

Tesis Doctoral

Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos

Marco Brown, José Luis

2011

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Marco Brown, José Luis. (2011). Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Marco Brown, José Luis. "Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2011.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES ARCILLOSOS

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en
el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Jose Luis Marco Brown

Directoras de Tesis: María dos Santos Afonso
Rosa María Torres Sánchez

Consejero de Estudios: Leonardo Daniel Slep

Lugar de Trabajo: Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y
Energía, INQUIMAE-CONICET, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y
Química Física, DQIAyQF.

Buenos Aires, 2011.

ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES ARCILLOSOS

RESUMEN

La adsorción de los plaguicidas por los componentes del suelo es un proceso clave para determinar la viabilidad de las sustancias tóxicas en el suelo y su transporte a aguas superficiales y sub-superficiales y por lo tanto evaluar los riesgos por el uso del plaguicida así como el desarrollo de mejores tecnologías de remediación y dosificación.

Los coloides del suelo, constituidos principalmente por los minerales arcillosos se caracterizan no solo por su gran superficie específica, sino también por las cargas eléctricas superficiales provenientes de sustituciones isomórficas naturales, donde se producen sitios de adsorción específicos que conducen a uniones de tipo electrostáticas.

En particular el herbicida Picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico) es comúnmente aplicado en la agricultura de Argentina y Brasil, entre otros países, presentando un efecto altamente tóxico sobre la microbiota del suelo.

Las arcillas pilareadas (PILCs) son materiales interesantes para ser usados como catalizadores y adsorbentes, debido a sus múltiples centros cargados, amplia superficie, gran espacio interlaminar y estabilidad térmica.

En este sentido, se llevó a cabo un estudio de los procesos de adsorción de picloram sobre minerales arcillosos naturales y pilareados previamente caracterizados por DRX, XPS y espectroscopía de Mössbauer, análisis químico elemental y TG, determinación de: composición química superficial mediante EDS, dependencia del potencial zeta con el pH, IEP_{pH} , área superficial, y CIC. Los minerales pilareados se sintetizaron a partir de montmorillonita y soluciones pilareantes de hierro lográndose un aumento en la capacidad de adsorción de picloram respecto al mineral sin modificar.

La adsorción de picloram sobre la superficie de los minerales sucede a través de la formación de un ligando de esfera interna en un proceso de intercambio

aniónico donde la interacción ocurre entre el nitrógeno piridínico y el grupo carboxílico del picloram y uno o dos centros metálicos de la superficie del adsorbente, lo que ocasiona un aumento de la adsorción con la disminución del pH.

La utilización de minerales arcillosos pilareados con óxidos de aluminio y hierro, se estudió para su potencial uso como dosificadores de picloram, encontrándose un aumento de la disponibilidad del herbicida en el suelo, lo que indica que estos sólidos pueden ser la base para el desarrollo de materiales para regular la concentración de picloram en el suelo y su transporte hacia aguas superficiales y sub-superficiales.

Palabras Clave: picloram, adsorción, minerales arcillosos, minerales arcillosos pilareados, formulados de liberación lenta, ciclodextrinas.

CLAY MINERALS ADSORPTION OF PICLORAM

ABSTRACT

The adsorption of pesticides on soil components is a key process for the determination of toxic substances availability on soils and its transport to fresh and groundwater courses and therefore to evaluate the risks for the use of the pesticide as well as the development of environmental remediation technologies and dosage.

The soil colloids are mainly constituted by clays minerals and they are characterized for a large specific superficial area and permanent superficial electric charges from isomorfic substitutions that generated specific adsorption sites where electrostatic interactions can be form.

In particular, the Picloram herbicide is commonly used in the agriculture of Argentina and Brazil, among other countries, presenting a highly toxic effect on the soil microbiota.

Pillared clays are interesting materials to be used as catalysts and adsorbents, due to their multiple charged centers, wide surface, great interlaminar space and thermal stability.

In this sense, a study of picloram adsorption on natural clay minerals and pillared clays was done. Solids were previously characterized by XRD, XPS and Mössbauer spectroscopy, TG and elemental chemical analysis, determination of: surface chemical composition by EDS, pH dependence of zeta potential, IEPpH, surface area, and CEC. Pillared clays were synthesized from montmorillonite clay and pillaring iron solutions, and it was achieved an increase in the picloram adsorption ability compared with the raw clay.

Picloram adsorption on the mineral surfaces occurs through the formation of an inner-sphere complex in a anionic exchange process in wich the interaction happens between the pyridinic nitrogen and the carboxylic group of the picloram and one or two metallic centers of the surface of the adsorbent, that produces an adsorption increase with the decrease of the pH.

The use of oxide iron and aluminum pillared clays, was studied for its potential use as slow or controlled release formulates. It was obtained a pesticide availability increase in the soil, what indicates that these solids can be the base for the development of materials to regulate the picloram concentration in soils and its transport toward superficial and sub-superficial waters.

Keywords: picloram, adsorption, clays, pillared clays, controlled release formulations, ciclodextrin.

Objetivos

La presente Tesis trata de abordar la resolución de tres problemas relacionados con la utilización de plaguicidas, específicamente del herbicida Picloram. En este sentido se plantearon en este trabajo tres ejes principales, de los cuales el primero queda planteado por las preguntas ¿El Picloram se adsorbe sobre la superficie de los minerales arcillosos? Si es así, ¿Cómo es el mecanismo de adsorción implicado?.

El segundo eje de este trabajo, plantea la utilización de minerales arcillosos modificados para ser utilizados como materiales en la remediación de ambientes contaminados con Picloram.

Y por último se plantea la posibilidad de la utilización de minerales arcillosos modificados como materiales de liberación lenta de picloram con la finalidad de aumentar la disponibilidad del herbicida en el suelo y disminuir de este modo los riesgos de contaminación relacionados con su uso.

Objetivos específicos

- ⊙ Síntesis de minerales arcillosos modificados mediante la incorporación a la intercapa de pilares constituidos por óxidos de hierro ó hierro y aluminio.
- ⊙ Caracterización de los minerales arcillosos y minerales arcillosos pilareados mediante difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía Mössbauer, análisis químico elemental y termogravimétrico, determinación de: composición química superficial mediante el análisis de energía dispersiva de rayos X, dependencia del potencial zeta con el pH, punto isoeléctrico, área superficial, y capacidad de intercambio catiónico.
- ⊙ Estudio de la adsorción del herbicida picloram sobre minerales arcillosos sin modificar y modificados mediante procesos de pilareados.
- ⊙ Caracterización de los complejos superficiales.
- ⊙ Estudio de la utilización de minerales arcillosos pilareados como formulados de liberación lenta del herbicida picloram.

Desarrollo de la tesis

Luego de una breve introducción, la cual orienta los estudios realizados en este trabajo de investigación, los materiales empleados y la descripción detallada de los métodos de análisis y caracterización utilizados se indican en el capítulo 2.

El análisis y determinación de características y propiedades de los minerales arcillosos empleados se llevaron a cabo mediante técnicas específicas y ampliamente utilizadas para tal fin. Los resultados obtenidos se muestran en el capítulo 3.

El estudio de los procesos de adsorción del herbicida picloram sobre los minerales arcillosos, modificados y sin modificar, así como también la caracterización de los complejos de adsorción del picloram sobre la superficie de los sólidos se detallan en los capítulos 4 a 7.

Los resultados del estudio de los complejos de inclusión picloram-ciclodextrina y de los formulados de liberación lenta preparados a partir de minerales arcillosos pilareados se muestran también en el capítulo 7.

Finalmente, las conclusiones generales obtenidas a partir de los resultados de los estudios realizados se presentan en el capítulo 8.

In Memoriam de mi Papá, Jose Luis.

A mi hija, Mile.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

Alcira, por todo el amor, nuestra hija, el aguante, los días, las noches, las tardes, la compañía, la ausencia, lo aprendido, por ser del equipo, por lo vivido y por vivir y finalmente por haberse leído la tesis completa y haberme dado sugerencias tan pertinentes.

Mary, mi directora de Tesis, por la sabiduría, por recibirme con las manos abiertas, aguantarme y guiarme en lo que fue este camino tan importante.

Rosa, la segunda al mando, por los consejos, alegría y apoyo.

Mi madre, Olivia, por el apoyo incondicional, ayuda emocional y espiritual, por ser la constructora de la base que me sustenta, por el amor.

Mi Padre, Jose Luis, por ser más que mi amigo y mentor.

Mile, por venir y llenarme de dulzura.

Mis hermanas, Oly y Obe, por el apoyo, la fuerza, los consejos y la comprensión.

A Ori, Eri y Martín, por ese pedacito.

Los Trinelli-López-Guldris-Duffy-Trupa, Nora, Alcira, Deby, Noe, Carlos Arturo, Arturo chamín, Darío y Ale, por ser mi familia de aquí. A los Claps.

Mis compañeras del labo, Maru, Rena, Romi, Gi y Lei, a los ex Fanny, Ceci y Nico y especialmente a Tincho por las charlas y por laburar conmigo codo a codo.

Mis panas de aquí, Yosy, Blanca, Jorge y JJ y a los adquiridos, Syl, PH, Ele, Eze, Matt, Sole, Lea y Emi, por ser eso, mis panas.

A la Universidad de Buenos Aires por darme el título.

Al INQUIMAE y al DQIAyQF, por darme lugar de trabajo y excelentes profesionales con quienes trabajar.

A la Agencia, CONICET y UBA, por las becas y financiamiento.

A la gente del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNASE, en especial a Tomás, Esmeralda, Celia, María Fernanda, Eulalia, Miriam, Jaime y Rosa,

por recibirme, orientarme, ayudarme y hacerme sentir como del grupo. Al AECl y CSIC, por el financiamiento.

A Michel por la ayuda con XPS.

A Vicente, Ale, Walter, Claudia, Nancy, Adriana, Claudia Marchi, Elsa, Roberto Candal y Matías por ese granito de arena.

A Pedro Morando, Luis García y Mariana Rosenbusch en CNEA Constituyentes.

A Leo Slep, consejero de estudios.

A mis docentes, Mary, Carlos, Marta, Sara, Galo, Fernando, Federico, Martín y Roberto, a mis alumnos y a los docentes con quienes compartí. A todos, por lo que aprendí de ellos.

A la gente del Taller de Aguas.

A la gente de ConCiencia.

A la gente de JCP.

A Edu y Seba por ser excelentes compañeros en clase, por ser panas.

A Dani y a mis alumnos del Taller de Colorantes.

A Condroitín por el financiamiento.

ÍNDICE

RESUMEN EN ESPAÑOL	i
RESUMEN EN INGLÉS	iii
OBJETIVOS	v
DESARROLLO DE LA TESIS	vi
DEDICATORIA	vii
AGRADECIMIENTOS	ix
ÍNDICE	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Los minerales arcillosos como componentes del suelo	1
1.2 Estructura y clasificación de los minerales arcillosos	1
1.3 Estructuras de algunos minerales arcillosos	6
1.4 Plaguicidas en el ambiente	10
1.5 Picloram	11
1.6 Adsorción sobre minerales	13
1.7 Isotermas de adsorción	16
1.8 Minerales de arcilla pilareados	18
1.9 Uso de ciclodextrinas para el aumento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos	20
1.10 Bibliografía	22
2. MÉTODOS ANALÍTICOS EXPERIMENTALES	27
2.1 Introducción	29
2.2 Materiales	29
2.3 Síntesis de minerales de arcilla pilareados	31
2.3.1 Minerales de arcilla pilareados con óxidos de Fe(III)	31
2.3.2 Minerales de arcilla pilareados con óxidos mixtos de Fe (III) y Al (III)	32
2.4 Caracterización de los materiales sólidos	33
2.4.1 Análisis químico elemental	33
2.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	33
2.4.3 Potencial zeta	34
2.4.4 Punto isoeléctrico (IEP _{pH})	34
2.4.5 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X	35
2.4.6 Área Superficial	35
2.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido– Analizador de Energía Dispersiva por Rayos X	36
2.4.8 Análisis termogravimétricos	37
2.4.9 Espectroscopía Mössbauer	37
2.4.10 Capacidad de intercambio catiónico	37

2.5 Experimentos de adsorción de PCM en minerales arcillosos y FeWyo	38
2.5.1 Isotermas de Langmuir	40
2.5.2 Isotermas de Freundlich	40
2.5.3 Isotermas de Dubinin–Radushkevich	41
2.5.4 Isotermas de Temkin	42
2.6 Estudios de solubilidad de los complejos de inclusión picloram-ciclodextrinas (PCM-CD)	43
2.7 Experimentos de adsorción de PCM en FeAlWyo y Alcom	44
2.7.1 Adsorción de PCM en presencia de diferentes electrolitos	44
2.7.2 Adsorción de PCM en presencia de CD	44
2.8 Preparación de formulaciones de liberación lenta	45
2.9 Ensayos de elución de PCM en el suelo CR	45
2.10 Análisis por FT-IR	46
2.11 Bibliografía	47
3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES ARCILLOSOS	49
3.1 Introducción	52
3.2 Análisis químico elemental y superficial	52
3.3 Análisis por difracción de rayos X	55
3.4 Potencial zeta	58
3.5 Determinación del IEP _{pH} mediante la medición del potencial de difusión	60
3.6 Determinación del área superficial	61
3.7 Caracterización mediante SEM	63
3.8 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico	65
3.9 Caracterización mediante espectroscopía Mössbauer	65
3.10 Análisis termogravimétrico	68
3.11 Estabilidad de la estructura de los minerales arcillosos con el pH	70
3.11.1 Análisis por IR	71
3.11.2 Análisis por DRX	72
3.12 Conclusiones	76
3.13 Bibliografía	76
4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES ARCILLOSOS	81
4.1 Introducción	83
4.2 Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos a pH constante	83
4.3 Caracterización de los sólidos arcilla-picloram. Estudio de los complejos superficiales	95
4.3.1 Caracterización por DRX	95
4.3.2 Caracterización mediante XPS	100
4.4 Conclusiones	112

4.5 Bibliografía	113
5. ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MONTMORILLONITA. UN CASO DE ESTUDIO	115
5.1 Introducción	117
5.2 Adsorción de picloram sobre wyo, wyo<2µm y wyo>2µm a pH constante	117
5.3 Caracterización de los sólidos wyo-picloram. Estudio de los complejos superficiales	125
5.3.1 Caracterización por DRX	125
5.3.2 Análisis termodiferencial	129
5.3.3 Caracterización mediante XPS	130
5.4 Conclusiones	135
5.5 Bibliografía	136
6. ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES DE ARCILLA PILAREADOS CON ÓXIDOS DE HIERRO	139
6.1 Introducción	141
6.2 Adsorción de picloram sobre FeWyo a pH constante	141
6.3 Caracterización de los sólidos picloram-FeWyo	146
6.3.1 Caracterización mediante SEM	146
6.3.2 Análisis termogravimétrico	147
6.3.3 Caracterización mediante DRX	148
6.3.4 Dependencia del potencial zeta con el pH	149
6.4 Conclusiones	150
6.5 Bibliografía	150
7. FORMULADOS DE LIBERACIÓN LENTA BASADOS EN MINERALES DE ARCILLA PILAREADOS	153
7.1 Introducción	155
7.2 Adsorción de PCM sobre minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro y aluminio y óxidos de aluminio	155
7.3 Estudio de solubilidad de complejos picloram-ciclodextrinas	158
7.4 Adsorción de PCM sobre el mineral de arcilla pilareado FeAlWyo50%Fe en presencia de las ciclodextrinas R-CD y Hβ-CD	161
7.5 Ensayos de elución de PCM en el suelo. Formulados de liberación lenta	165
7.6 Adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de diferentes electrolitos	166
7.7 Conclusiones	168
7.8 Bibliografía	169
8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO	171
9. ANEXOS	175

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Los minerales arcillosos como componentes del suelo

Los suelos son mezclas complejas de sólidos, líquidos y gases. Un suelo franco limoso característico, el cual es ideal para la agricultura, está compuesto por 45% en volumen de minerales, 5% de materia orgánica, 20-30% de aire comprimido y el restante 30-20 % de agua (1). Claramente, los porcentajes de aire y agua varían dependiendo de las condiciones meteorológicas.

Como se dijo anteriormente, los componentes inorgánicos del suelo representan más del 90% del sólido por lo que sus propiedades como tamaño de partícula, área superficial y carga afectan considerablemente muchos de los más importantes procesos cinéticos y de equilibrio.

Los minerales son compuestos inorgánicos naturales que poseen propiedades físicas, químicas y cristalinas bien definidas y pueden clasificarse como primarios y secundarios. Dicha clasificación depende del origen del mineral por lo cual se considera un mineral primario a aquel que no ha sido alterado químicamente desde su deposición a partir de la lava fundida y posterior cristalización y algunos de los ejemplos más representativos son el cuarzo y los feldespatos. Los minerales secundarios son los que provienen de la meteorización ó *weathering* de los minerales primarios a través de procesos de alteración de su estructura ó a partir de la precipitación de los productos de meteorización o disolución. Los minerales secundarios más comunes en los suelos son los óxidos de hierro, como por ejemplo, goetita, hematita, magnetita, óxidos de aluminio como bohemita y gibsitita, carbonatos como dolomita y calcita, aluminosilicatos como los minerales arcillosos.

1.2 Estructura y clasificación de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos están compuestos por capas tetraédricas y octaédricas como las que se muestran en la Figura 1.1. En las capas tetraédricas, los tetraedros tienen un átomo de silicio en su centro y átomos de oxígeno en sus vértices, comparten un oxígeno con el tetraedro adyacente y se ubican de tal

manera que sus bases se hallan en el mismo plano. La distancia de enlace Si-O y O-O es de 0,162 y 0,264 nm, respectivamente. En la capa octaédrica, los aluminios octaédricos están unidos entre sí a través de dos oxígenos, es decir, un borde del octaedro y las distancias de enlace O-O y OH-OH son de 0,267 y 0,294 nm, respectivamente.

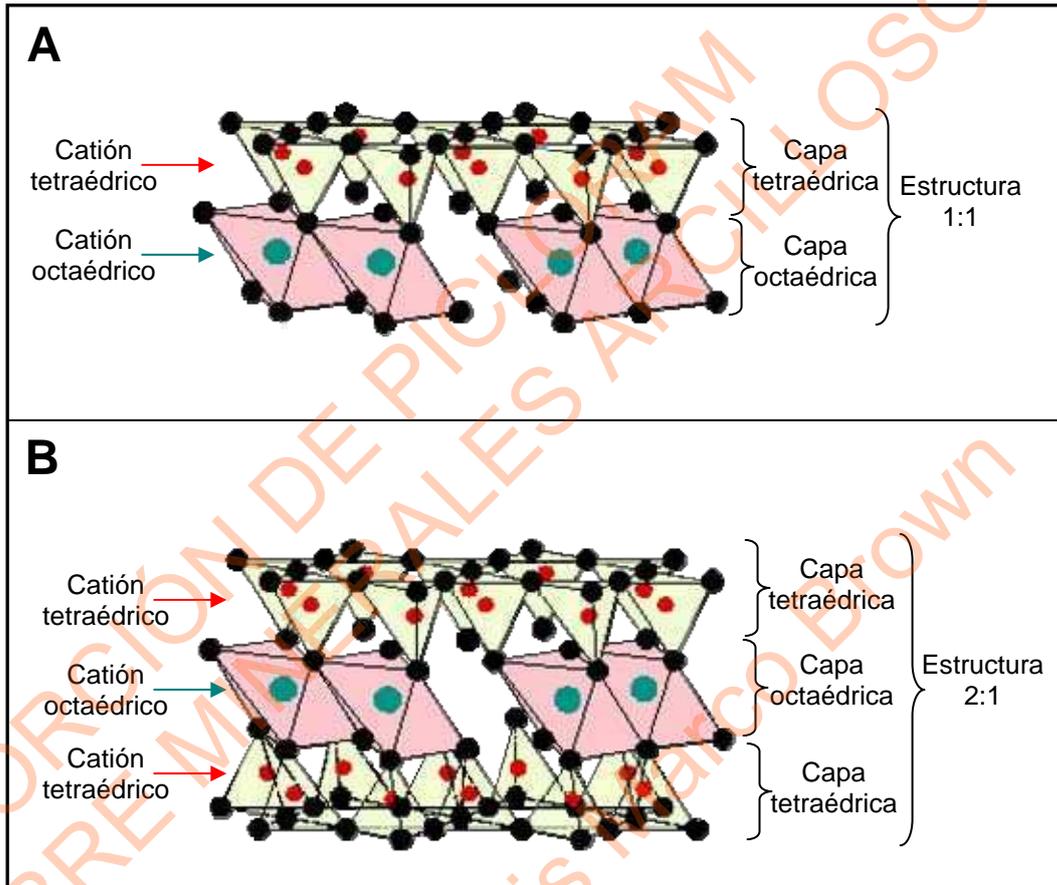


Figura 1.1.- Capas de minerales arcillosos.

Una estructura 1:1 se forma cuando una capa tetraédrica está unida a una capa octaédrica a través de átomos de oxígeno tal como se muestra en la Figura 1.1A. Una estructura 2:1 está compuesta por la unión de dos capas tetraédricas con una capa octaédrica como se muestra en la Figura 1.1B.

En un mineral arcilloso ideal los cationes ubicados en el centro de los tetraedros son Si^{4+} y los cationes en la capa octaédrica son Al^{3+} , sin embargo los minerales arcillosos poseen comúnmente sustituciones isomórficas en su estructura. La sustitución isomórfica se refiere al intercambio de uno de los cationes de la capa

tetraédrica u octaédrica por otro de tamaño y carga similar de tal manera que la deformación de la estructura cristalina sea mínima. Por lo tanto, el radio iónico determina qué átomo puede sustituir a los cationes en la capa tetraédrica u octaédrica. En este sentido, la sustitución de un Si^{4+} en la capa tetraédrica se produce generalmente por un Al^{3+} y la sustitución de un Al^{3+} en la capa octaédrica se puede realizar por un catión Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ó Cu^{2+} .

Las sustituciones isomórficas en los minerales arcillosos producen una carga negativa neta en la estructura del sólido que está dada por la carga negativa de los átomos de oxígeno que excede a la carga positiva de los cationes, cuando uno de ellos ha sido sustituido por otro de menor carga.

Otra clasificación de los minerales arcillosos está dada por la cantidad de cationes adyacentes consecutivos en la capa octaédrica del mineral. Los minerales arcillosos son considerados dioctaédricos si dos de cada tres posiciones de las disponibles están ocupadas y trioctaédricos si todas las posiciones disponibles están ocupadas.

Por ejemplo, si se considera un mineral cuya capa tetraédrica está ocupada sólo por cationes Si^{4+} , este mineral será dioctaédrico si existen sólo cationes trivalentes en la capa octaédrica con lo cual sólo hace falta llenar dos tercios de las posiciones para satisfacer la carga negativa de los seis grupos OH^- que rodean los tres posibles centros metálicos. Las estructuras que se muestran en la Figura 1.1 representan capas de minerales arcillosos dioctaédricos.

Si nuevamente se considera un mineral cuya capa tetraédrica está ocupada sólo por cationes Si^{4+} , la presencia de sólo cationes divalentes en la capa octaédrica hace que sea necesaria la ocupación de todas las posiciones octaédricas para poder satisfacer la carga negativa de los seis grupos OH^- que rodean los tres centros metálicos.

La presencia de sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica permite la existencia de estructuras dioctaédricas con metales divalentes y trivalentes en la capa octaédrica.

Los minerales arcillosos suelen encontrarse como capas apiladas separadas por una intercapa tal como se muestra en la Figura 1.2. Como se verá más

adelante, la superficie de las capas, los bordes y el espaciado interlaminar son determinantes en los procesos de adsorción de compuestos.

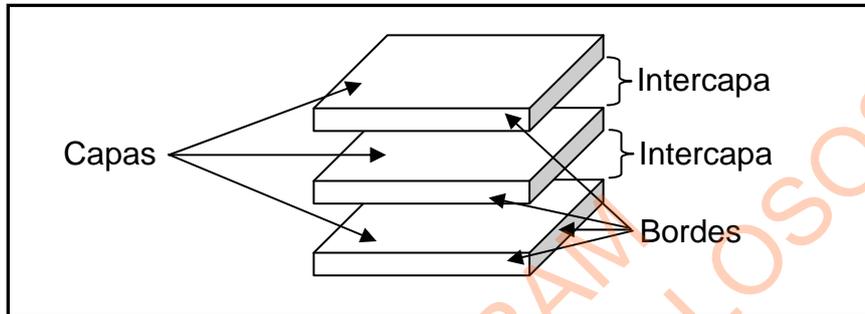
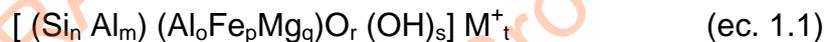


Figura 1.2.- Estructura macroscópica de algunos minerales arcillosos.

