pH, los grupos salientes en la superficie del sólido corresponden a grupos oxhidrilos por lo que la sustitución por un anión PCM no produce cambios en la carga de la superficie.

La adsorción de PCM mediante la interacción a través del nitrógeno piridínico y del grupo carboxílico con los centros metálicos del sólido se corresponde con los resultados obtenidos. Al producirse el anclaje de la molécula de PCM a la superficie de los minerales arcillosos a través de la coordinación del nitrógeno piridínico, el grupo carboxilato puede coordinarse al mismo centro metálico superficial formando un anillo de 5 miembros ó bien, coordinar a un centro metálico adyacente formando un complejo puente superficial (iii).

Agradecimientos: CONICET, ANPCyT.

#### Bibliografía

- Belkhadem, F., Maldonado, A., Siebenhaar, B., Claces, J. M., Perez Zurita, M. J., Bengueddach, A. y Figueras, F., 2008. *Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange*. Applied Clay Science, 39, 28-37.
- Cañizares, P., Valverde, J. L., Sun Kou, M. R. y Molina, C. B., 1999. *Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study*. Microporous and Mesoporous Materials, 29, 267-281.
- 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>)
- Dick, W. A., (Editor Jefe), 2002. Soil Mineralogy Environmental Applications, Número 7 en Soil Science Society of American Book Series, Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA.
- Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A. y Eren, E., 2009. *Characterization of the cation-exchange bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement*. Chemical Engineering Journal, 149, 242-248.
- Sarbak, Z., 1994. *Structural and surface properties of anion-activated clay*. Materials Chemistry and Physics 39, 91-99.
- Sparks, D. L., 1995. *Environmental Soil Chemistry*, Academia Press, San Diego, USA.