1.3 Estructuras de algunos minerales arcillosos

La fórmula estructural de los minerales arcillosos se puede expresar según la fórmula que se muestra como ec. 1.1



donde los elementos que se encuentran dentro del primer paréntesis son los que forman parte de la capa tetraédrica del mineral, los que se encuentran dentro del segundo paréntesis son los que constituyen la capa octaédrica, los oxígenos y oxhidrilos forman parte de ambas capas, el metal M ubicado fuera de los corchetes representa los cationes de intercambio como Ca^{2+} , Na^+ y K^+ presentes en la intercapa del material y finalmente los subíndices n-t son las relaciones estequiométricas que se pueden calcular como se explica en el apartado 3.1.

La estructura del mineral puede ser representada mediante la repetición de unidades de celda a las cuales hace referencia la fórmula del mineral. La carga de la estructura del mineral arcilloso por celda unidad del mineral, la cual tal como se explicó anteriormente es causada por las sustituciones isomórficas en la red cristalina, es conocida como $x(1)$ y es considerada constante. Por lo tanto el valor de x dependerá de la estructura del mineral y definirá a su vez ciertas características propias del mismo.

Dentro de los minerales arcillosos 1:1 están los caolínes, cuya especie más conocida es la caolinita, la cual pertenece a su vez al subgrupo de los minerales dioctaédricos. Tal como se muestra en la Figura 1.3, la caolinita está formada por capas constituidas por una capa tetraédrica con átomos de silicio en el centro de cada tetraedro unida con una capa octaédrica con cationes Al^{3+} en el centro de los octaedros. La caolinita tiene muy pocas sustituciones isomórficas por lo que la carga permanente x de la estructura tiende a cero, por lo que este mineral no necesita de cationes en su intercapa que compensen la carga negativa de la estructura. Consecuentemente las capas de la caolinita están unidas a través de puentes hidrógeno por lo que este mineral arcilloso no exhibe espaciado interlaminar tal como presentan algunos minerales 2:1.

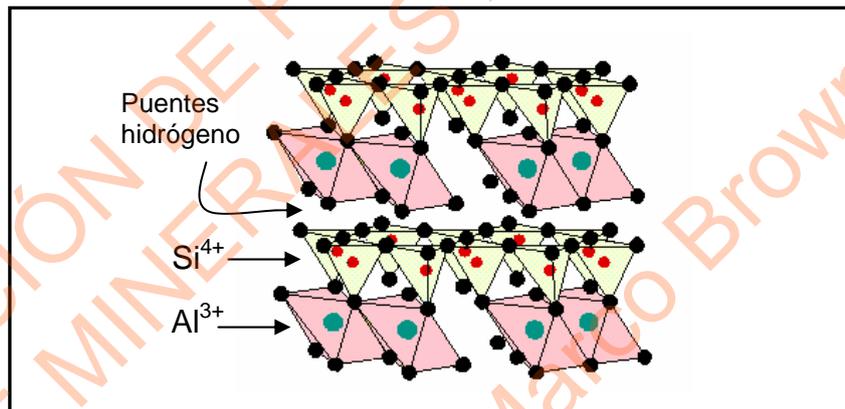


Figura 1.3.- Estructura de la caolinita.

Dentro de los minerales arcillosos 2:1 más estudiados se encuentran la montmorillonita, nontronita e illita. La montmorillonita y la nontronita pertenecen al grupo de las esmectitas y debido a que presentan sustituciones isomórficas en su estructura, la carga x tiene un valor distinto a cero, $x=0,2-0,6$ por lo que la existencia de cationes y moléculas de agua en la intercapa compensa la carga negativa de la estructura. Esta propiedad de la montmorillonita y de la nontronita de poder albergar en su intercapa cationes y moléculas de agua les confiere la característica de ser minerales arcillosos expandibles por lo que el espaciado interlaminar va a depender de los cationes y de la cantidad de agua presente en la intercapa. La estructura general de la montmorillonita se muestra en la Figura 1.4 donde se observa que en

la capa tetraédrica pueden existir átomos de aluminio sustituyendo a los de silicio y en la capa octaédrica las sustituciones isomórficas vienen dadas por átomos de hierro y/o magnesio.

Como se dijo anteriormente, la nontronita posee una estructura muy similar a la montmorillonita y la diferencia con ella es la presencia en la capa tetraédrica de una mayor cantidad de sustituciones isomórficas de átomos de silicio por átomos de aluminio, además de un mayor contenido de hierro en la capa octaédrica. La estructura de la nontronita también puede ser representada por la Figura 1.4.

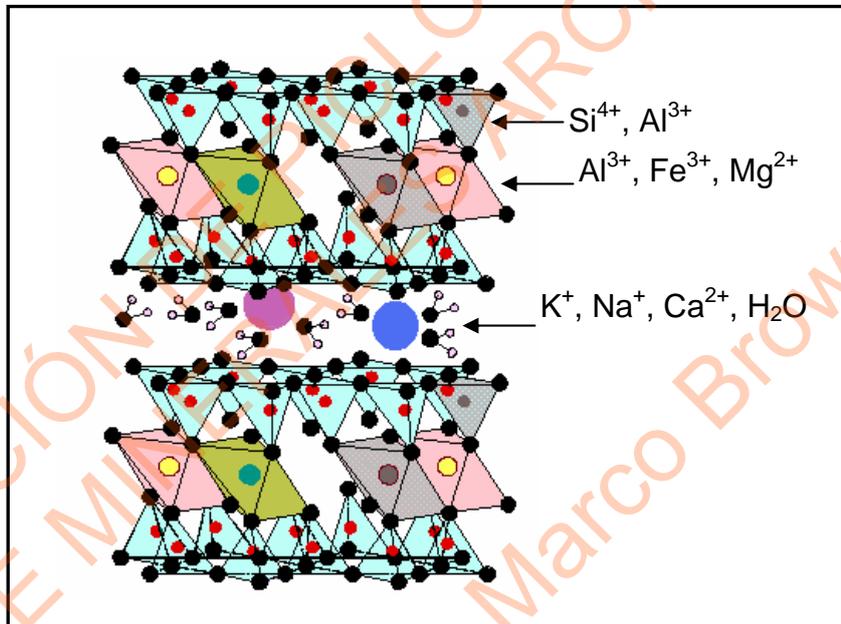


Figura 1.4.- Estructura característica de las esmectitas. La montmorillonita y la nontronita pueden ser representadas por esta estructura.

La illita posee mayor cantidad de átomos de aluminio en su capa tetraédrica que la montmorillonita o la nontronita, lo que le confiere una carga negativa permanente en su estructura más alta pudiendo tener un valor de x de hasta 0,8 por lo que la compensación de carga viene dada únicamente por la presencia de cationes K⁺ en su intercapa. Estas características hacen que pierda la capacidad de expansión del espaciado interlamilar por el ingreso de cationes o moléculas de agua. La estructura de la illita se muestra en la Figura 1.5.

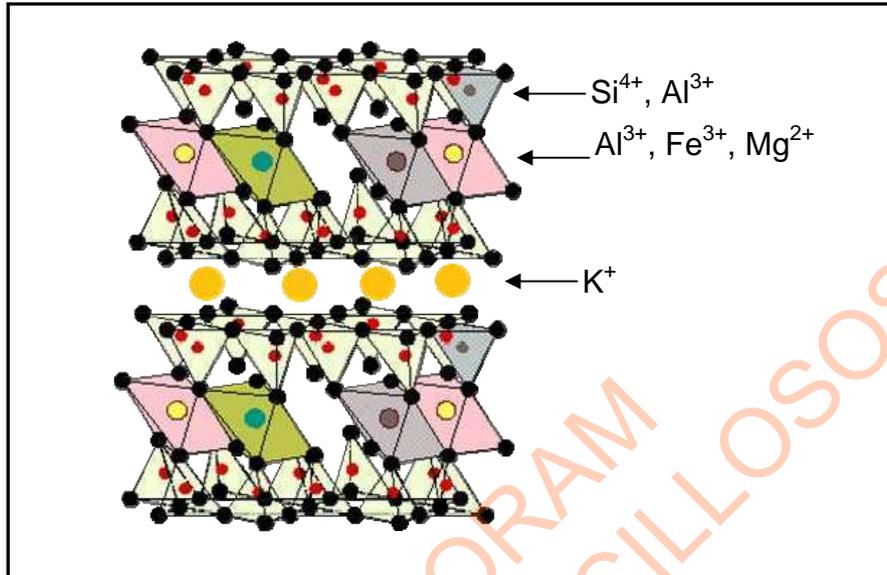


Figura 1.5.- Estructura de la illita.

Los minerales arcillosos poseen dos tipos de carga superficial, una carga negativa constante derivada de las sustituciones isomórficas en la estructura, tal como se explicó anteriormente, y una carga superficial variable que depende del pH del medio donde se encuentre el sólido. La carga superficial constante es independiente del pH y se produce durante la formación del mineral en la naturaleza. Tal como se dijo anteriormente, las caolinitas no presentan carga superficial constante debido a la baja sustitución isomórfica. No obstante, las esmectitas, vermiculitas, illitas, micas y cloritas exhiben una carga superficial constante considerable debido a las sustituciones isomórficas.

La carga variable de los minerales depende del pH debido a la protonación y desprotonación de los grupos oxhidrilo en la superficie del sólido, y su valor se hace más negativo con el aumento del pH y más positivo con la disminución del pH.

Las cargas negativas de los minerales están compensadas por la presencia de cationes llamados cationes de intercambio. En este sentido se define la capacidad de intercambio catiónico como una propiedad del mineral que está relacionada con la cantidad de cationes que puede albergar en su superficie. Las caolinitas, tal como se explicó anteriormente, están formadas por capas unidas por puentes de hidrógeno debido a la baja o nula carga negativa de su estructura y a que prácticamente no posee sustituciones isomórficas, por lo que no necesita de

cationes para compensar su carga. Las esmectitas, que poseen una carga negativa constante considerable, pueden albergar en su intercapa cationes, determinando de este modo una mayor capacidad de intercambio catiónico respecto a las caolinitas. Las illitas presentan en su intercapa cationes K^+ , los cuales poseen un radio de hidratación muy pequeño y un número de coordinación de 12, ajustándose muy bien en la intercapa del mineral y compensando la alta y constante carga negativa de su estructura. Debido a que la fuerza coulombica entre los cationes K^+ y la superficie del mineral es mayor que la fuerza de hidratación del catión sólo, se considera que las illitas presentan una intercapa parcialmente colapsada.

Las propiedades electrocinéticas, estructurales, de carga superficial, composición química y capacidad de intercambio iónico que poseen los minerales arcillosos, y que han sido algunas de ellas explicadas previamente, juegan un rol preponderante en los mecanismos de adsorción de especies orgánicas e inorgánicas en los suelos.

Los minerales utilizados en los estudios presentados en este trabajo fueron caolinita, montmorillonita, nontronita e illita cubriendo de este modo algunos de los principales componentes arcillosos presentes en los suelos.

1.4 Plaguicidas en el ambiente

Con el objetivo de proteger y aumentar la producción agrícola durante los pasados 50 años, se han producido y utilizado una gran variedad de plaguicidas (herbicidas, insecticidas, fungicidas) (2,3). Generalmente los plaguicidas se pulverizan como partículas muy finas suspendidas en medios acuosos, en presencia en algunos casos, de surfactantes, ó disueltos en compuestos orgánicos formando emulsiones con agua y presentando una gran superficie de contacto (4).

Debido a los diferentes métodos de aplicación y a las condiciones ambientales (lluvias, vientos, etc.) una cantidad significativa del plaguicida aplicado alcanza el suelo. Los plaguicidas que entran en contacto con el suelo pueden unirse a los constituyentes del mismo en diferentes formas y pasos de reacción química. También pueden ser transportados y sufrir degradación química y/o biológica. Los productos de degradación son de menor peso molecular, algunos volátiles y en ese caso se escapan a la atmósfera.

El comportamiento de los plaguicidas en los suelos es un fenómeno dinámico. Después de su aplicación, ellos pueden llegar hasta arroyos, ríos y lagos ó lixiviar a través del suelo. El transporte en los suelos ocurre en diferentes formas, pero generalmente es realizado a través del agua (5,6). La velocidad de permeación, ó lechado vertical, a través de los suelos y el drenaje de los plaguicidas conduce a la contaminación de las aguas subterráneas y/o superficiales de los cuerpos de agua (7, 8).

Los plaguicidas pueden ser adsorbidos sobre los constituyentes de los suelos tales como los minerales arcillosos, los óxidos metálicos y la materia orgánica (sustancias húmicas y fúlvicas). Dado que la adsorción es un proceso de equilibrio, estas uniones químicas son reversibles. En especial, los plaguicidas ácidos presentan poca retención por los suelos y sedimentos y por lo tanto pueden lixiviar rápidamente. Se ha encontrado que la adsorción de los plaguicidas ácidos depende del pH de la solución y que aumenta bajo condiciones ácidas donde el plaguicida se encuentra en su forma molecular (9, 10, 11).

Entonces, la solubilidad, las reacciones de hidrólisis y las reacciones químicas con las sustancias disueltas presentes en los medios naturales condicionarán la movilidad de estos compuestos así como la vida media, es decir la persistencia en el ecosistema. El efecto de la luz solar, la degradación biológica, el pH y la temperatura también tienen un impacto importante sobre este tipo de procesos.

La adsorción de los plaguicidas por los componentes del suelo es un proceso clave para determinar la disponibilidad de las sustancias tóxicas en el suelo y su transporte hacia aguas superficiales y subterráneas.

El conocimiento del grado de retención de los distintos contaminantes del suelo es esencial para predecir la extensión de la adsorción en los suelos y por lo tanto evaluar los riesgos por el uso del plaguicida así como el desarrollo de mejores tecnologías de remediación (12).

1.5 Picloram

El plaguicida picloram, ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico, que en adelante llamaremos PCM, es un herbicida sistémico de la familia de las piridinas que es

usado ampliamente para eliminar malezas en sembradíos de trigo, plantas leñosas, etc. Es comúnmente aplicado en la agricultura de Australia, Nueva Zelanda, Argentina y Brasil, presentando entre otros un efecto altamente tóxico sobre la microbiota y microflora del suelo (13, 14) y peces (15). Además, se ha estudiado la toxicidad de uno de sus formulados más comunes Tordon 75D®, encontrándose una disminución de las funciones oxidativas de partículas submitocondriales y de funciones respiratorias en la mitocondria en ratas, debido principalmente a los surfactantes contenidos en la fórmula (16). Según la FAO el PCM tiene una $DL_{50} \geq 4000$ mg/kg en ratas (17).

El PCM en agua presenta equilibrio ácido base con su base conjugada tal como se muestra en la Figura 1.6, teniendo un valor de pK_a de 2,3, por lo que se encuentra en su forma aniónica (desprotonado) a los valores de pH de la mayoría de los suelos naturales.

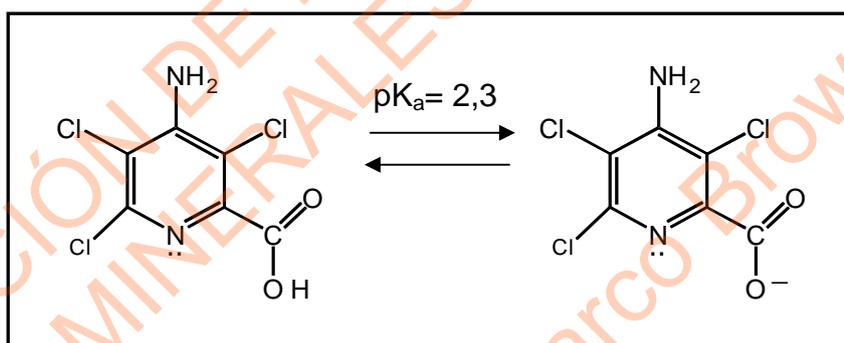


Figura 1.6.- Equilibrio ácido base del PCM.

El PCM genera una gran preocupación desde el punto de vista ambiental debido a su persistencia en el ambiente, pudiendo ser encontrado en suelo hasta 3 años después de su aplicación (18). La adsorción del PCM en suelos está relacionada con el contenido de materia orgánica ya que se encuentra como anión al pH de la mayoría de los suelos (19, 20, 21, 22). Hamaker y colaboradores (22) encontraron además que el PCM se adsorbe sobre óxidos de hierro y aluminio. Mientras algunos estudios indican que el PCM no se adsorbe sobre los minerales arcillosos (23, 24), Fast y colaboradores (25) reportaron muy recientemente la adsorción de PCM sobre caolinita, bentonita y montmorillonita, sin embargo, el

estudio no fue realizado manteniendo el pH constante así como tampoco se muestran las isothermas de adsorción.

A pesar de ser muy persistente, el uso del PCM también ha sido discutido debido a la baja afinidad por los componentes del suelo, especialmente los minerales arcillosos, por lo que ha sido caracterizado como un herbicida de elevado potencial de lixiviación (26, 27, 28, 29, 30). Además, Palma y colaboradores (31) realizaron un extenso estudio de monitoreo de plaguicidas sobre el río Traiguén, Chile, cerca de una zona de importante actividad agrícola, reportando la presencia de PCM en el agua.

La molécula de PCM, presenta centros básicos libres amino y carboxilatos, los cuales se constituirían en los principales grupos de unión en la superficie de los sólidos a ser utilizados como adsorbentes (32, 33).

1.6 Adsorción sobre minerales.

La adsorción es uno de los procesos químicos más importantes en los suelos y determina la disponibilidad de nutrientes, metales, plaguicidas y compuestos orgánicos, afectando el transporte de los mismos en los suelos.

Interacciones, tanto químicas como físicas, están involucradas en los procesos de adsorción. Las interacciones físicas pueden ser a través de fuerzas de van der Waals ó por la formación de complejos de esfera externa. Las interacciones químicas pueden ser a través de la formación de complejos de esfera interna que involucra procesos de intercambio de ligandos, enlaces covalentes ó enlaces hidrógeno.

Los tipos de grupos funcionales en la superficie de los minerales susceptibles a la interacción con metales, compuestos orgánicos y especies inorgánicas se ilustran en la Figura 1.7. Los grupos funcionales están conformados por centros metálicos deshidratados con un número de coordinación reducido que son considerados ácidos de Lewis (Figura 1.7A) y por grupos oxhidrilos unidos a los centros metálicos que son considerados bases de Lewis (Figura 1.7C y D). La Figura 1.7B representa la superficie coordinada con moléculas de agua, las cuales pueden ser intercambiadas por ligandos.

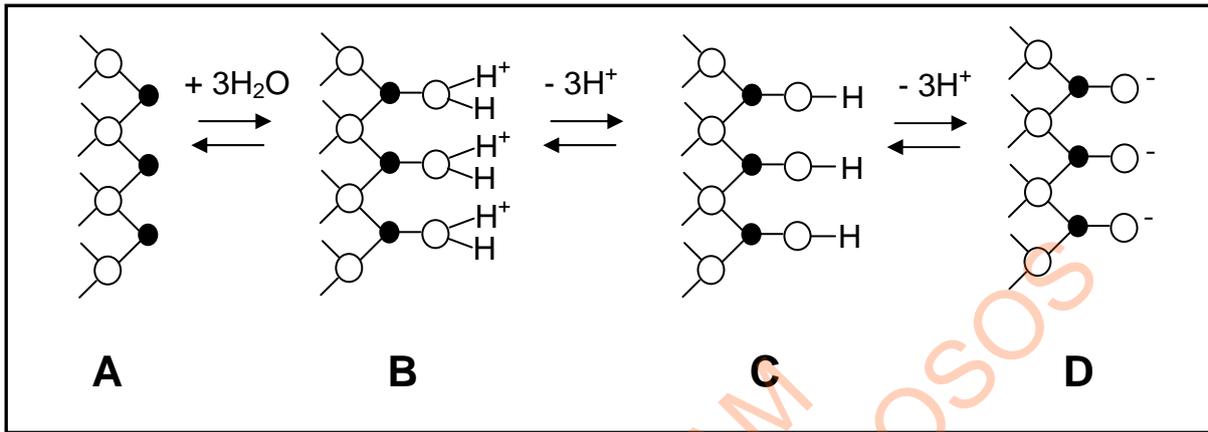
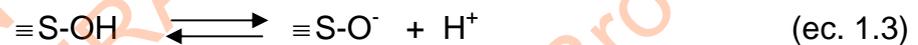
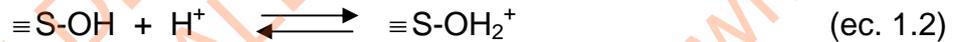


Figura 1.7.- Grupos funcionales en la superficie de un mineral. (●) Centro metálico ó silicio, (○) oxígenos. (A) Centro metálico ó silicio formando un ácido de Lewis, (B) superficie coordinada con moléculas de agua, (C) superficie coordinada con grupos oxhidrilo y (D) oxidrilos desprotonados.

La superficie protonada ó desprotonada mediante la adsorción de H⁺ ó OH⁻, respectivamente, puede ser representada por las ecuaciones 1.2 y 1.3.



donde S es un sitio ácido de Lewis y los oxidrilos superficiales desprotonados son bases de Lewis. La molécula de agua en la superficie es lábil y puede ser intercambiada por un anión orgánico ó inorgánico (ligando ó base de Lewis) formando un enlace con el centro metálico.

Como se dijo anteriormente la interacción de los grupos funcionales de la superficie con adsorbatos, iones o moléculas presentes susceptibles a la adsorción, se puede producir por procesos de complejación superficial mediante la formación de complejos de esfera externa o interna. La complejación superficial puede ocurrir también en los bordes de los minerales arcillosos. La formación de un complejo de esfera externa se produce cuando existe una molécula de agua entre el grupo funcional y el adsorbato. La interacción del adsorbato con el grupo funcional sin la presencia de moléculas de agua es considerada una complejación de esfera interna. Una representación esquemática de los complejos de esfera interna y externa se muestra en la Figura 1.8. La formación de complejos de esfera interna puede ser monodentada, por lo cual el adsorbato interacciona con un sólo grupo funcional ó

bidentado cuando el adsorbato interacciona con dos grupos funcionales en la superficie. Cuando el complejo bidentado se forma con dos grupos funcionales adyacentes se lo conoce como complejo puente.

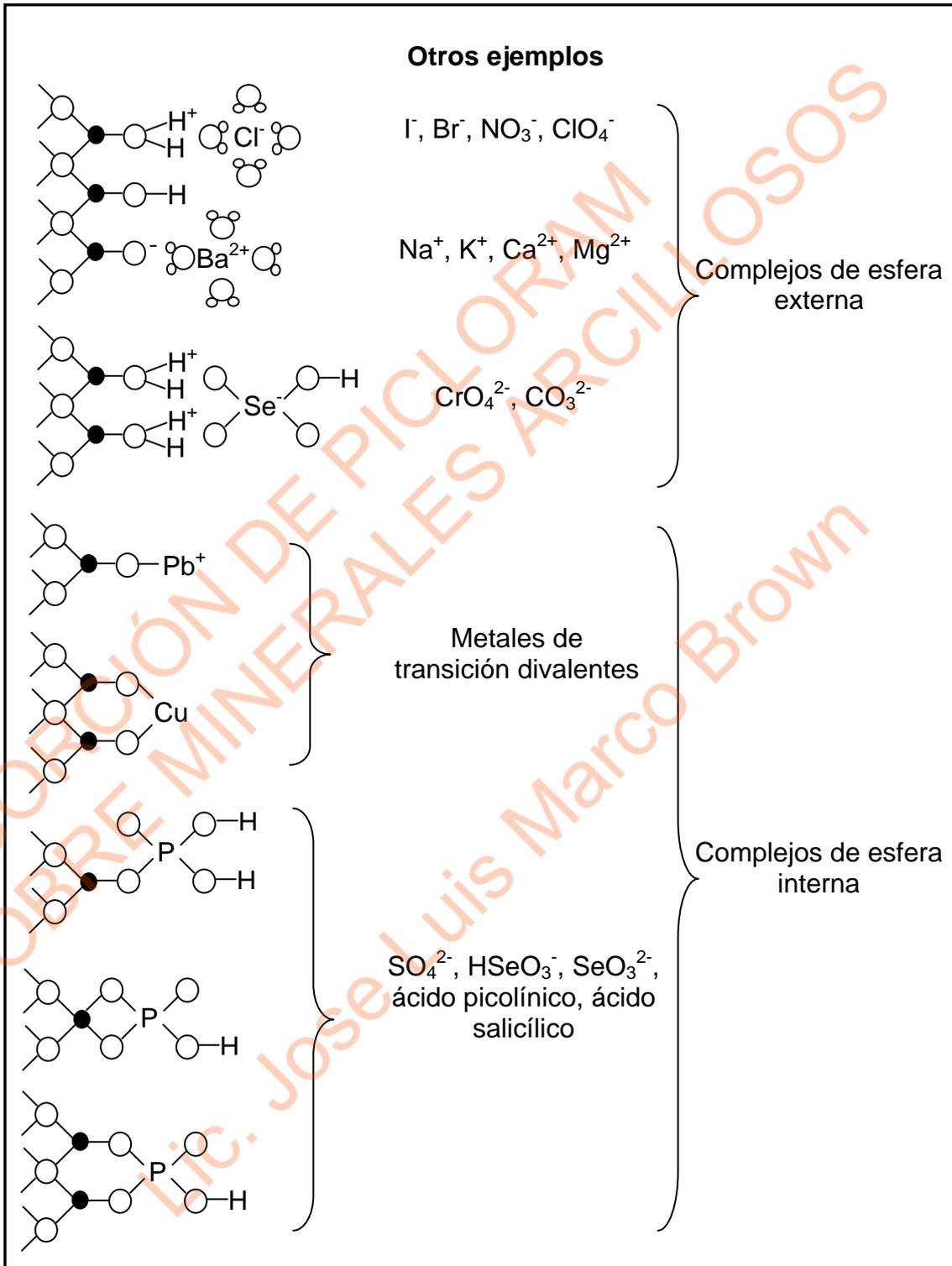


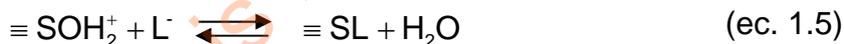
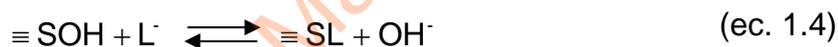
Figura 1.8.- Complejos de esfera interna y externa. (●) Centro metálico ó silicio, (○) oxígeno.

La formación de complejos de esfera externa involucra interacciones electrostáticas, es afectada por la fuerza iónica de la fase acuosa y ocurre sólo entre adsorbatos de carga contraria a la de la superficie del adsorbente.

En los complejos de esfera interna el enlace es de orden covalente ó iónico, los procesos de adsorción no dependen de la fuerza iónica de la fase acuosa ni de la carga de la superficie del adsorbente. La formación de complejos de esfera interna puede incrementar, reducir, neutralizar o invertir la carga de la superficie.

Tal como se observa en la Figura 1.8, la adsorción de aniones o ligandos con la superficie de los minerales puede ocurrir a través de la formación de complejos de esfera interna o externa. La adsorción de ligandos es fuertemente dependiente del pH obteniéndose una disminución de la cantidad de ligando adsorbido en la superficie con el aumento del pH. Este efecto queda evidenciado con la capacidad de protonación y desprotonación de la superficie, a valores bajos de pH la superficie tiene mayor cantidad de sitios cargados positivamente y la formación de complejos de esfera externa ocurre a través de atracciones electrostáticas mientras que la formación de complejos de esfera interna sucede a través del intercambio de un oxhidrilo ó una molécula de agua de la superficie por un ligando entrante.

La formación de complejos de esfera interna entre un ligando o anión, L, y un centro metálico o de silicio disponible por la salida de una molécula de agua, ocurre de acuerdo a las ecuaciones 1.4 y 1.5.



La neutralización de los oxhidrilos o la protonación de la superficie desplaza los equilibrios 1.4 y 1.5 hacia la formación de productos en concordancia con lo explicado anteriormente.

1.7 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción representan la relación entre la actividad o concentración en equilibrio del adsorbato en solución y la cantidad del mismo adsorbido en la superficie del adsorbente a temperatura constante y son usadas comúnmente para describir los fenómenos de adsorción (1).

La adsorción puede ser descrita según Sparks (1) mediante 4 tipos de isothermas, S, L, H y C tal como se muestra en la Figura 1.9. dichas isothermas, suelen representarse como el recubrimiento, Γ_{ads} , es decir la cantidad de sitios ocupados en la superficie del adsorbente, respecto de la concentración en equilibrio, C_{eq} , del adsorbato. En la isoterma de tipo S, la pendiente aumenta inicialmente con la concentración del adsorbato pero eventualmente disminuye, hasta hacerse cero cuando los sitios vacantes en la superficie del adsorbato han sido ocupados. Este tipo de isoterma indica que la afinidad de la superficie con el adsorbato es chica a bajas concentraciones del adsorbato y que luego aumenta con la concentración del adsorbato.

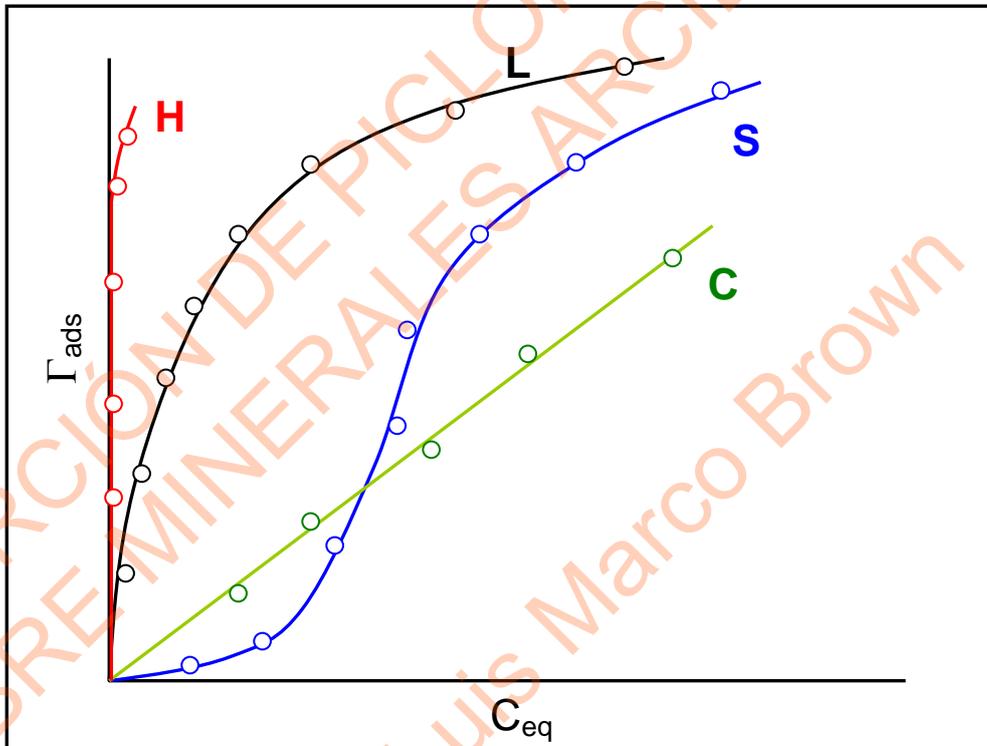


Figura 1.9.- Isothermas de tipo H, L, S y C.

Las isothermas de tipo H son indicativas de una interacción muy fuerte del adsorbato con el adsorbente y las de tipo C de un mecanismo de partición por el cual las moléculas o iones del adsorbato están distribuidas entre la fase interfacial, cercana a la superficie, y la solución, sin una interacción específica con el adsorbente.

Las isothermas de tipo L están caracterizadas por una disminución de la pendiente con el incremento de la concentración del adsorbato produciéndose la disminución de los sitios de adsorción disponibles en la superficie hasta lograr el recubrimiento máximo de la superficie del adsorbente. Este comportamiento puede ser explicado por una gran afinidad del adsorbente por el adsorbato a bajas concentraciones con una posterior disminución de la afinidad con el aumento de la concentración del adsorbato.

Existen diversos modelos basados en equilibrios de adsorción mediante los cuales se pueden ajustar los datos experimentales de una isoterma, entre los que se encuentran los modelos de Langmuir, Freundlich, doble capa, Stern, Temkin, Dubinin-Radushkevich, entre otros (1, 34, 35, 36). Los modelos de adsorción usados en este estudio fueron los de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich y son detalladamente explicados en el apartado 2.5.

1.8 Minerales de arcilla pilareados

La síntesis de minerales de arcilla pilareados, PILCs, se basa en el intercambio de los cationes interlaminares de los minerales arcillosos por especies catiónicas de mayor volumen, por lo general polioxocaciones, provocando un aumento del espaciado interlaminar de los minerales arcillosos. Las especies catiónicas que han ingresado a la intercapa se transforman en óxidos metálicos mediante tratamiento térmico con la subsiguiente disminución del ancho de intercapa, pero siendo este espaciado interlaminar final, mayor al del mineral arcilloso de partida. Mediante la síntesis de los PILCs se logra fijar las capas del mineral arcilloso mediante la formación de pilares, además, se logra un aumento de la porosidad y área superficial respecto al material de partida así como también la introducción de nuevos y diferentes sitios activos en la superficie del material, este proceso se esquematiza en la Figura 1.10.

Estos materiales 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 interlaminar y estabilidad térmica (37, 38, 39). En los últimos años se han sintetizado PILCs con pilares de óxidos de Cr, Zr, Al, Ti, y Fe, y/o de óxidos mixtos de estos metales (40,

41, 42, 43, 44, entre otros) con diferentes fines, entre los que cabe mencionar el uso de los mismos para catálisis (45), retención de compuestos orgánicos como CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_4 , 3-cloroanilina, atrazina y 3-clorofenol (46, 47) así como también de metales tóxicos como As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni y Zn entre otros (48, 49).

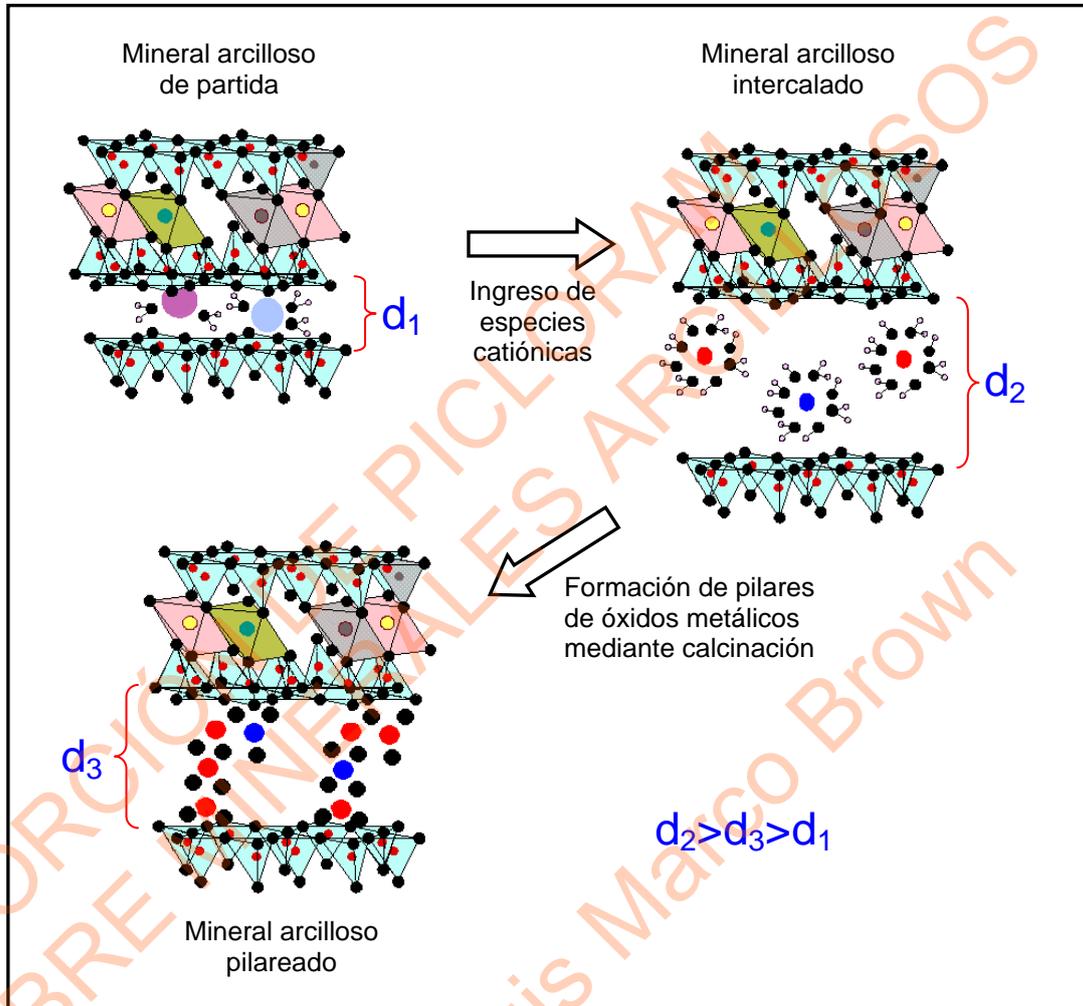


Figura 1.10.- Esquema de la síntesis de mineral arcilloso pilareado.
d= ancho de la intercapa

Los formulados de liberación lenta o controlada son materiales que pueden liberar a su entorno un compuesto ó sustancia que ha sido adsorbido previamente de manera, como su nombre lo indica, lenta o controlada. La liberación del compuesto de interés se inicia a partir de un cambio en la condición del entorno del formulado, como por ejemplo, un cambio de pH de la solución o suspensión.

Estos materiales han sido ampliamente estudiados para la liberación de drogas en el organismo a un nivel terapéutico tal que la concentración del

ingrediente activo se mantenga constante durante cierto tiempo, además de direccionar hacia un objetivo específico la entrega o liberación de la droga (50, 51).

También ha sido estudiada la utilización de estos materiales sintetizados a partir de minerales arcillosos para la liberación controlada de plaguicidas en el ambiente. Los beneficios en la utilización de estos materiales son aumentar la disponibilidad del plaguicida para mejorar el control de la planta deseada, reducir la frecuencia de la dispersión del plaguicida en el suelo y el lixiviado del mismo y por lo tanto el riesgo de contaminación de aguas subterráneas (52, 53).

1.9 Uso de ciclodextrinas para el aumento de la solubilidad en agua de compuestos orgánicos

Las ciclodextrinas (CD) son oligosacáridos cíclicos, obtenidos a partir de la degradación enzimática del almidón y formados por 6 a 12 unidades de α -D-glucopiranosas unidas a través de enlaces α -(1 \rightarrow 4) tal como se muestra en la Figura 1.11A. Las CD son cristalinas, altamente solubles en agua y tienen forma cíclica (Figura 1.11C) con una configuración tal que pueden ser representadas por un cono truncado con una cavidad en su interior como el de la Figura 1.11B.

Las ciclodextrinas más comunes son las α -CD, β -CD y γ -CD las cuales están formadas por 6, 7 y 8 unidades de glucosa respectivamente. α -CD posee un diámetro interno entre 4,7 y 5,3 Å, β -CD entre 6,0 y 6,5 Å y γ -CD entre 7,5 y 8,3 Å. Una de las características más relevantes es que su cavidad es hidrofóbica, debido a que los átomos de hidrógeno metilénicos y oxígenos glicosídicos están ubicados en el interior de la cavidad, y su cara externa es hidrofílica debido a los hidroxilos 2, 3 y 6. Esta característica le proporciona la capacidad para alojar moléculas orgánicas, llamadas moléculas huésped, en su interior, favoreciendo de este modo la solubilidad en agua del huésped. El compuesto resultante del ingreso de la molécula huésped en la cavidad de la CD es conocido como complejo de inclusión y su formación es un proceso de equilibrio dinámico que puede ser descrito por la ecuación 1.6 (54):



donde S es el sustrato (molécula huésped), L es el ligando (CD) y S_mL_n es el complejo de inclusión. $K_{m:n}$ es la constante de estabilidad aparente del complejo de inclusión y puede ser calculada mediante la ecuación 1.7.

$$K_{m:n} = \frac{[S_mL_n]}{[S]^m[L]^n} \quad (\text{ec. 1.7})$$

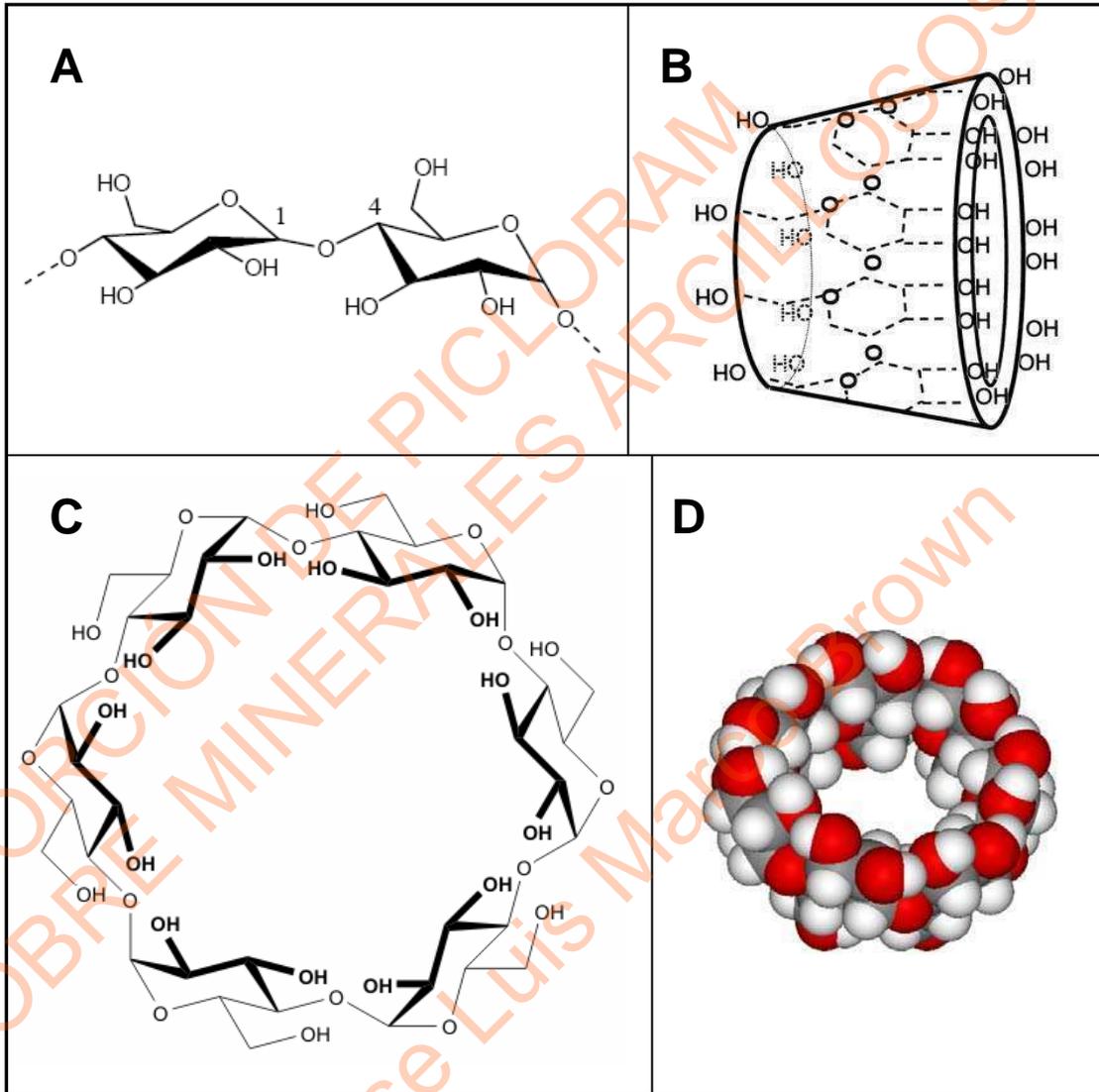


Figura 1.11.- (A) Enlace α -(1 \rightarrow 4) de dos moléculas de α -D-glucopiranosas, (B) configuración de cono truncado de la γ -CD, (C) configuración cíclica de la α -CD y (D) representación tridimensional de la β -CD.

Modificaciones a la estructura de las CD han sido realizadas vía sustitución en los grupos oxhidrilos 2, 3 y 6 con la finalidad de mejorar su solubilidad en agua ó de disminuir su toxicidad. Algunas de las CD obtenidas mediante la modificación de la

estructura de la β -CD son la metil- β -ciclodextrina llamada R-CD ó RAMEB-CD, y la hidroxipropil- β -ciclodextrina conocida como H β -CD ó HP β -CD.

Las CD han sido investigadas para su uso como liberadoras de drogas, agentes secuestrantes, aumento de la solubilidad de compuestos en solución acuosa y remediación de ambientes contaminados (55, 56).

1.10 Bibliografía

- 1 Sparks, D. L., Environmental Soil Chemistry, Academia Press, San Diego, USA, 1995.
- 2 Kenawy E.R. y Sherrington D.C., Controlled release of agrochemical molecules chemically bound to polymers, European Polymer Journal, 28, 841-862, 1992.
- 3 Akelah, A. Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations, Mater. Sci. Eng. C 4, 83-98, 1996.
- 4 CASAFE, Cámara de sanidad agropecuaria y fertilizantes. Uso seguro de productos fitosanitarios y disposición final de envases vacíos, 27-29, 2000.
- 5 Castillo, L., Ruepert, C. y Solis, E. Pesticide residues in the aquatic environmental, Environ.Toxicology and Chem., 19, 1942-1950, 2000.
- 6 Castillo, G., Díaz-Baez, M. C., Pica-Granados, Ronco, A. y Sánchez-Bain, A., 4ta Reunión Anual Setac Latinoamericana, Buenos Aires, Argentina. TA 36, 2001.
- 7 Jergentz, S., Mugni, H., Schulz, R. y Bonetto, C., Contaminación por plaguicidas y macroinvertebrados acuáticos en cuencas agrícolas, 4ta Reunión Anual Setac Latinoamericana, Buenos Aires, Argentina. SQ 8, 2001.
- 8 Loewy, M., Kirs, V. y Carvajal, G., Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region, The Science Total Environ., 225, 211-218, 1999.
- 9 Barja, B. C. y dos Santos Afonso, M., Aminomethylphosphonic Acid and Glyphosate Adsorption onto Goethite: A comparative Study, Environ. Sci. Technol., 39, 585-592, 2005.
- 10 Spadotto, C. A. y Hornsby A. G., Organic Compounds in the Environment. Sorption of Acidic Pesticides: Modeling pH Effects, J. Environ. Qual., 32, 949-956, 2003.
- 11 Damonte, M., Torres Sánchez, R. M. y dos Santos Afonso, M., Some Aspects of the Glyphosate Adsorption on Montmorillonite and its Calcined Form. Applied Clay Science, 36, 86-94, 2007.
- 12 Lagaly, G., Surface and Interlayer reactions: bentonites as adsorbents. Clays controlling the environment, 10th International Clays Conference, 137-144, 1993.
- 13 Prado, A. G. S. y Airoldi, C., A toxicity view of the pesticide picloram when immobilized onto a silica gel surface, Analytical and Bioanalytical Chemistry 376, 686-690, 2003.

- 14** Prado, A. G. S. y Airoidi, C., Toxic effect caused on microflora of soil by pesticide picloram application , *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 394-397, 2001.
- 15** Fairchild, J. F., Feltz, K. P., Sappington, L. C., Allert, A. L., Nelson, K. J. y Valle, J., An ecological risk assessment of the acute and chronic toxicity of the herbicide picloram to the threatened bull trout (*salvelinus confluentus*) and the rainbow trout (*onchorhynchus mykiss*), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 761-769, 2009.
- 16** Oakes, D. J. y Pollak, J. K., Effects of a herbicide formulation, Tordon 75D®, and its individual components on the oxidative functions of mitochondria, *Toxicology*, 136, 41-52, 1999.
- 17** Food and Agriculture Organization of The United Nations, FAO Specification and evaluations for agricultural pesticides, PICLORAM, <http://www.fao.org>
- 18** Lavy, T. L., Mattice, J. D., Massey, J. H., Skulman, B. W., Senseman, S. A., Gbur Jr., E. E. y Barrett, M. R., Long-term in situ leaching and degradation of six herbicides aged in subsoils, *Journal of Environmental Quality* 25, 1268-1279, 1996.
- 19** Biggar, J. W., Mingelgrin, U. y Cheung, M.W., Equilibrium and kinetics of adsorption of picloram and parathion with soils, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26, 1306-1312, 1978.
- 20** Spadotto, C. A. y Hornsby, A. G., Soil sorption of acidic pesticides: Modeling pH effects, *Journal of Environmental Quality*, 32, 949-956, 2003.
- 21** Farmer, W. J. y Aochi, Y., Picloram Sorption by Soils, *Soil Sci. Soc. Amer Proc.*, 38, 418-423, 1974.
- 22** Hamaker, J. W., Goring, C. A. I. y Youngston, C. R., Sorption and leaching of 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid in soils, *Advances in Chemistry Series*, 60, 23-37, 1966.
- 23** Grover, R., Adsorption of Picloram by Soil Colloids and Various Other Adsorbents., *Weed Science*, 19, 417-418, 1971.
- 24** Celis, R., Hermosín, M. C., Cornejo, L., Carriozza, M. J. y Cornejo, J., Clay-Herbicide Complexes to Retard Picloram Leaching in Soil., *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 503-517, 2002.
- 25** Fast, B. J., Ferrell, J. A., MacDonald, G. E., Krutz, L. J. y Kline, W. N., Picloram and aminopyralid sorption to soil and clay minerals, *Weed Science*, 58, 484-489, 2010.
- 26** Bovey, R.W., Richardson, C.W., Organic chemicals in the environment: Dissipation of clopyralid and picloram in soil and seep flow in the backlands of texas, *Journal of Environmental Quality*, 20, 528-531, 1991.
- 27** Celis, R., Real, M., Hermosín, M. C. y Cornejo, J., Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests, *European Journal of Soil Science*, 56, 287-297, 2005.

- 28** Krzyszowska, A. J., Allen, R. D. y Vance, G. F., Assessment of the fate of two herbicides in a Wyoming rangeland soil: Column studies, *Journal of Environmental Quality*, 23, 1051-1058, 1994.
- 29** Close, M. E., Magesan, G. N., Lee, R., Stewart, M. K. y Hadfield, J. C., Field study of pesticide leaching in an allophanic soil in New Zealand. 1: Experimental results, *Australian Journal of Soil Research*, 41, 809-824, 2003.
- 30** Close, M. E., Pang, L., Watt, J. P. C., Vincent, K. W., Leaching of picloram, atrazine and simazine through two New Zealand soils, *Geoderma*, 84, 45-63, 1998.
- 31** Palma, G., Sánchez, A., Olave, Y., Encina, F., Palma, R. y Barra, R., Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile, *Chemosphere*, 57, 763-770, 2004.
- 32** Loring, J. S., Karlsson, M., Fawcett, W. R., y Casey, W. H., Attenuated total reflection-Fourier-transform infrared and ²⁷Al-nuclear magnetic resonance investigation of speciation and complexation in aqueous Al(III)-picolinate solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4115-4129, 2000.
- 33** Jain, S. L., Bhattacharyya, P., Milton, H. L., Slawin, A.M.Z., Woollins, J. D., Synthesis and X-ray crystal structures of [pyH][Fe(pic)2Cl2] and [Fe2(μ2-OMe)2(pic)4] (Hpic= 2-picolinic acid), *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 423-425, 2004.
- 34** Veli, S. y Alyüz, B., Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials* 149, 226-233, 2007.
- 35** Srivastava, Vimal C., Swamy, Mahadeva M., Mall, Indra D., Prasada, Basheswar y Mishra, Indra M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- 36** Allen, S.J.; McKay, G. y Porter, J.F., Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 280, 322-333, 2004.
- 37** Klopogge, J.T., Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review, *Journal of Porous Materials*, 5, 5-41, 1998.
- 38** Ding, Z., Klopogge, J.T., Frost, R.L., Lu, G.Q. y Zhu, H.Y., Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications, *Journal of Porous Materials*, 8, 273-293, 2001.
- 39** Sapag, K., Mendioroz, S., Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: Pillared clays, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 41-149, 2001.

- 40** Cañizares, P., Valverde, J. L., Sun Kou, M. R. y Molina, C. B., 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, 1999.
- 41** Valverde, J. L., Romero, A., Romero, R., García, P. B., Sánchez, M. L. y Asencio, I., Preparation and characterization of Fe-PILCS. Influence of the synthesis parameters, *Clays and Clay Minerals*, 53, 613-621, 2005.
- 42** Aouad, A., Mandalia, T. y Bergaya, F., A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potencial industrial up-scaling, *Applied Clay Science*, 28, 175-182, 2005.
- 43** Belkhadem, F., Maldonado, A., Siebenhaar, B., Claces, J. M., Perez Zurita, M. J., Bengueddach, A. y Figueras, F., Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange, *Applied Clay Science*, 39, 28-37, 2008.
- 44** Farfan-Torres, E. M. y Grangea, P., Zirconium Pillared Montmorillonite: Influence of Reduced Charge of the Clay, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 60, 97-103, 1991.
- 45** Oliveira, L. C. A., Lago, R. M., Fabris, J. D., Solar, C., Sapag, K., Transition metals supported on AL-PILCS as catalysts for C₆H₅Cl oxidation, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20, 45-50, 2003.
- 46** Matthes, W. y Kahr, G., Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxy intercalated and pillared bentonite, *Clays and Clay Minerals*, 48, 593-602, 2000.
- 47** Heylen, I. y Vansant, E.F., The difference in adsorption capacity between Fe-PILCs and modified Fe-BuA- and Fe-Zr-PILCs, *Microporous Materials*, 10, 41-50, 1997.
- 48** Bhattacharyya K. G. y Gupta, S. S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114-131, 2008.
- 49** Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K., Lago, R. M., Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Applied Clay Science*, 22, 169-177, 2003.
- 50** Chourasia, M.K. y Jain, S.K., Pharmaceutical approaches to colon targeted drug delivery systems, *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6, 33-66, 2003.
- 51** Singh, B.N. y Kim, K.H., Floating drug delivery systems: An approach to oral controlled drug delivery via gastric retention, *Journal of Controlled Release*, 63, 235-259, 2000.
- 52** Undabeytia, T., Sopeña, F., Sánchez-Verdejo, T., Villaverde, J., Nir, S., Morillo, E. y Maqueda, C., Performance of slow-release formulations of alachlor, *Soil Science Society of America Journal*, 74, 898-905, 2010.

53 Maqueda, C., Villaverde, J., Sopeña, F., Undabeytia, T. y Morillo, E., Novel system for reducing leaching of the herbicide metribuzin using clay-gel-based formulations, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 11941-11946, 2008.

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

55 Jozefaciuk, G., Muranyi, A. y Fenyvesi, E., Effect of cyclodextrins on surface and pore properties of soil clay minerals, *Environmental Science and Technology*, 35, 4947-4952, 2001.

56 Wenz, G., Han, B.-H. y Müller, A., Cyclodextrin, rotaxanes and polyrotaxanes, *Chemical Reviews*, 106, 782-817, 2006.

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS
Lic. Jose Luis Marco Brown

CAPÍTULO 2

MÉTODOS ANALÍTICOS
EXPERIMENTALES

ADSORCIÓN DE CLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS
Lic. Jose Luis Marco Brown

2. MÉTODOS ANALÍTICOS EXPERIMENTALES

2.1 Introducción

Los materiales utilizados, así como los procedimientos de síntesis de los minerales de arcilla pilareados y la metodología para la caracterización de los sistemas estudiados se detallan a continuación.

2.2 Materiales

El agua utilizada en todos los ensayos fue obtenida de un sistema de purificación Milli-Q de Millipore Inc.

Los reactivos químicos utilizados, a menos que se indique lo contrario, fueron provistos por Merck (calidad analítica) y usados sin posterior purificación.

El herbicida picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico) (PCM) fue suministrado por SIGMA-Aldrich Co., y utilizado sin posteriores purificaciones, con una pureza del 97% (mínimo), su masa molar relativa, M_r , es de 241,46 g/mol y su solubilidad en agua a 25°C es de 430 ppm es decir que la concentración máxima a esa temperatura es de $1,78 \times 10^{-3}$ M.

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 μm 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 $125\mu\text{m}$. A la montmorillonita **wyo** se le realizó, mediante ultra centrifugación, un fraccionamiento por tamaño de partícula, menor a $2\mu\text{m}$ y mayor a $2\mu\text{m}$. Las muestras así obtenidas fueron denotadas como **wyo**< $2\mu\text{m}$ y **wyo**> $2\mu\text{m}$ respectivamente. Para ello se preparó una suspensión del mineral arcilloso en agua ($62,5\text{ g}$ de mineral/l de agua) y se mezcló con un agitador magnético hasta lograr una suspensión homogénea. Luego se centrifugó a 17000 rpm durante 45 minutos en una ultracentrifuga SIGMA 3-18k. Se descartó el sobrenadante y se retiró cuidadosamente con espátula el gel ubicado en la parte superior del sólido compactado en el fondo del tubo de centrifuga que es la fracción menor a $2\mu\text{m}$ (ver Figura 2.1). El sólido restante fue sucesivas veces resuspendido en agua y centrifugado, retirando la fracción menor a $2\mu\text{m}$ cada vez, hasta que no se observara la presencia de gel en la parte superior del sólido centrifugado. El sólido restante en el tubo de centrifuga corresponde a la fracción mayor a $2\mu\text{m}$. Finalmente se secaron los sólidos en estufa a 60° C hasta sequedad total.

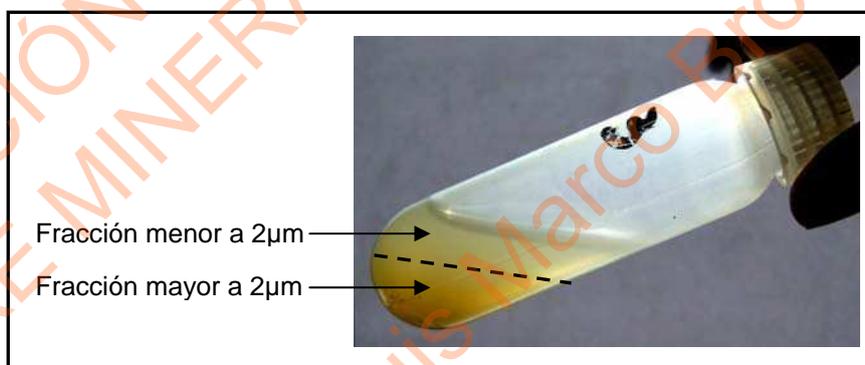


Figura 2.1.- Sistema después de haber ultracentrifugado una suspensión del mineral de arcilla wyo en agua. Se observan las fracciones del mineral por tamaño de partícula.

Las ciclodextrinas (CD) utilizadas fueron provistas por Cyclolab (Budapest) y denotadas como:

- **α -CD:** α -ciclodextrina, M_r : $972,84\text{ g/mol}$, Solubilidad (S)= $14,5\text{ g/100 ml}$.
- **β -CD:** β -ciclodextrina, M_r : $1134,98\text{ g/mol}$, S= $1,85\text{ g/100 ml}$.

- **R-CD**: metil- β -ciclodextrina (aleatoriamente metilada, RAMEB), M_r : 1303 g/mol
S=220 gr/100 ml.
- **H β -CD**: Hidroxipropil- β -ciclodextrina, M_r : 1309 g/mol, S=500 g/ml.

El mineral de arcilla pilareado con óxidos de aluminio, denotada como Alcom, fue provisto por SIGMA-Aldrich Co. mientras que los minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro u óxidos de aluminio y hierro se sintetizaron en el laboratorio según lo descrito en el apartado 2.3.

Tanto las CD como Alcom fueron utilizadas sin tratamiento previo.

El suelo empleado, llamado **CR**, es de tipo francoarenoso, clasificado como Typic Xeropsamment y fue obtenido de un pinar que se encuentra en la finca experimental La Hampa, situada en Coria del Río, Sevilla, España, perteneciente al 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.

En este trabajo de investigación todos los ajustes de pH se realizaron con una precisión de $\pm 0,10$ unidades de pH. Por motivos prácticos, los valores de pH se reportan sin cifras decimales.

2.3 Síntesis de minerales de arcilla pilareados

2.3.1 Minerales de arcilla pilareados con óxidos de Fe(III)

La síntesis de los minerales de arcilla pilareados con óxidos de Fe(III) se basó en una metodología reportada en la literatura (1, 2). 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 fuese 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**.

2.3.2 Minerales de arcilla pilareados con óxidos mixtos de Fe (III) y Al (III)

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 anteriormente donde 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**.

2.4 Caracterización de los materiales sólidos

2.4.1 Análisis químico elemental

Los minerales arcillosos fueron caracterizados por análisis químico elemental. Se determinó la composición de los mismos por Espectrometría de Emisión por Plasma Inducido (ICP-AES) previa digestión de la muestra por fusión con borato de litio.

2.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X de los sólidos se obtuvieron utilizando un equipo Philips 3020 con $\text{Cu K}\alpha$, 30 mA y 40 kV entre 3 y 60° (2θ) sobre muestras semiorientadas, que se obtuvieron colocando el sólido (en polvo) en el portamuestra y presionándolo luego suavemente con una espátula. Estos difractogramas se utilizaron para la cuantificación de los minerales arcillosos por el método de Rietveld (3, 4). Una explicación detallada de este método se encuentra en el anexo 9.1.

Las reflexiones $d(001)$ en los minerales de arcilla se observaron entre 2 y 12° (2θ) sobre muestras orientadas, previamente secadas a 60°C y mantenidas a humedad relativa (HR) de 0,47. La HR de 0,47 se obtiene colocando la muestra en un desecador conteniendo, en agitación, una solución saturada de KSCN. La orientación de la muestra se realiza colocando algunas gotas de una suspensión del sólido sobre un portamuestra y dejando que se seque al aire. De este modo, las láminas del mineral tienden por gravedad a orientarse en la gota mientras ésta se va secando.

2.4.3 Potencial zeta

El potencial zeta de suspensiones del mineral de arcilla se midió por microelectroforesis utilizando un equipo Zeta Potencial Analyzer 90Plus BIC. La movilidad electroforética está directamente relacionada con el potencial zeta y puede ser calculada a través de la ecuación de Smoluchowski (5). Las suspensiones se prepararon agitando 125 mg de sólido por litro de solución 10^{-3} M de KCl. El valor de pH de la suspensión se ajustó entre 3 y 9 con pequeños agregados de KOH y HCl concentrados, antes de la medición del potencial zeta.

2.4.4 Punto isoeléctrico (IEP_{pH})

El punto isoeléctrico (IEP_{pH}) se determinó mediante la medida del potencial de difusión (ver anexo 9.2). El equipo utilizado, Figura 2.2, para medir el potencial de difusión de la muestra se representa en el esquema que se muestra en la Figura 2.3. Este equipo consta de dos celdas conectadas a través de un cilindro, en el cual se coloca la muestra sólida cuyo pH se ajusta previamente al valor deseado mediante agregado, según corresponda, de ácido ó álcali (HCl(c) ó KOH(c)). Luego se realiza la medición para cada una de las muestras de la diferencia de potencial que se establece entre las dos celdas. Finalmente se grafica el número de transporte t^+ , que se calcula a partir del potencial medido, respecto del pH de la muestra. El IEP_{pH} corresponde entonces al valor de pH cuando $t^+=0,5$.



Figura 2.2.- Foto del equipo empleado para la medición del potencial de difusión en sólidos.

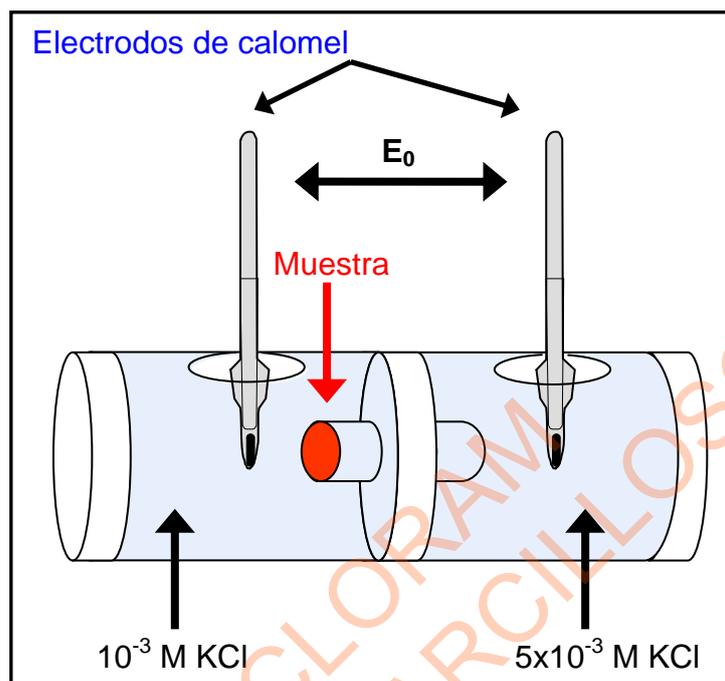


Figura 2.3.- Esquema simplificado de una celda de medición del potencial de difusión en sólidos coloidales.

2.4.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Las muestras se analizaron por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y se obtuvieron los espectros de la señal 1s del sodio, oxígeno, nitrógeno y carbono, 2p del hierro, cloro, silicio y aluminio y 2s del magnesio. Para las medidas 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. Al espectro obtenido se le restó la línea de base y el espectro resta se corrigió respecto al pico 1s de C (grafito) en 284,8 eV. Para el análisis de la señal se usó una función Gaussiana-Lorentziana con una relación porcentual %G-L de 70-30.

2.4.6 Área Superficial

La superficie externa (S_{N_2}) se determinó utilizando el método BET, basado en la teoría de Braunauer, Emmett y Teller (6) que consiste en aplicar diferentes presiones de N_2 a una muestra de masa conocida de mineral arcilloso a

temperaturas de nitrógeno líquido y obtener la cantidad de N_2 adsorbido en la muestra por diferencias de presión. La cantidad de N_2 adsorbido corresponde a la superficie externa (S_{N_2}) ya que el nitrógeno es incapaz de penetrar en la intercapa de los minerales arcillosos debido a que ésta es muy polar. Para el análisis por BET se utilizó un equipo Micromeritis 'AccuSorb 2100E' con N_2 (99.999 %) como adsorbato en muestras previamente secadas a $100^\circ C$ en alto vacío por 6 horas.

Por otra parte la superficie total de los minerales arcillosos (S_w) se determinó exponiendo la muestra de mineral a un ambiente con una HR conocida y por diferencia de masa respecto a una muestra seca se obtuvo la cantidad de agua adsorbida en sólido (7). El agua, por su carácter polar puede entrar en la intercapa del mineral arcilloso. Las muestras fueron mantenidas a HR de 0,56, lo que se obtiene colocándola en un desecador conteniendo, en agitación, una solución saturada de $Ca(NO_3)_2$.

Finalmente, la superficie específica de la intercapa (S_i) de los minerales arcillosos se calculó restando la superficie externa S_{N_2} a la superficie total S_w .

2.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido– Analizador de Energía Dispersiva por Rayos X

La morfología y tamaño de partícula se estimaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un microscopio Philips SEM 515 (Philips Export B.V., Eindhoven, The Netherlands) equipado con un Analizador de Energía Dispersiva por Rayos X (EDS) modelo EDAX PV9100 (EDAX International Inc., Prairie View, IL, USA), lo que permitió el análisis elemental *in situ* de los sólidos. Las muestras fueron montadas usando cinta de carbón y recubiertas con plata.

Algunas muestras fueron analizadas utilizando un microscopio Zeiss (FEG-SEM Zeiss LEO 982 GEMINI) equipado con EDS. Para la preparación de la muestra, una gota de una suspensión del sólido en agua se dejó secar al aire sobre un portamuestra de silicio. No se requirió recubrimiento metálico de la muestra.

2.4.8 Análisis termogravimétricos

Los análisis termogravimétricos se realizaron con un equipo Shimadzu DTA-50 y Shimadzu TGA-51. Para ello una masa conocida de la muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 800°C con un incremento de 10°C/min, en presencia de un flujo de nitrógeno de 20 ml/min. La pérdida de masa de las muestras se graficó en función de la temperatura y a través de la primera derivada se obtuvieron las temperaturas correspondientes a los picos de pérdida de masa debidos a los cambios físicos y/o químicos producidos en la muestra por el calentamiento.

La presencia de procesos exotérmicos o endotérmicos durante el calentamiento de la muestra se determinó mediante DTA.

2.4.9 Espectroscopía Mössbauer

Los espectros de Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro de aceleración constante convencional de 512 canales con una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ de actividad nominal de 50 mCi en geometría de transmisión. Las muestras en forma de polvo se dispusieron de tal manera que 105 mg ocuparan 1 cm^2 , obteniéndose de esta forma un espesor óptimo para el análisis según Long y colaboradores (8). La calibración se realizó usando como referencia $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Los espectros de Mössbauer fueron analizados usando la versión 1.05 del programa Recoil (9).

2.4.10 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los minerales arcillosos se determinó por el método del formaldehído (10). Para ello se equilibró una muestra de mineral en suspensión en una solución de NH_4Cl de concentración conocida durante 24 horas y luego se tituló con formaldehído el exceso de iones amonio presentes en la solución determinándose por diferencia, la cantidad de iones que se intercambiaron en el mineral arcilloso.

2.5 Experimentos de adsorción de PCM en minerales arcillosos y FeWyo

A una suspensión de 400 mg del sólido en 25 ml (relación 16 g/l) de una solución de concentración conocida de PCM, $C_{0,PCM}$, y fuerza iónica, $I=10^{-3}$ M, regulada con KCl, se le ajustó el pH añadiendo unas pocas gotas de HCl ó KOH concentrados y se mantuvo en agitación por al menos 72 horas. Parámetros como temperatura ($T=25^{\circ}\text{C}$) y pH se mantuvieron constantes durante todo el experimento. El intervalo de $C_{0,PCM}$ usado en los experimentos fue desde 41 a 4970 μM para valores de pH de 5 a 7 y de 41 a 1657 μM para pH 3. La máxima concentración $C_{0,PCM}$ utilizada, a cada valor de pH, fue elegida tomando en cuenta la solubilidad del herbicida.

Las muestras sólidas (SS) fueron separadas de la suspensión mediante centrifugación a 17.000 rpm durante 45 min, secadas a temperatura ambiente y mantenidas en un desecador conteniendo sílica gel ó congeladas para su conservación antes de ser analizadas. Las SS fueron rotuladas utilizando las siglas PCM, correspondientes a picloram, seguida del nombre del sólido. Por ejemplo, PCM-Wyo para el mineral arcilloso wyo al cual se le ha adsorbido picloram.

El sobrenadante fue filtrado usando una membrana de nitrato de celulosa de tamaño de poro de 0,22 μm y la concentración de PCM, C_{eq} , fue determinada por cromatografía iónica (CI) usando un equipo DIONEX DX-100 con detector de conductividad y un volumen de inyección de 25 μl . 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.

En algunos casos, la C_{eq} fue determinada por cromatografía líquida de alta *performance* (HPLC) usando un equipo Jasco PU-2089 Plus con un detector UV-Vis modelo UV-2079 Plus y un volumen de inyección de 20 μl . Para la separación del PCM se utilizó, a temperatura ambiente, una columna de fase reversa C_{18} , Microsorb-MV 100-5 de 250 mm de largo y 4,6 mm de diámetro. 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 fue de 3 min.

La concentración C_{eq} de PCM en el sobrenadante determinada en los casos donde se usó como adsorbente un mineral arcilloso expandible, como wyo, 428 ó nontronita, fue mayor a la concentración inicial debido a un efecto de concentración del adsorbato que ocurre en la solución cuando un volumen de agua es adsorbido durante el hinchamiento del mineral. Por lo tanto la C_{eq} fue recalculada tomando en cuenta el agua adsorbida determinada por diferencia de masa entre el sólido SS sin secar y el mineral seco, usando la ecuación 2.1, considerando que la densidad del agua es igual a 1 gr/ml y que las soluciones de trabajos son diluidas.

$$C_{eq} = \left[\frac{C_d * V_s}{V_i} \right] \quad (\text{ec.2.1})$$

donde C_d se refiere a la concentración de PCM determinada por CI ó HPLC en estos casos, V_s es el volumen del sobrenadante calculado usando la ecuación 2.2 y V_i es el volumen de solución donde se suspendió el mineral arcilloso.

$$V_s = 25 \text{ ml} - \frac{(m_{SS} - m_{mi,sec})}{\rho_{H_2O}} \quad (\text{ec.2.2})$$

donde m_{SS} y $m_{mi,sec}$ corresponden a la masa de SS sin secar y de mineral seco, respectivamente. ρ_{H_2O} es la densidad del agua a 25° C.

Las isotermas de adsorción de PCM se obtuvieron graficando el recubrimiento, Γ_{ads} , respecto de C_{eq} , donde Γ_{ads} es la cantidad de PCM adsorbido en el sólido, que representa la cantidad de sitios ocupados en la superficie y puede tener unidades de μmoles de PCM por masa ó por área del adsorbente ($\mu\text{moles/g}$ ó $\mu\text{moles/m}^2$). El Γ_{ads} se calcula en base a la diferencia entre los moles de adsorbato añadidos al comienzo del ensayo y los moles en la solución después de alcanzado el equilibrio. Las isotermas de adsorción fueron determinadas por duplicado y con un error experimental inferior al 5%.

Ensayos control para evaluar la estabilidad del PCM en medio acuoso se realizaron a diferentes valores de pH, agitando soluciones de PCM de concentraciones de 41 a 4970 μM y manteniendo la fuerza iónica constante (KCl 10^{-3} M). La concentración de PCM se midió mediante CI luego de 72 horas y por comparación con la concentración inicial se determinó que el PCM es estable a los valores de pH, temperatura y fuerza iónica utilizados en los ensayos de adsorción de

PCM sobre minerales arcillosos. Por lo tanto, la disminución de la concentración de PCM que ocurre durante los experimentos de adsorción se puede atribuir exclusivamente a procesos de adsorción sobre los minerales.

Las isothermas de adsorción obtenidas fueron, posteriormente, analizadas aplicando los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich y Temkin.

2.5.1 Isothermas de Langmuir

El modelo de Langmuir implica la disminución de sitios activos y disponibles en un adsorbente con el aumento de la concentración del adsorbato con el cual se encuentra en contacto. La isoterma de Langmuir supone una adsorción en monocapa y es determinada por la ecuación 2.3:

$$\Gamma_{\text{ads}} = \frac{\Gamma_{\text{max}} K_L C_{\text{eq}}}{(1 + K_L C_{\text{eq}})} \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde Γ_{max} es el recubrimiento máximo y se refiere a la máxima concentración del adsorbato ocupando sitios activos de la superficie del mineral; C_{eq} es la concentración del adsorbato en solución en equilibrio con el adsorbido y K_L es la constante de Langmuir la cual está relacionada con la energía de interacción entre el ligando y la superficie.

Debido a que las suposiciones que implica el modelo no son necesariamente válidas en superficies heterogéneas complejas, la ecuación de Langmuir, en algunos sistemas, sólo puede ser usada para propósitos cualitativos y descriptivos.

El ajuste de los datos experimentales con este modelo fue realizado usando el programa SigmaPlot 10.0.

2.5.2 Isothermas de Freundlich

Freundlich es un modelo de adsorción empírico el cual fue inicialmente utilizado para describir la adsorción de gases y de solutos, y que actualmente es ampliamente utilizado en la descripción de sistemas ambientales, específicamente la adsorción en suelos. La ecuación puede ser derivada suponiendo una distribución específica de los calores de adsorción en una superficie heterogénea. Este modelo

no predice la existencia de una saturación en la interacción del adsorbato con la superficie. Por el contrario, predice un recubrimiento infinito de la superficie, indicando una adsorción en multicapas. La isoterma es representada por la ecuación 2.4:

$$\Gamma_{\text{ads}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde K_F es la constante de Freundlich y ha sido asociada a la capacidad de adsorción del sólido y a su área superficial y $1/n$ ha sido relacionado con la intensidad de la adsorción y también con la heterogeneidad de la superficie y puede tener valores entre 0 y 1 (11).

La ecuación 2.4 puede ser transformada a su forma lineal aplicando logaritmos a ambos lados de la ecuación, resultando la ecuación 2.5.

$$\ln \Gamma_{\text{ads}} = \ln K_F + \frac{\ln C_{\text{eq}}}{n} \quad (\text{ec. 2.5})$$

El ajuste de los datos experimentales con la ecuación de Freundlich se realizó a través de un cálculo de regresión lineal de la ecuación 2.5 usando el programa de cálculo Excel. En algunos casos los datos fueron ajustados directamente con la ecuación 2.4 usando el programa SigmaPlot 10.0.

2.5.3 Isotermas de Dubinin–Radushkevich

Dubinin y Radushkevich (D-R) propusieron una ecuación que es usada en el análisis de isotermas para determinar si la adsorción ocurre por un proceso químico o físico. La ecuación de D-R (ec. 2.6) es más general que la del modelo de Langmuir (12) ya que no supone una superficie homogénea, un potencial de adsorción constante ni la ausencia de un impedimento estérico entre la partícula adsorbida y una partícula que se acerque

$$\ln \Gamma_{\text{ads}} = \ln \Gamma_{\text{max}} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{ec. 2.6})$$

donde Γ_{max} representa la capacidad máxima de adsorción del sólido, β es la constante de D-R y está relacionada con la energía de adsorción y ε es el potencial de sorción de Polanyi calculado por la ecuación 2.7

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (\text{ec.2.7})$$

donde R es la constante de los gases y tiene un valor de $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y T es la temperatura en Kelvin.

La adsorción de Polanyi supone un volumen fijo del espacio de adsorción cercano a la superficie del adsorbente y la existencia de un potencial de adsorción encima de esos espacios. El espacio de adsorción en la cercanía de la superficie de un sólido está caracterizado por una serie de superficies equipotenciales, es decir, que tienen el mismo potencial de adsorción. Este potencial de adsorción es independiente de la temperatura pero varía de acuerdo con la naturaleza del adsorbente y del adsorbato.

Los valores de β and Γ_{max} fueron calculados a partir de la pendiente y de la intersección de la curva resultante de graficar Γ_{ads} respecto de ε^2 .

Además, la energía libre de adsorción por molécula de adsorbato requerida para llevar un mol de ión desde el infinito en la solución hasta la superficie del adsorbente se calculó usando la ecuación 2.8.

$$E = (-2\beta)^{-1/2} \quad (\text{ec. 2.8})$$

2.5.4 Isotermas de Temkin

La isoterma de Temkin supone que el calor de adsorción de las moléculas en la superficie disminuye linealmente con el recubrimiento debido a interacciones adsorbato-adsorbato. Además supone que la adsorción está caracterizada por una distribución uniforme de valores de energías hasta alcanzar un máximo (13, 14). Esta isoterma está representada por la ecuación 2.9:

$$\Gamma_{ads} = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_{eq}) = B \ln(K_T C_{eq}) \quad (\text{ec. 2.9})$$

donde la constante $B = \frac{RT}{b}$ está relacionada con el calor de adsorción, R es la constante universal de los gases ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura (en grados Kelvin), b es la variación de la entalpía de adsorción, K_T es la constante de enlace

del equilibrio (μM^{-1}) correspondiente a la energía de máxima interacción y C_{eq} es la concentración en equilibrio (μM).

Las constantes B y K_T se determinaron a partir de la pendiente y de la intersección, respectivamente, de un gráfico de Γ_{ads} respecto de $\ln C_{\text{eq}}$.

2.6 Estudios de solubilidad de los complejos de inclusión picloram-ciclodextrinas (PCM-CD)

Para estudiar como varía la solubilidad del PCM en presencia de CD se pesó una cantidad conocida de PCM y se puso en contacto con un volumen de solución de CD, tal que se excediera la solubilidad del herbicida en agua a 25°C (430 mg/l). La concentración de solución de CD se varió como se especifica más adelante.

Para ello, se pesaron 20 mg de PCM los cuales se pusieron en contacto con 10 ml de solución de CD de concentración conocida, en el intervalo de 0-16 mM en el caso de la β -CD y de 0-100 mM en los casos de α -CD, R-CD y H β -CD. Para eliminar cualquier posible interacción en estado sólido, la solución de CD fue sonicada hasta disolución total antes de ser añadida a la masa de PCM. El ensayo se realizó por duplicado, en viales de vidrio de 25 ml, manteniendo una agitación constante a 25°C durante una semana, que es el tiempo estimado para que se alcance el equilibrio.

Las muestras fueron posteriormente filtradas y la concentración de PCM en el sobrenadante se determinó mediante 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 C₁₈, 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.

Los resultados obtenidos se representaron para obtener los diagramas de solubilidad correspondientes al PCM con las diferentes cantidades crecientes empleadas de CD.

2.7 Experimentos de adsorción de PCM en FeAlWyo y Alcom

Los ensayos de adsorción del herbicida en mineral de arcilla pilareado con aluminio y mineral de arcilla pilareado con hierro y aluminio se llevaron a cabo de forma similar a la descrita anteriormente.

En estos casos, la relación de suspensión usada fue de 1,6 g/l, dispersándose 24 mg del sólido en 15 ml de solución de PCM de concentración $C_{0,PCM}$ conocida. El intervalo de $C_{0,PCM}$ usado en los experimentos fue de 41 a 1657 μM . La C_{eq} fue determinada por HPLC según lo descrito en el apartado 2.6.

Las isothermas 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 isothermas se ajustaron mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin.

2.7.1 Adsorción de PCM en presencia de diferentes electrolitos

La adsorción de PCM en FeAlWyo50%Fe se realizó en presencia de los electrolitos NaCl, Na_2SO_4 y Na_2HPO_4 . Las condiciones experimentales fueron similares a las descritas en el apartado 2.7.

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 según la metodología indicada en el apartado 2.6.

2.7.2 Adsorción de PCM en presencia de CD

Los ensayos de adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe se realizaron en presencia de R-CD y H β -CD. Las condiciones experimentales fueron similares a las descritas en el apartado 2.7.

En estos experimentos, se suspendieron 24 mg del sólido en 15 ml de una solución conteniendo una relación de 4,970 ó 3,934 moles de PCM por cada 1000 moles de R-CD ó H β -CD, respectivamente. El intervalo de $C_{0,PCM}$ usado en las

experiencias fue de 414 a 4970 μM ó de 414 a 3934 μM en el caso del ensayo en presencia de R-CD ó de H β -CD, respectivamente.

La C_{eq} fue determinada por HPLC (ver apartado 2.6) y las isothermas 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} .

2.8 Preparación de formulaciones de liberación lenta

Formulados de liberación lenta de PCM sobre mineral de arcilla pilareado con Fe y Al, se sintetizaron adsorbiendo una cantidad conocida del herbicida. El formulado preparado fue denominado PCM-FeAlWyo.

La preparación de 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 (ver apartado 2.6) 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 μmoles de PCM/g de sólido.

2.9 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 μM de PCM. Cada ensayo se realizó por duplicado. El montaje experimental se muestra en la Figura 2.4. 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 (15). 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 (ver apartado 2.6). 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.

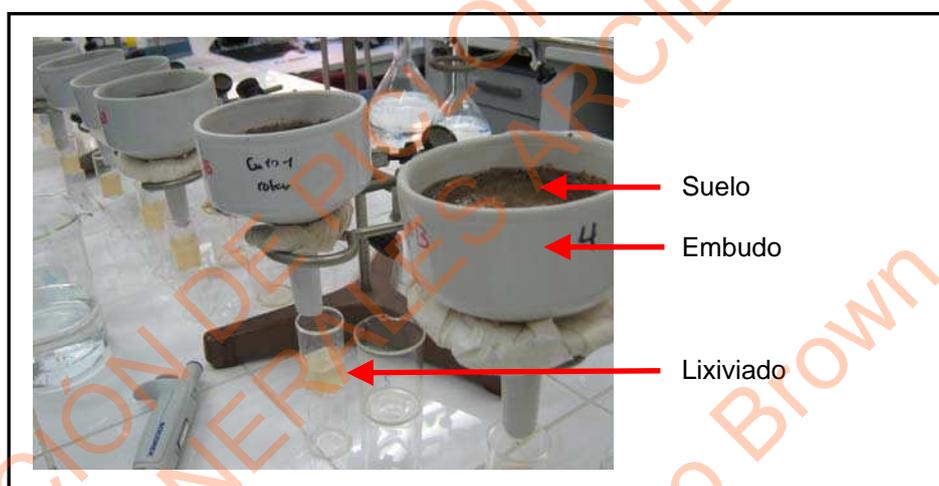


Figura 2.4.- Montaje experimental de los ensayos de elución de PCM en suelos.

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

2.10 Análisis por FT-IR

El análisis mediante espectroscopía de absorción en el rango de energía del infrarrojo con transformada de Fourier se realizó sobre muestras de minerales acillosos en un equipo FTIR Spectrum One de Perkim Elmer. Para ello, se prepararon pastillas de KBr conteniendo 0,3 mg de muestra sin tratar y 200 mg de KBr.

2.11 Bibliografía

- 1 Belkhadem, F., Maldonado, A., Siebenhaar, B., Claces, J. M., Perez Zurita, M. J., Bengueddach, A. y Figueras, F., Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange, *Applied Clay Science*, 39, 28-37, 2008.
- 2 Cañizares, P., Valverde, J. L., Sun Kou, M. R. y Molina, C. B., 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, 1999.
- 3 Rietveld, H. M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystal.*, 2, 65, 1969.
- 4 Rodríguez-Caravajal, J., Fullprof, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstracts XV of Congress of the IUCr, Toulouse, France, pp. 127, 1990.
- 5 R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York, 1981.
- 6 Brunauer, Emmett and Teller, The adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, pp. 309–319, 1938.
- 7 Torres Sánchez, R. M.; Falasca, S., Specific surface and surface charges of some Argentinean soils. *Z. Pflanz. Boden.* 160, 223-226, 1997.
- 8 Long, G. J., Cranshaw, T. E., Longworth, G., The ideal Mössbauer effect absorber thickness, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, 6, 42–49, 1983.
- 9 Lagarec, K., Rancourt, D.G. *Mössbauer Spectral Analysis Software, Version 1.0*, Department of Physics, University of Ottawa. 1998.
- 10 Reeve, N. y Summer, M. E., Cation Exchange Capacity and Exchangable Aluminum in Natal Oxisols, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 38-42, 1971.
- 11 Essington, Michael E., *Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach.*, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- 12 Veli, S., Alyüz, B., Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials* 149, 226-233, 2007.
- 13 Srivastava, Vimal C., Swamy, Mahadeva M., Mall, Indra D., Prasada, Basheswar y Mishra, Indra M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- 14 Allen, S.J.; McKay, G.; Porter, J.F., Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems *J. Colloid Interface Sci.* 280, 322–333, 2004.

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

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS

Lic. Jose Luis Marco Brown

CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE MINERALES ARCILLOSOS

ADSORCIÓN DE PÉLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS
Lic. Jose Luis Marco Brown

3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES ARCILLOSOS

3.1 Introducción

Los minerales arcillosos wyo, 428, nont, illi, kao y el mineral de arcilla pilareado FeWyo se caracterizaron por análisis químico elemental, EDS, y difracción de rayos X. Además, se determinó el potencial zeta, IEP_{pH} , CIC, área superficial (S_w y S_{N_2}) y se obtuvieron micrografías por SEM de las muestras. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

3.2 Análisis químico elemental y superficial

Los minerales arcillosos fueron caracterizados por análisis químico elemental y por análisis químico superficial mediante EDS. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1. Los valores informados para el análisis superficial son valores promediados sobre varias medidas realizadas en diferentes zonas superficiales de cada muestra. Uno de los espectros EDS obtenido para cada una de las muestras está representado en la Figura 3.1.

Las diferencias encontradas entre ambos métodos analíticos son debidas a que el método químico, es un promedio de toda la muestra mientras que el realizado por EDS es una medida superficial, obteniéndose valores de la composición microscópica localizada en el sitio de medida.

La incorporación de Fe en la FeWyo respecto a la wyo se observa claramente por el incremento del porcentaje del metal. Además, el contenido de hierro en la superficie aumentó drásticamente con el pilareado como lo indica la Figura 3.1F.

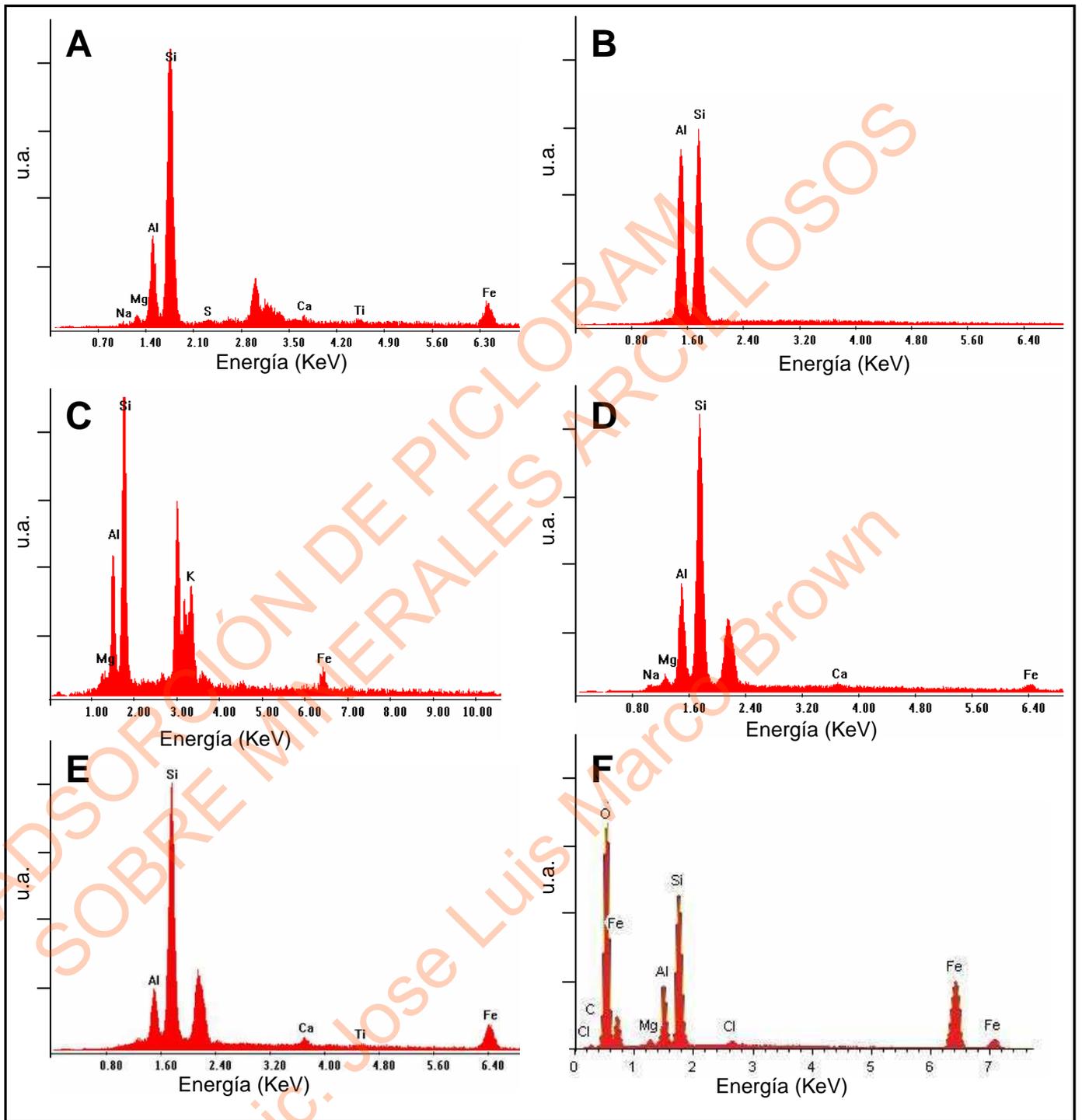


Figura 3.1.- Espectros de EDS obtenidos para los sólidos 428 (A), kao (B), illi (C), wyo (D), nont (E) y FeWyo (F).

3.- Caracterización de los minerales arcillosos

Tabla 3.1.- Análisis elemental por métodos químicos y superficiales de los minerales estudiados expresados como porcentaje en óxidos

Métodos químicos de análisis elemental								
Mineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
nont	42,54	11,55	20,60	1,68	0,71	0,04	0,06	1,31
illi	57,82	19,00	5,26	0,97	2,54	0,21	6,03	0,89
wyo	56,03	19,65	3,41	0,81	2,44	2,40	0,39	0,13
428	57,51	17,15	4,51	0,70	2,43	2,49	0,22	0,41
Kao	48,90	39,05	0,32	-	-	-	-	1,62
FeWyo	35,03	12,58	50,54	0,16	1,28	0,19	0,22	-
Análisis superficial (EDS)								
Mineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
nont	44,92	12,47	12,86	2,75	2,28	-	-	1,98
illi	49,53	19,06	10,45	-	4,08	-	16,88	-
wyo	63,09	19,83	9,03	1,46	3,69	2,80	1,21	1,82
428	62,13	18,86	12,17	0,87	3,36	2,19	-	1,97
Kao	45,10	40,18	-	-	-	-	-	1,00
FeWyo	25,01	17,32	56,73	-	0,94	-	-	-

Las fórmulas estructurales de las muestras se determinaron utilizando los resultados del método químico de análisis elemental detallados en la Tabla 3.1 y la metodología indicada en Siguin y colaboradores (1, 2, 3) donde se establece que la fórmula estructural de los minerales arcillosos se puede expresar según la ecuación 3.1:



donde los elementos que se encuentran dentro del primer paréntesis son los que forman parte de la capa tetraédrica del mineral, los que se encuentran dentro del segundo paréntesis son los que constituyen la capa octaédrica, los oxígenos y oxhidrilos forman parte de ambas capas y finalmente el metal M ubicado fuera de los corchetes representa los cationes de intercambio como Ca²⁺, Na⁺ y K⁺ presentes en la intercapa del material y está relacionado con la CIC.

Los parámetros α , φ , μ y σ se calculan de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{6m + 3,029f}{A} \quad (\text{ec. 3.2})$$

$$\varphi = \frac{3,029f}{A} \quad (\text{ec. 3.3})$$

3.- Caracterización de los minerales arcillosos

$$\mu = \frac{6m}{A} \quad (\text{ec. 3.4})$$

$$\sigma = 4 - \frac{4,025a}{A} \quad (\text{ec. 3.5})$$

donde A se calcula mediante la ecuación 3.6 y m, f y a son los porcentajes de los óxidos MgO, Fe₂O₃ y Al₂O₃, respectivamente, determinados por análisis químico elemental.

$$A = m + 0,791a + 0,505f + 0,671s \quad (\text{ec. 3.6})$$

donde m, f y a tienen el mismo significado que en las ec. 3.2 a 3.5 y s es el porcentaje de SiO₂, obtenido por análisis químico elemental.

Las fórmulas estructurales calculadas se indican en la Tabla 3.2. La relación estequiométrica para los cationes de intercambio de las montmorillonitas de 0,32 y 0,26 para Wyo y 428 respectivamente, indica que ellas tienen distinta CIC. La mayor capacidad de intercambio catiónico de la nontronita, reflejada por el alto valor del subíndice de M obtenido, es producida principalmente por las sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en la capa tetraédrica. En todos los minerales el exceso de carga resultante queda, a su vez, compensado por un incremento en los cationes de intercambio. Para la determinación de la fórmula estructural de la caolinita, son necesarios análisis complementarios, que permitan discernir si los óxidos de Fe y Ti son componentes de la estructura ó se encuentran separados de ella.

Tabla 3.2.- Fórmulas estructurales de las muestras.

Mineral	
nont	$[(\text{Si}_{3,42} \text{Al}_{0,58}) (\text{Al}_{0,63} \text{Fe}_{1,28} \text{Mg}_{0,09}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2] \text{M}^{+}_{0,57}$
illi	$[(\text{Si}_{3,94} \text{Al}_{0,06}) (\text{Al}_{1,43} \text{Fe}_{0,27} \text{Mg}_{0,26}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2] \text{M}^{+}_{0,32}$
wyo	$[(\text{Si}_{3,94} \text{Al}_{0,06}) (\text{Al}_{1,56} \text{Fe}_{0,18} \text{Mg}_{0,26}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2] \text{M}^{+}_{0,32}$
428	$[(\text{Si}_{3,99} \text{Al}_{0,01}) (\text{Al}_{1,50} \text{Fe}_{0,24} \text{Mg}_{0,26}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2] \text{M}^{+}_{0,26}$

3.3 Análisis por difracción de rayos X

Los difractogramas de DRX obtenidos para todos los minerales se muestran en la Figura 3.2. El análisis cuantitativo por el método de Rietveld indicó una pureza de 77, 98, 100, 98 y 94% para illi, kao, nont y las montmorillonitas wyo y 428 respectivamente. En la muestra wyo, se detectó la presencia de cuarzo y en la 428 se identificó clinoptilolita, cuarzo y trazas de yeso.

El análisis de los picos de difracción $d(020)$, $(1\bar{1}0)$ y $(11\bar{1})$ para la caolinita permitió determinar su índice de cristalinidad de Hinckley (4) y de Stoch (5), obteniéndose los valores de 0,99 y 1,00, respectivamente, lo que indica una alta cristalinidad de la muestra. El análisis de los picos de difracción $d(003)$, $(1\bar{3}1)$ y (131) permitió calcular el índice de Lietard (6) con un valor de 1,13, lo cual también indica una muestra de alta cristalinidad. Para una explicación detallada del procedimiento para la determinación de los índices de Hinckley, Stoch y Lietard, ver anexos 9.3, 9.4 y 9.5.

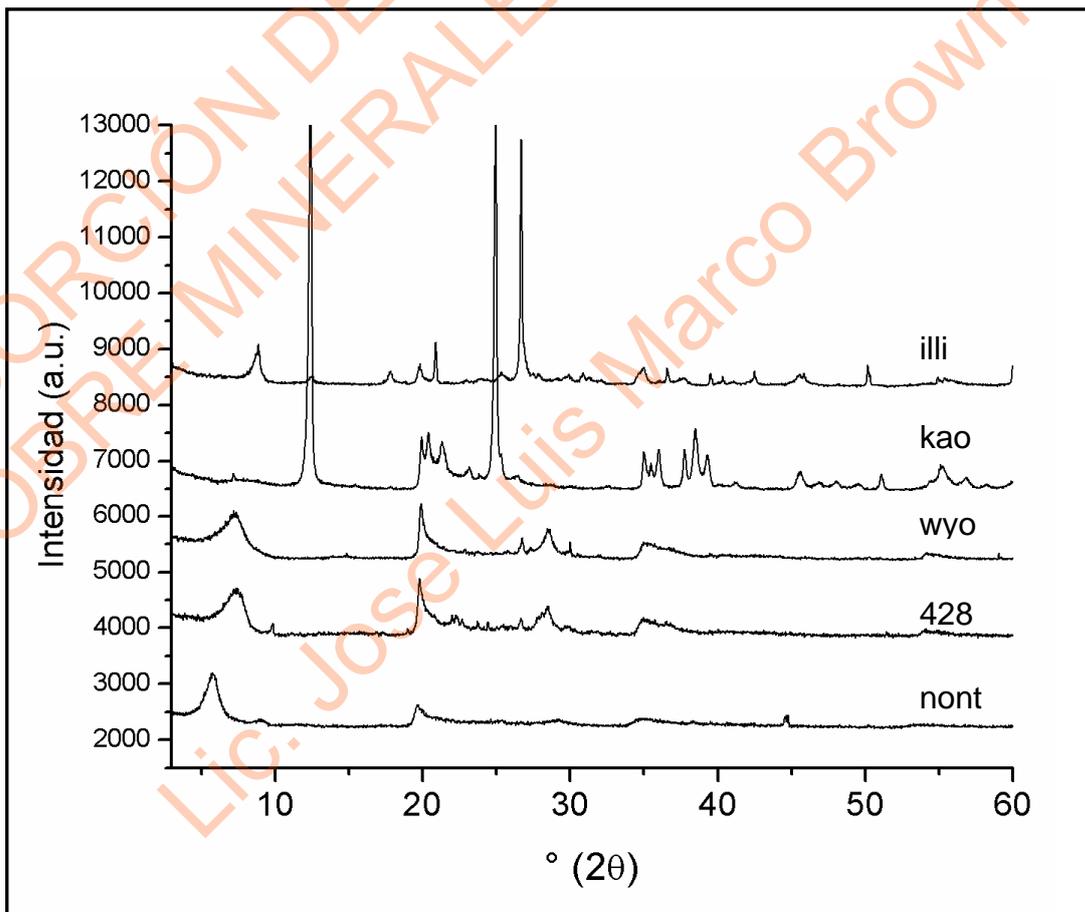


Figura 3.2.- Difractogramas de rayos X de los minerales.

El difractograma (Figura 3.3) correspondiente a la wyo, muestra el pico d(001) a 1,1 nm ($7,3^\circ$ (2θ)) lo que indica el predominio de intercapas hidratadas en el mineral (7) tomando en cuenta que el pico d(001) de la pirofilita a 0,97 nm revela la ausencia de agua en la intercapa (8).

En la Figura 3.3 se observa que la incorporación de Fe en la intercapa de la wyo, durante la síntesis de la FeWyo, produjo la desaparición del pico de reflexión d(001) (9, 10), lo que evidencia una modificación en la estructura de la montmorillonita. La presencia y posición del pico de reflexión d(001) a valores de $\varphi(2\theta)$ entre 0 y 10 permite determinar el ancho de la intercapa de estas estructuras (11, 12, 13).

El espaciado interlaminar, informado en la literatura, para minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro sintetizados por hidrólisis de sales de hierro está dentro del intervalo entre 0 y 8° (2θ) a pesar de ser utilizadas condiciones experimentales de síntesis similares (14). Los valores de espaciado interlaminar, han sido asignados a la formación de distintas estructuras de este material. Chen y colaboradores (10) informaron la existencia de un pilareado ordenado como resultado de una síntesis a temperatura ambiente y tiempo menor a 3 horas y la aparición de material deslaminado mediante una síntesis con un tiempo de duración mayor a las 12 horas. Sin embargo, Cañizales y colaboradores (15) no encontraron estructuras deslaminadas mediante una síntesis llevada a cabo por más de 12 horas.

Por otro lado, Yuan y colaboradores (14) encontraron para Fe-PILCs sintetizadas usando una relación $[\text{OH}]/[\text{Fe}^{+3}]=2$ un pico de reflexión a un valor de $1,2^\circ$ (2θ) que lo asignan a la existencia de una estructura porosa y no a la formación de pilares. Además, Agag y colaboradores (16) adjudican la desaparición de la banda d(001) a la pérdida de regularidad en la estructura de capas de la montmorillonita.

Como ya se indicó en un párrafo anterior, la incorporación de Fe en la intercapa de la wyo durante la síntesis de la FeWyo produjo la desaparición del pico de reflexión d(001). Dado que el equipo de rayos X utilizado para la obtención de los difractogramas de nuestras muestras sólo permitió trabajar hasta un valor de 2° (2θ), para verificar la existencia de un pico a ángulos inferiores a 2° (2θ) y establecer el

3.- Caracterización de los minerales arcillosos

ancho de la intercapa existente en la FeWyo habría que realizar un análisis por rayos X a bajos ángulos, lo que requiere de equipamiento no disponible actualmente.

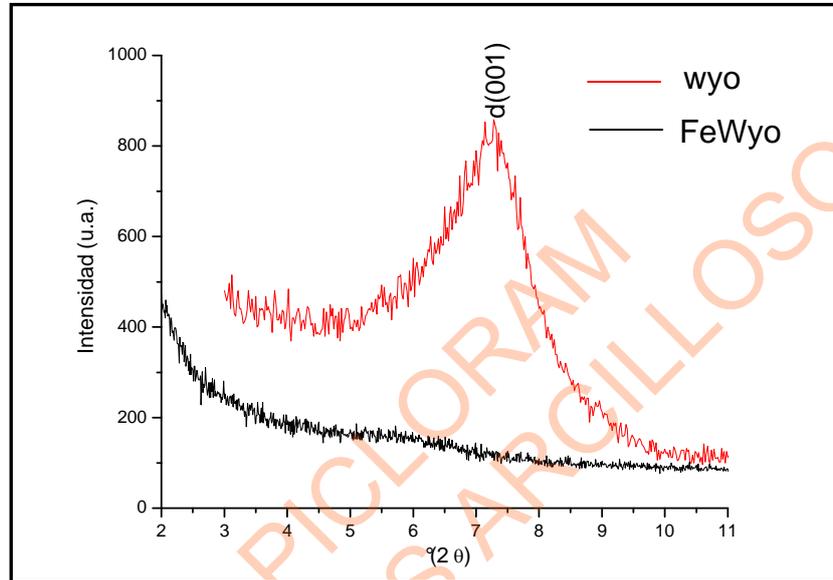


Figura 3.3.- Diffractogramas de wyo y FeWyo. Se observa el pico d(001) de la arcilla wyo, lo que indica un espacio interlaminar de 1,1 nm.

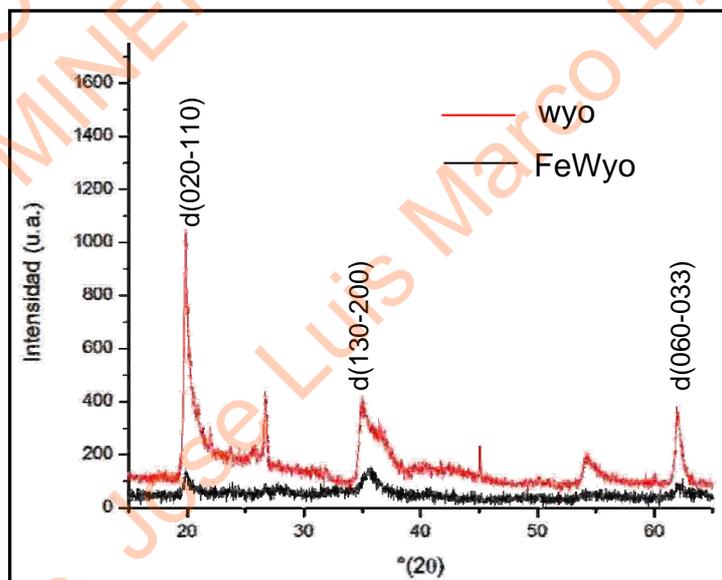


Figura 3.4.- Diffractogramas de wyo y FeWyo. Se observan los picos asignados a la reflexión d(020-110), d(130-200) y d(060-033) características de la montmorillonita.

En la Figura 3.4 se observan los picos asignados a la reflexión d(020-110), d(130-200) y d(060-033) característicos de la montmorillonita a valores de 19,8, 35 y 62° (2 θ) y el asignado a la reflexión d(101) característico del cuarzo a un valor de 26,5° (2 θ) (17, 18). El cuarzo aparece comúnmente como contaminante en muestras de minerales arcillosos. La desaparición de esos picos de la montmorillonita ha sido atribuida a la deslaminación de la arcilla por la entrada del material pilareante (19). Contrariamente, Kornmann y colaboradores (20) indicaron que la ausencia de la reflexión d(001) y presencia de la reflexión d(020-110) demuestra la existencia de montmorillonita deslaminada en la estructura de los nanocompuestos estudiados. La disminución en la intensidad de los picos de reflexión d(020-110), d(130-200) y d(060-033) que se observa en la Figura 3.4 y la desaparición del pico de reflexión d(001) observada en la Figura 3.3 podría indicar la deslaminación parcial de la estructura de la FeWyo respecto de la wyo.

3.4 Potencial zeta

La dependencia del potencial zeta de los minerales arcillosos en suspensión respecto al pH se determinó con la finalidad de estimar el IEP_{pH}, el que está definido como el valor de pH al cual la superficie de un óxido esta eléctricamente neutra y consecuentemente genera un potencial zeta igual a cero. La variación del pH de la suspensión modifica la carga superficial del sólido en estudio mediante la incorporación de grupos OH a la estructura en medio básico ó la pérdida de éstos grupos en medio ácido. El equipo utilizado permite determinar la movilidad de las partículas en suspensión, la cual depende del potencial zeta de la superficie de las mismas. El IEP_{pH} se calcula por interpolación a potencial zeta cero de la curva que ajusta a los datos experimentales.

Los resultados de potencial zeta en un intervalo de pH entre 3 y 9 se observan en la Figura 3.5. Los datos experimentales son similares a los encontrados en la literatura (21, 22, 23, 24). En particular, los minerales arcillosos presentan cargas de distinto signo en su superficie, cargas negativas permanentes generadas por sustituciones isomórficas en sus estructuras cristalinas y cargas variables con el pH en los bordes, lo que provoca que su comportamiento sea complejo, similar al de un material poroso y no al de un sólido rígido como son los óxidos. Además, la presencia de impurezas altera también los resultados obtenidos

y la extrapolación del potencial zeta no determina el valor real del IEP_{pH} de los minerales arcillosos.

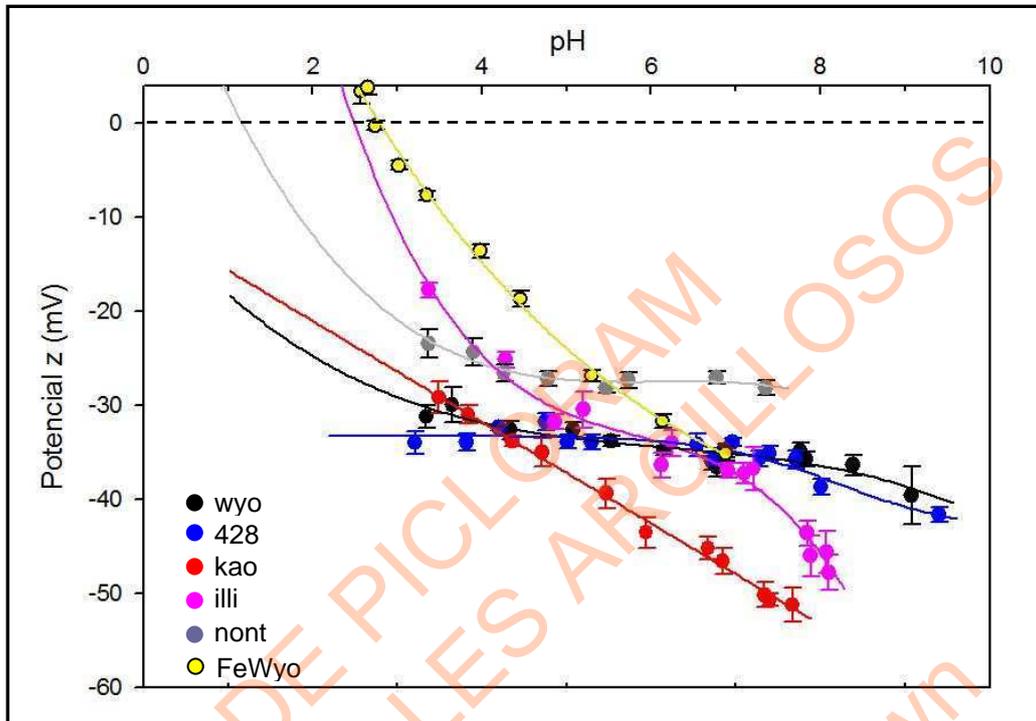


Figura 3.5.- Dependencia del potencial zeta de wyo, 428, kao, illi, nont y FeWyo respecto al pH. La línea llena indica la tendencia de la variación del potencial zeta con el pH.

Sin embargo, en el caso del sólido FeWyo, la incorporación de hierro a la estructura de wyo modificó las propiedades de la superficie produciendo un cambio en la pendiente de la curva respecto de wyo haciéndose similar a la de los minerales de hierro y obteniéndose un IEP_{pH} de 2,8. Como se verá en el apartado que sigue, el IEP_{pH} de la wyo sin modificar presentó un valor de 3,0. En la literatura se encuentran valores de IEP_{pH} que van desde 5,2 hasta 10,3 para los distintos óxidos de hierro como hematita, goetita, magnetita ó ferrihidrita (25). La modificación de la carga superficial a valores más positivos en FeWyo respecto de wyo se debe a que los centros metálicos de hierro poseen propiedades ácido-base diferentes a las de los otros centros metálicos presentes en el mineral. Ciertamente, la carga total del sólido permanece negativa a lo largo de casi todo el intervalo de pH de trabajo debido a la contribución de la carga de las láminas del mineral arcilloso, cuya superficie se encuentra modificada por la presencia del hierro. Evidentemente, la carga total de la superficie sigue siendo negativa pero la presencia del hierro puede

crear localmente sitios superficiales neutros ó cargados positivamente. Sin embargo, los valores de IEP_{pH} obtenidos para wyo y FeWyo son muy similares lo que indica que el número de cargas permanentes debidas a las sustituciones isomórficas presentes en el mineral arcilloso utilizado en la síntesis no han sido modificadas debido al tratamiento.

3.5 Determinación del IEP_{pH} mediante la medición del potencial de difusión

La complejidad y variedad de cargas existente en los minerales arcillosos hace que una de las metodologías para medir su carga eléctrica en función del pH sea en forma indirecta a través de la variación del potencial de difusión, generada por la presencia de la muestra, entre dos concentraciones de electrolito soporte. El potencial de difusión permite calcular el número de transporte (t^+) (26) y el IEP_{pH} se obtiene de la curva t^+ respecto del pH. El IEP_{pH} es el valor de pH cuando los cationes y aniones del electrolito, que atraviesan la muestra, tienen igual movilidad, lo cual ocurre a $t^+=0,5$. Debido a que los valores de t^+ corresponden a todos los cationes contenidos en la muestra, el valor de t^+ calculado es considerado correspondiente a los iones adsorbidos cuando la cantidad de iones adsorbidos es 100 veces mayor que el resto de los cationes presentes en la muestra. En consecuencia se determina el IEP_{pH} de la muestra, equilibrándola solo hasta valores de $pH \geq 2$ (cantidad de H^+ , iones libres, muy alta) y en medio KCl 10^{-3} M, para mantener la fuerza iónica constante con iones de igual movilidad iónica. En la Figura 3.6 se muestra la curva de t^+ respecto al pH para todos los minerales arcillosos en estudio. Los valores de IEP_{pH} obtenidos por este método se muestran en la Tabla 3.3. Los valores de IEP_{pH} para las montmorillonitas, caolinita e illita, son similares a los indicados en la bibliografía (27, 28, 29, 30).

Tabla 3.3.- Valores de IEP_{pH} obtenidos mediante la medición del potencial de difusión.

Mineral	nont	illi	wyo	428	kao
IEP_{pH}	5,1	7,1	3,2	1,0	2,8

3.- Caracterización de los minerales arcillosos

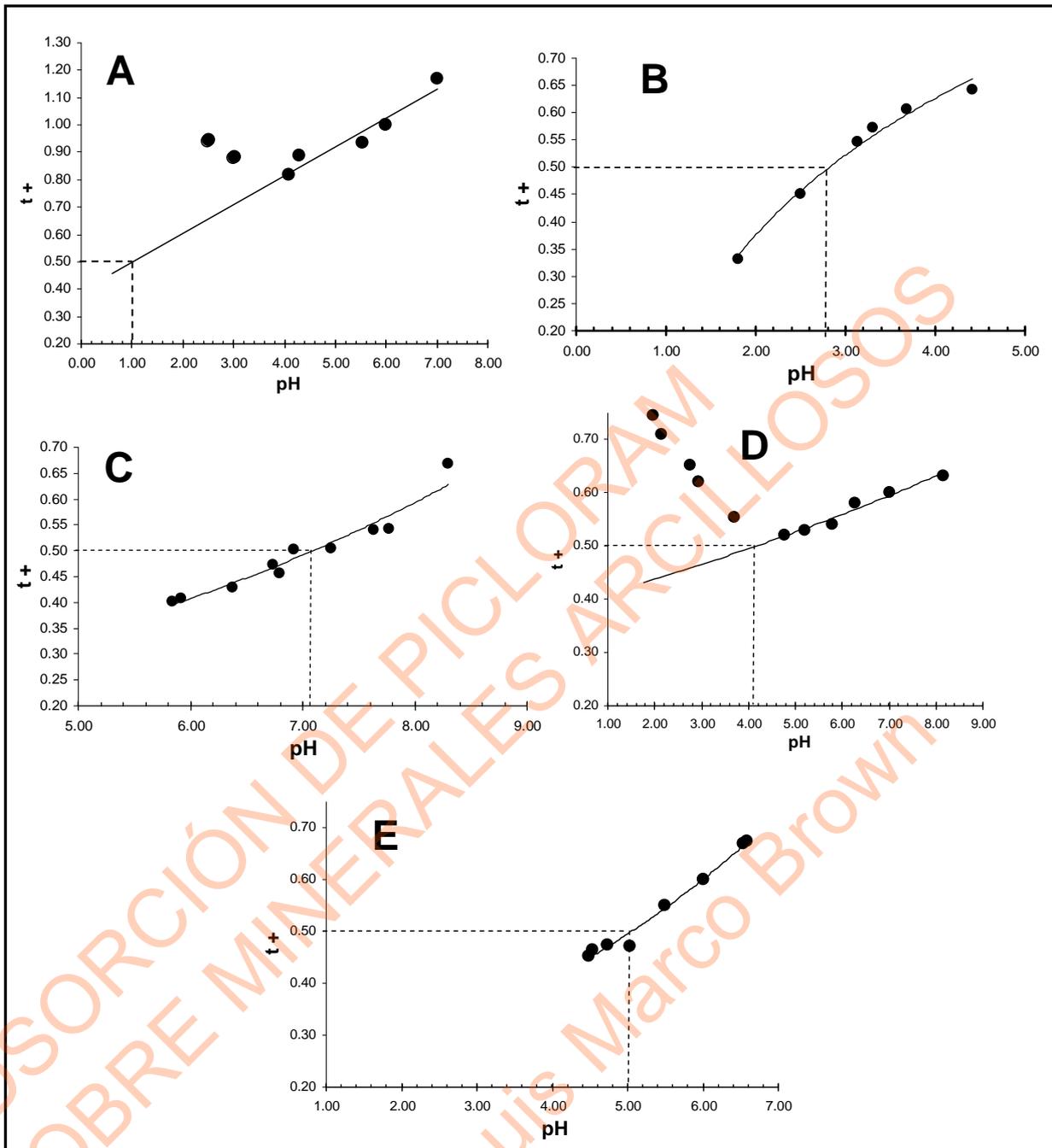


Figura 3.6.- Variación de t^+ con el pH de los minerales arcillosos 428 (A), kao (B), illi (C), wyo (D) y nont (E). El IEP_{pH} corresponde a $t^+=0,5$.

3.6 Determinación del área superficial

El área superficial de los minerales arcillosos se determinó, como se explicó previamente en el apartado 2.4.6, obteniéndose los valores de S_{N_2} , S_W y S_I que se muestran en la Tabla 3.4. La superficie determinada por adsorción de nitrógeno es utilizada comúnmente para la caracterización de materiales adsorbentes, catalizadores y suelos. Sin embargo, el N_2 por ser una molécula apolar no entra en

3.- Caracterización de los minerales arcillosos

la intercapa de los minerales arcillosos debido a la alta densidad de cargas presentes. En este sentido, la determinación de superficie por adsorción de agua resulta útil en la caracterización de arcillas, puesto que la molécula de agua se adsorbe en la superficie externa del mineral y además, por ser polar, puede entrar en la intercapa y ocupar los sitios disponibles, con lo cual S_w representa la superficie total del mineral (31).

Tabla 3.4.- Área superficial de los minerales arcillosos.

Mineral	Superficie (m ² /g)		
	Total (S _w)	Externa (S _{N2})	Interna (S _i)
FeWyo	741	207	534
wyo	632	27	605
wyo<2	775	48	727
wyo>2	749	42	707
nont	631	83	548
428	532	36	496
kao	17	3	14
illi	39	6	33

La S_w determinada para wyo, 428 y nont resultó ser un orden de magnitud mayor que la S_{N_2} , lo cual concuerda con lo esperado, por ser arcillas expandibles (29). El alto valor de S_{N_2} obtenido para la nontronita, comparado con los valores correspondientes a las dos montmorillonitas, indicaría la existencia de una mayor rugosidad de su superficie externa, lo que generaría una mayor proporción de sitios superficiales del tipo protuberancia ó *adatom*, vértice o *kink*, borde o *ledge*, escalón o *step* y/o cara o *face* (ver Figura 3.7), susceptibles de sufrir interacción con la molécula de nitrógeno (32).

El valor de S_{N_2} determinado para wyo y FeWyo son similares a los encontrados en la literatura (33, 34). El valor de S_w de la FeWyo es mayor al de la wyo, contrario a lo que encontró Yapar y colaboradores (35) para una Al-PILCs, lo que indica que la intercapa de la FeWyo mantiene cierta capacidad para adsorber agua.

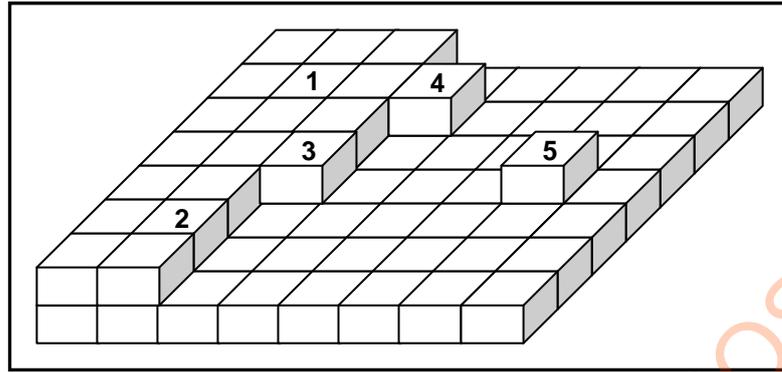


Figura 3.7.- Esquema de una superficie. Se observan los sitios superficiales cara ó *face* (1), escalón ó *step* (2), vértice ó *kink* (3), borde ó *ledge* (4), protuberancia ó *adatom* (5).

3.7 Caracterización mediante SEM

La observación de los minerales mediante SEM indicó la presencia de partículas con estructura laminar formando aglomerados, lo que concuerda con lo encontrado en la literatura (36, 37). Las micrografías se muestran en la Figura 3.8.

La morfología y tamaño de partícula estimados mediante SEM se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5.- Morfología y tamaño de partículas.

Mineral	Morfología	Tamaño de partícula (µm)
nont	Laminar, aglomerados heterogéneos	25-100
illi	Laminar, aglomerados heterogéneos	< 20
wyo	Laminar, aglomerados heterogéneos	10-150
428	Laminar, partículas homogéneas	< 30
kao	Laminar, aglomerados heterogéneos	< 5
FeWyo	Laminar, aglomerados heterogéneos	<<1-150

En la Figura 3.9 se presentan micrografías de wyo y FeWyo a una mayor magnificación que las expuestas en la Figura 3.8. En la imagen SEM de la montmorillonita (Figura 3.9A) se observan aglomerados de partículas del tipo cara-borde (*face-to-edge*) con orientación al azar y sin formación de dominios (grupos de partículas que actúan como unidad), ni *clusters* (grupos de dominios que actúan

como una unidad) existentes dentro del seno del mineral. La Figura 3.9B muestra la modificación de la superficie de la wyo con el proceso de pilareado. En la micrografía se observan poros y partículas dispersas de tamaños entre 200 y 400 nm que corresponden a co-agregados ó partículas de óxido de hierro en la superficie de la montmorillonita. Los agregados de hierro y las láminas del mineral se encuentran apilados desordenadamente, lo que corresponde con una deslaminación de la estructura tal como se propuso previamente.

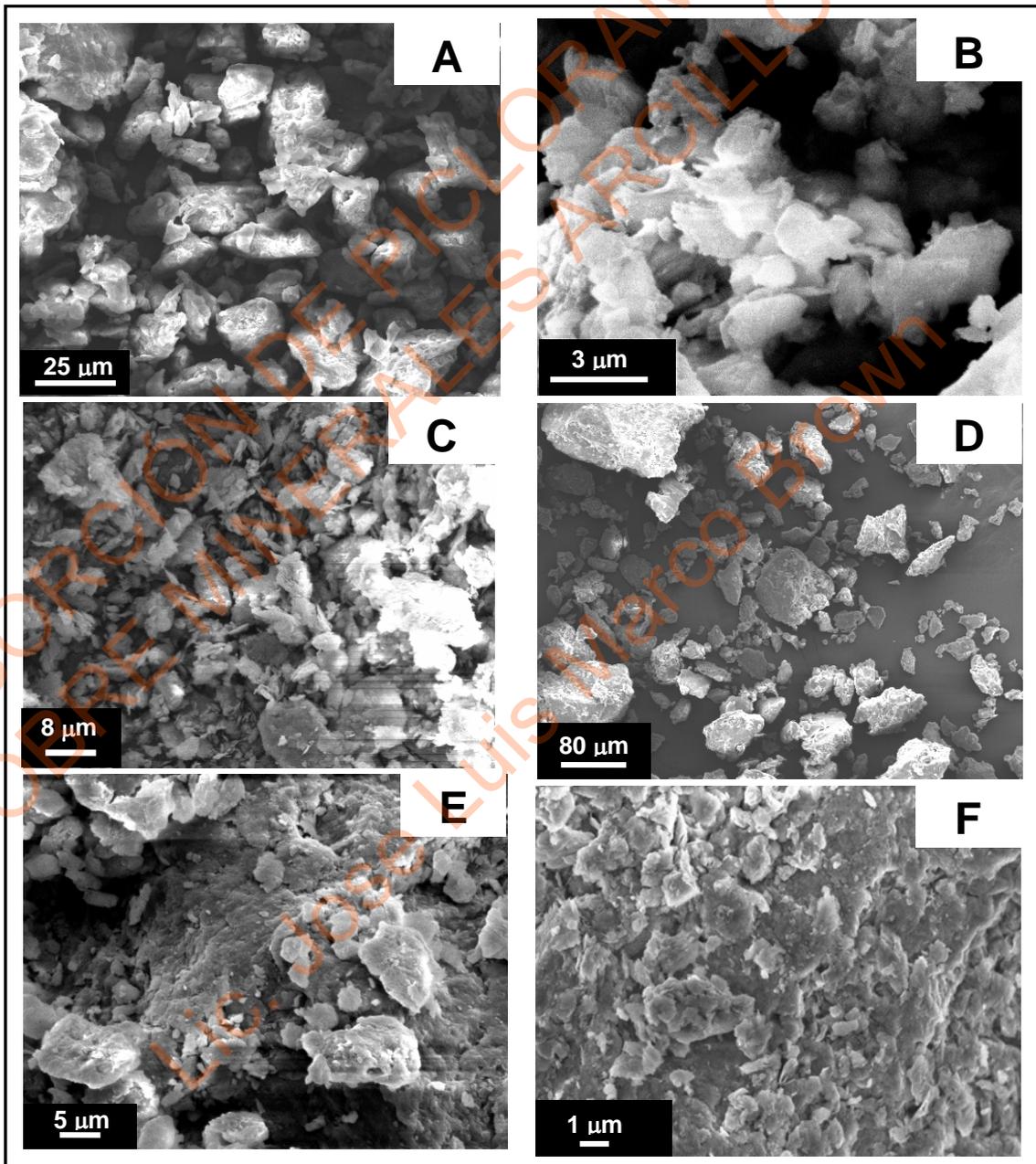


Figura 3.8.- Micrografías obtenidas por SEM de los sólidos 428 (A), kao (B), illi (C), wyo (D), nont (E) y (F) FeWyo. Se observa tamaño y morfología de las partículas.

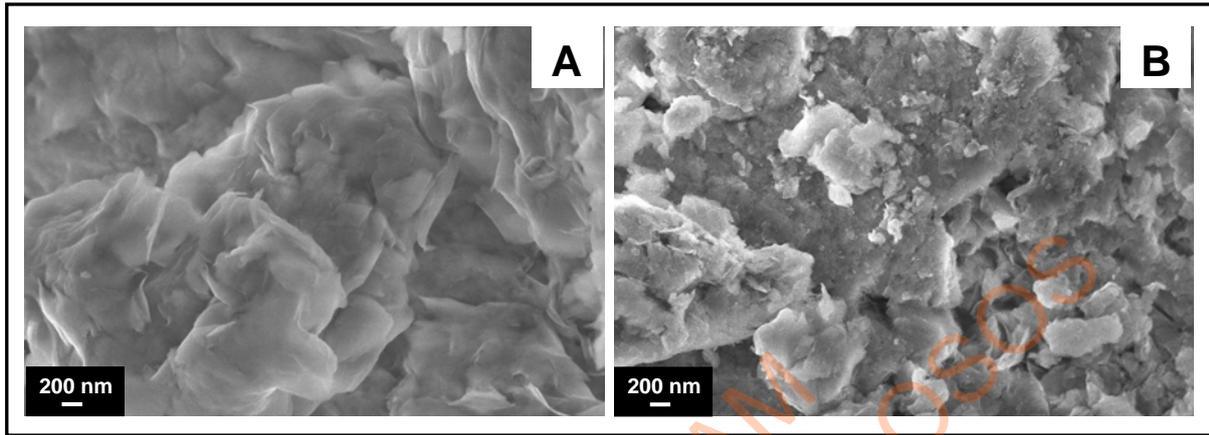


Figura 3.9.- Micrografías obtenidas por SEM de (A) wyo y (B) FeWyo.

3.8 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico es la cantidad de cationes que el mineral arcilloso puede adsorber en la superficie externa y en la intercapa. La Tabla 3.6 muestra los valores de CIC determinados para cada muestra mediante la adsorción del ión amonio (38). Se observa que los minerales arcillosos nontronita (nont), y montmorillonita (428 y wyo) tienen un mayor valor de CIC respecto a illita (illi) y caolinita (kao) debido a la mayor carga negativa existente en la zona interlamilar, lo que permite que puedan albergar en su intercapa una cantidad importante de cationes de intercambio, fenómeno asociado a la capacidad de expansión de los minerales arcillosos.

Tabla 3.6.- Valores de CIC para cada arcilla expresado como meq de NH_4^+ por cada 100 g de mineral.

Mineral	nont	illi	wyo	428	kao
CIC	112	32	138	128	40

3.9 Caracterización mediante espectroscopía Mössbauer

La Figura 3.10 muestra los espectros de Mössbauer de wyo y FeWyo, obtenidos a temperatura ambiente. El espectro fue determinado en el intervalo de velocidades entre -4 y +4 mm/s. Ambos espectros muestran dos dobletes centrales

asignados a especies Fe^{3+} . En el caso de wyo se observan dos señales más que han sido asignadas por Johnston y Cardile (39) a Fe^{3+} tetraédrico e iones Fe^{2+} localizados en sitios *trans*-OH. Además hay otro componente (que no es mostrado) que pertenece a la relajación paramagnética de los spines de los electrones en sistemas magnéticamente diluidos (40). La señal del Fe^{2+} no aparece en el espectro de la FeWyo lo que indica que todo el hierro en la muestra se encuentra como Fe^{3+} . La oxidación del Fe^{2+} puede haber ocurrido durante la síntesis del mineral de arcilla pilareado.

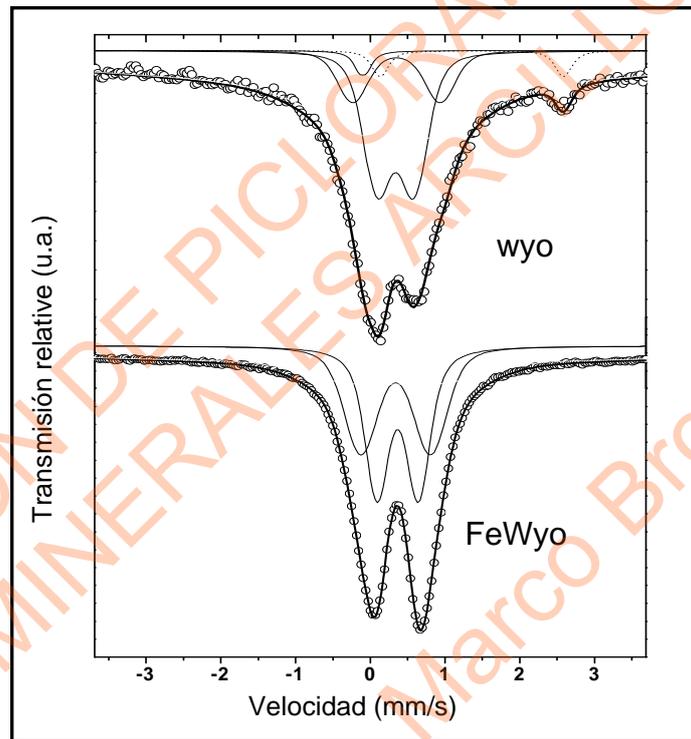


Figura 3.10.- Espectros de Mössbauer obtenidos para wyo y FeWyo.

El desorden intrínseco de estos filosilicatos tiende a producir espectros de Mössbauer complejos, los cuales han sido relacionados con los resultados obtenidos por técnicas de DRX, espectroscopías de IR y Raman ó análisis térmicos con la finalidad de poder asignar las diferentes señales observadas en el espectro (41, 42).

Los parámetros de los ajustes que se muestran en la Tabla 3.7 se realizaron usando líneas del tipo Voigt (43) debido a que la sustitución de hierro en las estructuras tetraédricas y octaédricas de oxígeno genera sitios no equivalentes en la sonda de Fe.

Estudios por DRX han demostrado que existen discrepancias con los resultados obtenidos por Mössbauer, a pesar de que en muchos casos el análisis mediante Mössbauer ha podido discriminar entre sitios octaédricos *cis* y *trans*. Este hecho no permite que el origen de las señales en un espectro sean asignados inequívocamente (44). Por lo tanto, los parámetros de los ajustes obtenidos son muy dependientes del modelo utilizado y deberían considerarse sólo como una aproximación a la resolución del problema. El presente estudio no es una excepción y las asignaciones de los valores de los parámetros reportados son sólo una de las variadas posibilidades en que el espectro puede ser ajustado. Sin embargo, la asignación de sitios *cis* ó *trans* del OH en la capa octaédrica en las muestras no es el objetivo de este estudio.

Tabla 3.7.- Parámetros calculados para el ajuste de los espectros de Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente para las muestras wyo y FeWyo.

Muestra	$\langle \delta \rangle$ (mm/s)	$\langle \Delta \rangle$ (mm/s)	$\langle 2\varepsilon \rangle$ (mm/s)	$\langle H \rangle$ (T)	Área (%)
wyo					
Sitio 1 QSD	0,34 _{0,01}	0,49 _{0,16}			20 ₃
Sitio 2 QSD	0,35 _{0,01}	1,17 _{0,25}			8 ₂
Sitio 3 QSD	-0,10 _{0,01}	0,10 _{0,06}			1,2 _{1,0}
Sitio 4 QSD	1,36 _{0,01}	2,45 _{0,08}			2,6 ₆
Sitio Mag. 1	0,38 _{0,01}		0,00 _{0,01}	28 ₂₁	68 ₄
FeWyo					
Sitio 1 QSD	0,37 _{0,01}	0,56 _{0,06}			28 ₃
Sitio 2 QSD	0,34 _{0,03}	0,93 _{0,30}			26 ₄
Sitio Mag. 1	0,34 _{0,03}	0,00 _{0,01}		28 ₁₈	46 ₃

Las incertezas son denotadas como subíndices. Los desplazamientos de los isómeros δ son referidos a α -Fe a temperatura ambiente.

Sin importar el modelo utilizado es clara la diferencia entre los resultados obtenidos para wyo y FeWyo.

La asignación empleada fue la utilizada por Johnston y Cardile (35) para una muestra de montmorillonita proveniente de Drayton, Queensland, Australia, en la cual se observan tres sitios de Fe³⁺ y uno de Fe²⁺. Una señal magnética de área considerable fue añadida con la finalidad de poder considerar la existencia de relajaciones paramagnéticas en sistemas magnéticos diluidos como el de los filosilicatos usados. Esta señal no fue usada por los autores señalados anteriormente.

3.10 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los minerales arcillosos se realizó según el procedimiento descrito en el apartado 2.4.8. Las curvas de pérdida de masa de la muestra con la temperatura y la primera derivada de éstas (línea punteada) se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12. 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, entre 110 y 300° C a la pérdida del agua de hidratación de los cationes en la intercapa de estos materiales y por encima de 300° C a la pérdida del agua estructural que se encuentra como grupos hidroxilos en la superficie y bordes del mineral (45, 46).

Las muestras de minerales arcillosos, nont, 428, wyo y sus fracciones, presentaron una pérdida de masa entre 10 y 18 % correspondiente al agua adsorbida en la superficie externa y en la intercapa tal como se observa en las Figuras 3.11A y C y 3.12A-C. Estos resultados concuerdan con el tipo de estructura de capas expandibles de estos materiales por lo que la entrada de agua a la intercapa es considerable, generando pérdidas de masa importante durante el calentamiento.

Los minerales arcillosos illi y kao presentan pérdidas de masa menores al 1 % indicando la pequeña cantidad de agua que se adsorbe en su superficie externa e intercapa lo que concuerda con la estructura de capas poco expandibles.

El mineral de arcilla pilareado FeWyo presentó una pérdida de masa correspondiente al agua fisisorbida en superficie de 18 %, casi el doble de la masa perdida por el mineral de partida, wyo. Este resultado puede ser asignado al aumento del espaciado laminar y a la formación de pilares en la intercapa lo que corresponde a una mayor área expuesta disponible para la adsorción de agua. En párrafos anteriores se discutió la posibilidad de que durante la síntesis de la FeWyo se haya producido una deslaminación del mineral, esta hipótesis produciría también un aumento de la superficie disponible para la adsorción, por lo que la presencia de este tipo de estructuras también se correspondería con los resultados de TG.

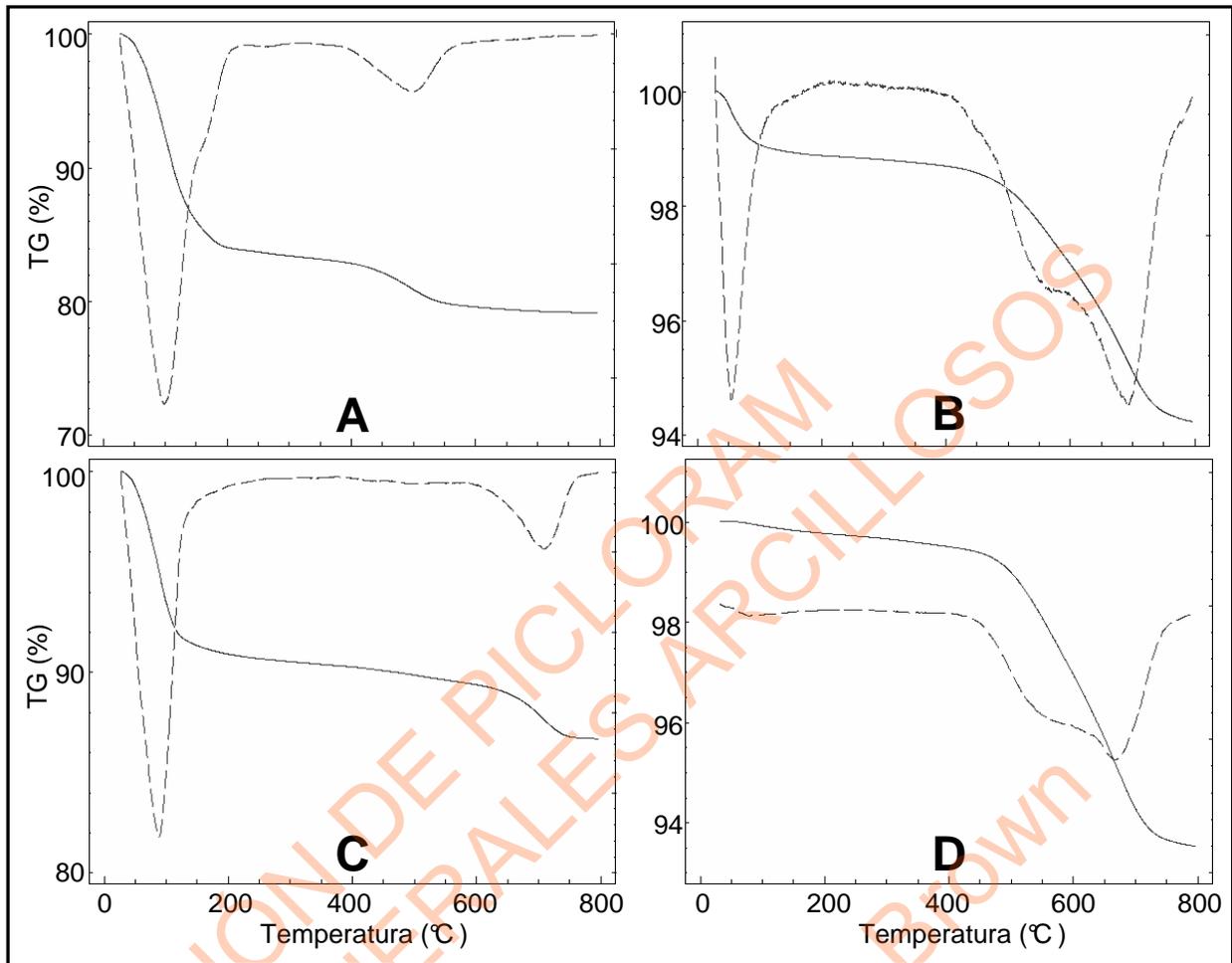


Figura 3.11.- Análisis TG para (A) nont, (B) illi, (C) 428 y (D) kao. La línea punteada representa a la primera derivada (DTG) de los datos experimentales correspondientes al análisis TG.

La masa perdida con el calentamiento correspondiente al agua adsorbida se corresponde con los resultados de la determinación de la superficie total, S_w , de los sólidos, que se muestran en el apartado 3.6. Los minerales arcillosos expandibles y el mineral arcilloso pilareado presentan un valor de S_w mayor que los minerales no expandibles. Las diferencias obtenidas en la tendencia entre las muestras nont, 428 y wyo y sus fracciones, se deben a que previo al análisis por TG, las muestras no se equilibran a una humedad relativa controlada, con lo cual, la cantidad de agua adsorbida depende de la humedad del ambiente.

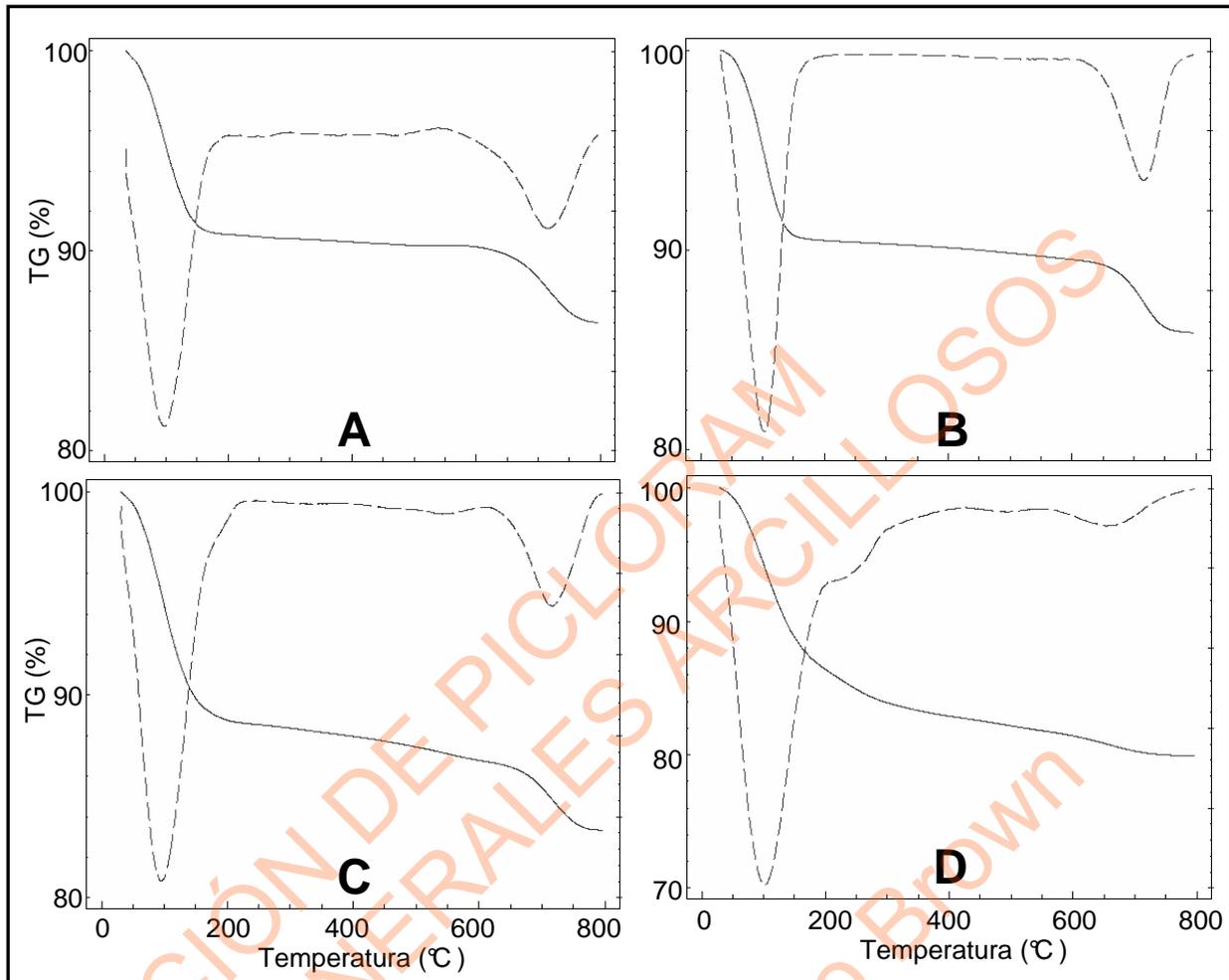


Figura 3.12.- Análisis TG para (A) wyo, (B) wyo<2µm, (C) wyo>2µm, (D) FeWyo. La línea punteada representa a la primera derivada (DTG) de los datos experimentales correspondientes al análisis TG.

3.11 Estabilidad de la estructura de los minerales arcillosos con el pH

La estabilidad de la estructura de los minerales arcillosos ante la concentración de protones se estudió mediante el análisis por IR y DRX. Los sólidos se suspendieron en agua y el pH de la suspensión se modificó hasta llegar al valor de pH deseado mediante el agregado de KOH ó HCl. Se repitió este procedimiento hasta un valor de pH constante. Luego, mediante centrifugación, se separó el mineral arcilloso y se dejó secar a temperatura ambiente, quedando listo para su análisis. Las muestras se secaron a 60°C ó se equilibraron a una HR de 0,47 previo al análisis por rayos X.

3.11.1 Análisis por IR

Los espectros de IR de los minerales arcillosos estudiados, previamente equilibrados al valor de pH que se indica, en el intervalo de frecuencia entre 400 y 1000 cm^{-1} , se muestran en la Figura 3.13. El análisis mediante IR de los sólidos analizados no mostró variaciones de las bandas de absorción de los grupos OH octaédricos a 3640 cm^{-1} con el pH (no se muestra).

Los cambios originados por la variación del pH se pueden apreciar en la región de las vibraciones M-O y flexión-OH entre 450 y 1000 cm^{-1} (47). En la Figura 3.13A correspondiente a la muestra 428, se observa que las bandas de absorción asignadas al enlace Al-O de la capa octaédrica a 622 y 733 cm^{-1} disminuyen ó desaparecen. La banda de absorción a 798 cm^{-1} , correspondiente a grupos OH asociados con pares MgMg, se corre hacia números de onda entre 800-818 cm^{-1} . La banda a 845 cm^{-1} asignada a grupos OH rodeados de pares AlMg, desaparece con la disminución del pH. La banda de AlFeOH a 882 cm^{-1} y la de AlAlOH a 916 cm^{-1} disminuyen en forma notoria y se corren hacia menores y mayores frecuencias respectivamente (865 cm^{-1} y 942 cm^{-1}). Estas modificaciones de las vibraciones M-O y flexiones -OH, coinciden con las obtenidas por ataque ácido del mineral (48), lo que indica una mayor debilidad de las uniones de estos pares de átomos en la red cristalina de 428 respecto a las muestras nont, illi, wyo y kao, las cuales no presentaron modificaciones de las bandas en la región entre 450 y 1000 cm^{-1} con la variación del pH.

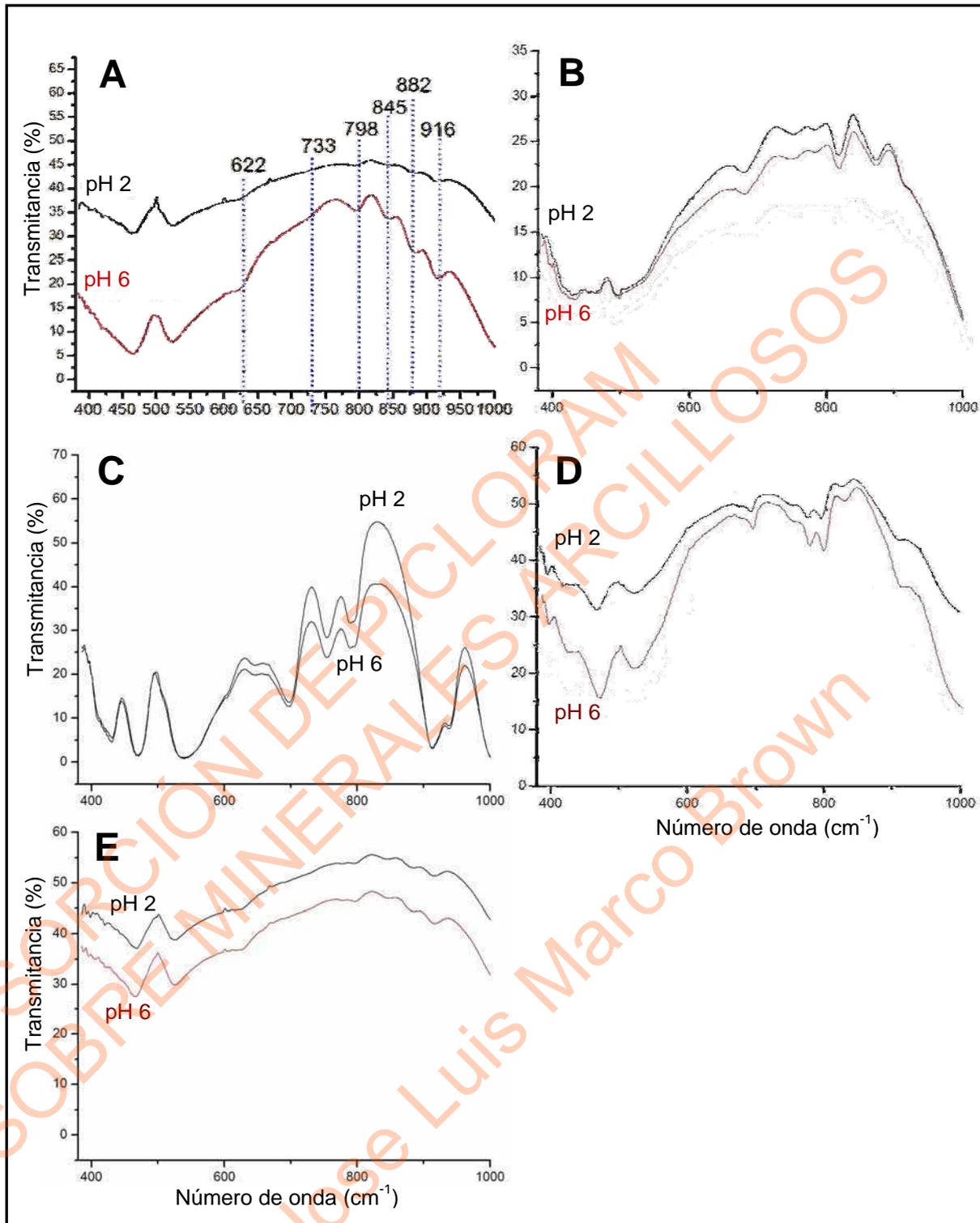


Figura 3.13.- Espectros de IR obtenidos en la región entre 450 y 1000 cm^{-1} para los minerales arcillosos (A) 428, (B) nont, (C) kao, (D) illi y (E) wyo.

3.11.2 Análisis por DRX

Los difractogramas obtenidos en la región del plano d(001) de la montmorillonita 428 a los valores de pH indicados se muestran en la Figura 3.14. Se

3.- Caracterización de los minerales arcillosos

observa un corrimiento del pico d(001) a valores más grandes de 2θ (aproximadamente $0,5^\circ$) en la muestra equilibrada a pH 2 respecto a las muestras equilibradas a valores más altos de pH. Resultados similares obtuvieron Ferrage y colaboradores para el tratamiento ácido de montmorillonitas (7). La modificación de la estructura de la 428 a valores ácidos de pH determinada por DRX se correspondería con lo encontrado por IR en el apartado anterior.

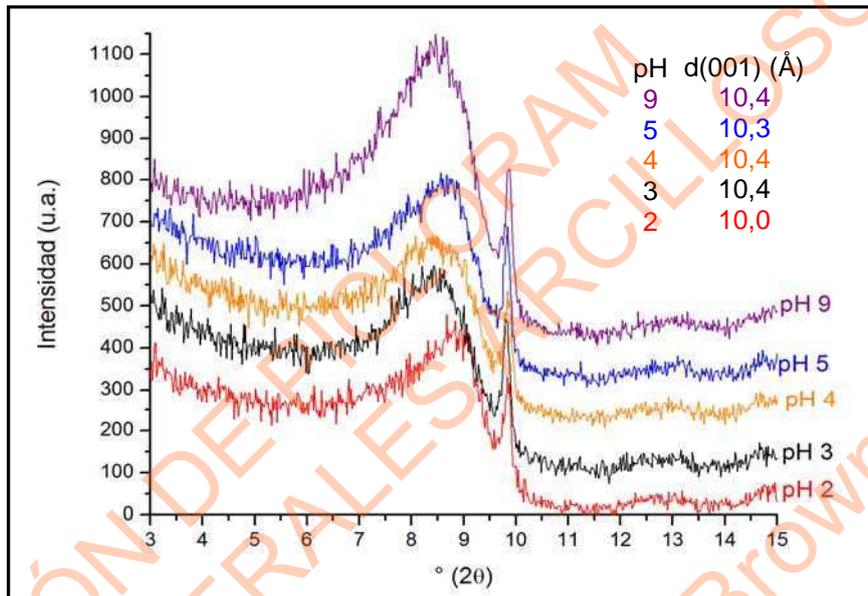


Figura 3.14.- Difractograma de rayos X de 428 en la zona de la reflexión d(001).

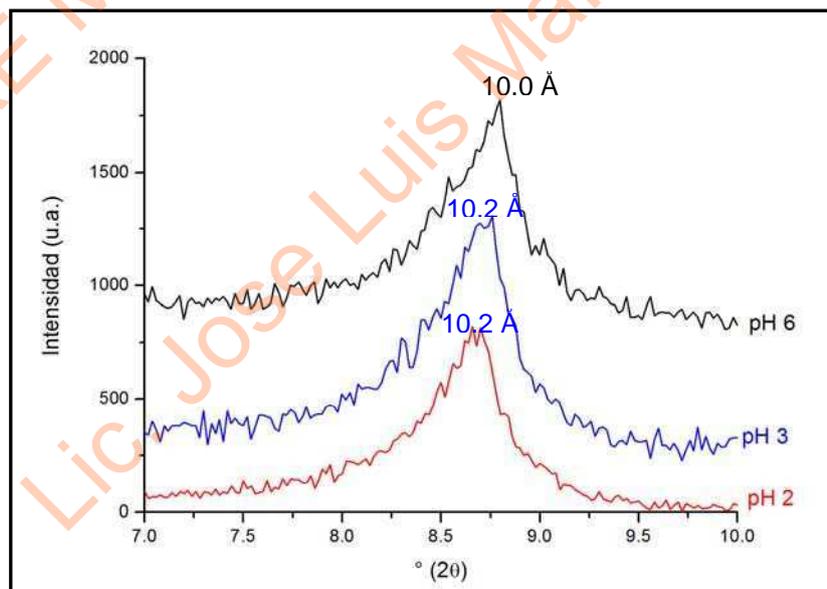


Figura 3.15.- Difractogramas de rayos X de la reflexión d(001) del sólido illi a los valores de pH que se indica.

3.- Caracterización de los minerales arcillosos

En las Figuras 3.15 y 3.16 se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras, illi y nont, correspondientes a la reflexión $d(001)$ y en la Figura 3.17 los difractogramas de kao correspondientes a la reflexión $d(\bar{1}10)$. Estos sólidos no presentan modificación considerable con el pH de la reflexión correspondiente, lo que se relaciona con los resultados obtenidos en el análisis mediante IR en el apartado 3.11.1.

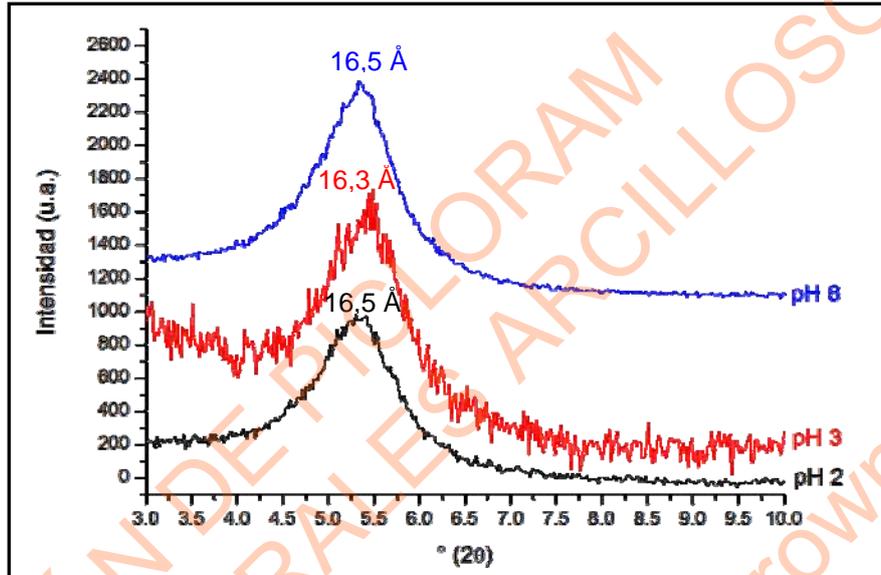


Figura 3.16.- DRX de la reflexión $d(001)$ del mineral nont a los valores de pH que se indica.

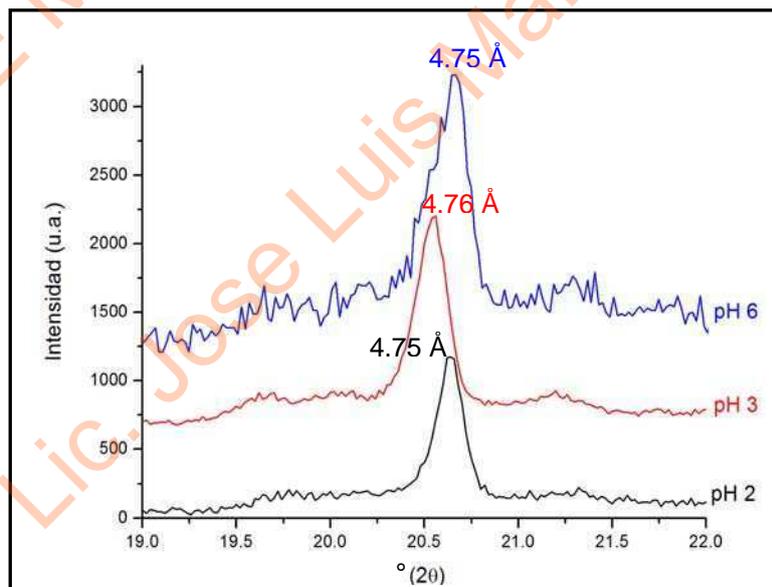


Figura 3.17.- Difractogramas de rayos X del mineral kao a los valores de pH que se indica. Se observa la reflexión $d(\bar{1}10)$.

Los difractogramas de la reflexión d(001) del mineral wyo previamente secado a 60°C se muestran en la Figura 3.18B y equilibrados a un valor de HR de 0,47 en la Figura 3.18A, a los valores de pH que se indica.

La comparación de las muestras secadas con las equilibradas a HR de 0,47 indica un corrimiento del pico d(001) hacia valores de espaciado basal más grandes, evidenciando la entrada de moléculas de agua a la intercapa del mineral al ser equilibrado a una humedad controlada. Las muestras equilibradas a HR de 0,47 no mostraron una modificación significativa del espaciado interlaminar con el pH.

Las muestras que han sido secadas presentan un corrimiento hacia valores más grande de espaciado laminar (correspondiente a $0,5^{\circ}2\theta$) con la disminución del pH, lo cual puede ser asignado a la distinta capacidad de hidratación/deshidratación de los cationes de la intercapa, los cuales son reemplazados en parte por K^{+} , cuando la muestra es alcalinizada.

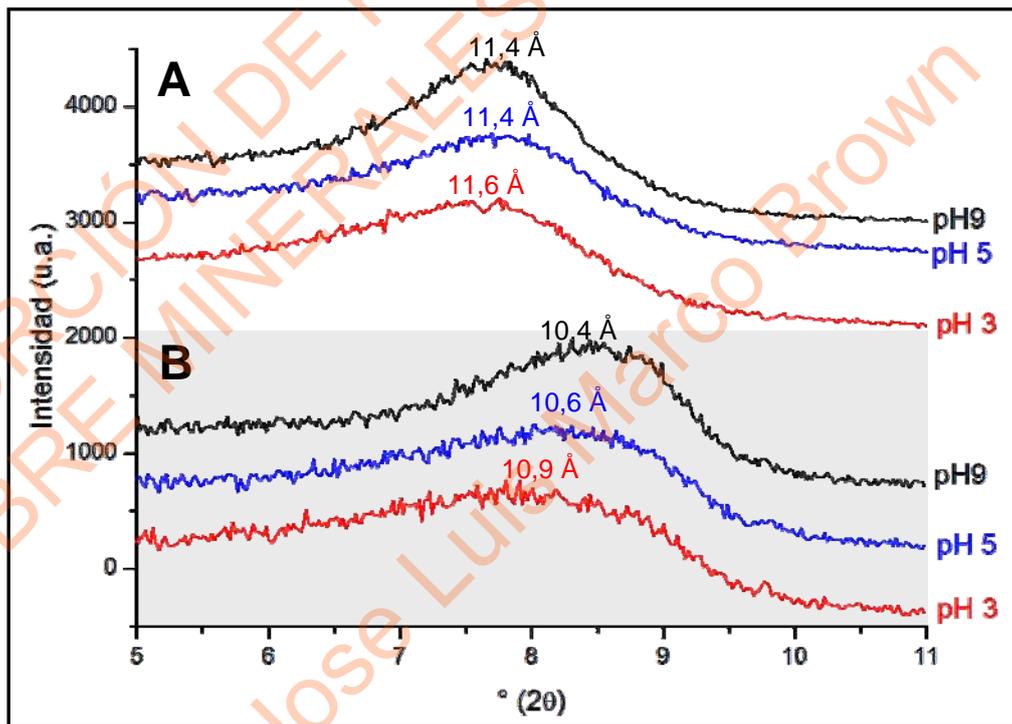


Figura 3.18.- Difractogramas de rayos X de wyo correspondientes a la reflexión d(001) de muestras equilibradas a una HR de 0,47 (A) y secadas a 60° (B).

Los iones H^{+} , Na^{+} y K^{+} poseen valores de entalpía de hidratación de -1091, -405 y -321 kJ/mol, respectivamente. El catión potasio que posee el valor de entalpía de hidratación más grande (menos negativa), tiene el radio de hidratación más

pequeño (48), por lo tanto, el ajuste del pH a valores básicos con el agregado de KOH podría causar el intercambio de los cationes de la intercapa por K^+ disminuyendo el ancho del espaciado interlaminar. Al contrario, el ajuste del pH a valores ácidos, podría conducir el aumento del espaciado laminar causado por el intercambio de los cationes de la intercapa por protones, el cual posee el valor de entalpía de hidratación más pequeño (más negativo) y por lo tanto el radio de hidratación más grande. Es importante recordar que a $60^\circ C$ no se remueve totalmente el agua de la intercapa de la arcilla tal como se explicó en el apartado 3.10, sin embargo, la alteración del contenido de los cationes iniciales con el ajuste de pH, al aumentar el contenido en K^+ puede modificar su deshidratación a $60^\circ C$ (49).

3.12 Conclusiones

El análisis de la muestra FeWyo determinó una modificación de la estructura del mineral arcilloso de partida debido a la formación de estructuras de óxido de hierro durante el proceso de pilareado del mineral.

Los minerales arcillosos wyo, nont, illi y kao no presentaron modificación de su estructura con la variación del pH mientras que la muestra 428 mostró ser susceptible a la modificación de su estructura a pH 2.

3.13 Bibliografía

- 1 Siguin D., Ferreira S., Froufe L., Garcia F., The relationship between isomorphic substitutions and swelling in montmorillonites, J. Mater. Sci. 28, 163-6, 1993.
- 2 Siguin D., Ferreira S., Froufe L., Garcia F., Smectites, the relationship between their properties and isomorphic substitution, J. Mater Sci. 29, 4379-84, 1994.
- 3 Siguin D., Ferreira S., Froufe L., Garcia F., Relationship between isomorphic substitutions and the thermal degradation of bentonites, J. Am. Ceram. Soc. 78,2215-9, 1995.

- 4** Hinckley, D.N., Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of coastal plain of Georgia and South Carolina, *Clays Clay Miner*, 11: 229-235, 1963.
- 5** Stoch, L., *Mineralogy (clay minerals)*. War Geological Publishers, pp.: 186-193, 1974.
- 6** Lietard, P. Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques et morphologiques des kaolins. Tesis doctoral. Ecole National Supérieure de Géologie Appliquée et Prospection Minière (Nancy, Francia). 1977.
- 7** Ferrage, E., Tournassat, C. y Lanson, B. Influence of the pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-Mont: analytical chemistry, chemical modeling and XRD profile modeling study. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 69, 2797-2812, 2005.
- 8** Erdemoglu, M., Erdemoglu, S., Sayilkan, F., Akarsu, M., Sener, S. y Sayilkan, H., Organofunctional modified pyrophyllite: preparation, characterization and Pb(II) ion adsorption property. *Appl. Clay Sci.* 27, 41-52, 2004.
- 9** Burch, R. y Warburton, C.I., Pillared clays as demetallisation catalysts *Appl. Catal.* 33, 395-404, 1987.
- 10** Chen, J.P., Hausladen, M.C. y Yang, R.T., Delaminated Fe₂O₃-Pillared Clay: Its Preparation, Characterization, and Activities for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ *J. Catal.* 151, 135-146, 1995.
- 11** Valverde, J. L., Sánchez, P., Dorado, F., Molina, C. B. y Romero, A., Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent, *Microporous and Mesoporous Materials*, 54, 155-165, 2002.
- 12** Letaïef, S., Casal, B., Aranda, P., Martín-Luengo, M. A. y Ruiz-Hizky, E., Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation, *Applied Clay Science*, 22, 263-277, 2003.
- 13** Belkhadem, F., Maldonado, A., Sieberhaar, B., Clacens, J.-M., Perez Zurita, M. J., Bengueddach, A. y Figueras, F., Microcalorimetric measurement of the acid properties of pillared clays prepared by competitive cation exchange, *Applied Clay Science*, 39, 28-37, 2008.
- 14** Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Taoa, Q., Fan, M., Liu, Z. Zhu, J. He y H. Chen, T., A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. *Journal of Colloid and Interface Science* 324 142-149, 2008.
- 15** Canizares, P., Valverde, J.L., Kou, M.R.S., Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study, *Microporous Mesoporous Mater.*, 29, 267-281, 1999.
- 16** Agag, T., Koga, T. y Takeichi, T., Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites, *Polymer*, 42, 3399-3408, 2001.

- 17** K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy y D.W. Park, Vanadia-doped titania-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S, *Catalysis Communications* 9, 2040–2043, 2008.
- 18** Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A. y Eren, E., Characterization of the cation-exchange bentonitas by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, *Chemical Engineering Journal*, 149, 242-248, 2009.
- 19** Chae, H. J., Nam, I.-S., Kim, Y. G., Yang, H. S., Choi, H. C. y Song, S. J., Characteristics of V₂O₅/Ti-PILC catalyst for the reduction of NO by NH₃, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 125, Pages 595-602, 1999.
- 20** Kornmann, X., Lindberg, H. y Berglund L.A., Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure, *Polymer*, 42, 1303-1310, 2001.
- 21** Angle, C. W. y Hamza, H. A., An Electrokinetic Study of a Natural Coal Associated Mixture of Kaolinite and Montmorillonite in Electrolytes, *Applied Clay Science*, 4, 263-278, 1989.
- 22** Sondi, I. y Pravdić, V., The Colloid and Surface Chemistry of Clays in Natural Waters, *Croatica Chemica Acta*, 71, 1061-1074, 1998.
- 23** Osei, B.A. y Singh, B., Electrophoretic mobility of some tropical soil clays: effect of iron oxides and organic matter, *Geoderma*, 93, 325–334, 1999.
- 24** Borgnino, L. , Avena, M.J., y De Pauli, C.P., Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 341, 46–52, 2009.
- 25** Kosmulski, M., The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 77-87, 2002.
- 26** Tschapek, M. y Wasowski, C., The Coarse Disperse System: Its Surface Charge Status by Diffusion Potential”, *Colloids and Surfaces*, 42, 1-7, 1989.
- 27** Lombardi B., Baschini M. y Torres Sanchez R. M. Bentonite deposits of Northern Patagonia. *Appl. Clay Sci.*, 22, 309-312, 2003.
- 28** Wasowski C., Torres Sánchez R. M. y Tschapek M. The IEP of sols and suspensions by EMF measurements in two junction cells. *Anales de Quím.*, 3, 433-434, 1987.
- 29** Taubaso C., Dos Santos Afonso M., Torres Sánchez R. M. Modelling soil surface charge density using mineral composition. *Geoderma*, 121,123-133, 2004.
- 30** Y. Hu y X. Liu, Chemical composition and surface property of kaolins, *Minerals Engineering*, 16, 1279–1284, 2003.
- 31** Michot, L.J., Villieras, F., 2006. Surface area and porosity. En: Bergaya, F., Theng, B.K., 680 Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Sci. Developments in Clay Sci.*, 1. Elsevier, 681 Amsterdam, pp. 965–978.

- 32** Wehrli, B., Monte Carlo simulations of surface morphologies during mineral dissolution, *Journal of Colloid and Interface Science* 132, 230-242, 1989.
- 33** Bojemueller, E., Nennemann, A. y Lagaly G., Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science* 18,277–284, 2001.
- 34** Yuan, P., He, H., Faiza Bergaya, Wu, D., Zhou Q. y Zhu J., Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso–microporous structure. *Microporous and Mesoporous Mater.* 88, 8–15, 2006.
- 35** Yapar S., Torres Sanchez, R. M., Emreol, M., Weidler, P. y Emmerich, K., Microwave irradiation used for all steps of pre-pillaring Al-montmorillonite. *Clay Minerals*, 44, 161–172, 2009.
- 36** Palomino, A. M. y Santamarina, J. C., Fabric Map for Kaolinite: Effects of pH and Ionic Concentration on Behavior, *Clays and Clay Minerals*, 53, 211-223, 2005.
- 37** Sondi, I. y Pravdić, V., Electrokinetics of Natural and Mechanically Modified Ripidolite and Beidellite Clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, 463-469, 1996.
- 38** Reeve, N. y Summer, M. E., Cation Exchange Capacity and Exchangable Aluminum in Natal Oxisols, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 38-42, 1971.
- 39** Johnston, J.H. y Cardile, C.M., Iron substitution in montmorillonite, illite, and glauconite by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 35, 170-176, 1987.
- 40** Murad, E. Clays and clay minerals: What can Mössbauer spectroscopy do to help understand them?, *Hyperfine Interact.*, 117, 39–70, 1998.
- 41** Pálincó, J., Lázár, K. y Kiricsi, I., Cationic mixed pillared layer clays: infrared and Mössbauer characteristics of the pillaring agents and pillared structures in Fe,Al and Cr,Al pillared montmorillonites, *Journal of Molecular Structure*, 16, 547-550, 1997.
- 42** Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., Vicente, M.A., A review on characterization of pillared clays by specific techniques, *Applied Clay Science*, Article in Press, Corrected Proof, 2010.
- 43** Lagarec, K. y Rancourt, D.G., Mössbauer Spectral Analysis Software, Version 1.0, Department of Physics, University of Ottawa. 1998.
- 44** Murad E. y Wagner U., The Mössbauer spectrum of illite, *Clay Minerals*, 29, 1-10, 1994.
- 45** Dick, W. A., (Editor Jefe), *Soil Mineralogy Environmental Applications*, Número 7 en *Soil Science Society of American Book Series*, Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA. 2002.
- 46** Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A. y Eren, E., Characterization of the cation-exchange bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, *Chemical Engineering Journal*, 149, 242-248, 2009.

47 Tyagi, B., Chudasama, C.D., Jasra, R.V., Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 64, 273-278, 2006.

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

49 Emerich K., Madsen F. y Kahr G., Dehydroxylation behaviour of heat treated and steam treated homoionic cis-vacant montmorillonites, Clay and Clay Min., 47, 591-604, 1999.

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS
Lic. Jose Luis Marco Brown

CAPÍTULO 4

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES ARCILLOSOS

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS
Lic. Jose Luis Marco Brown

4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES ARCILLOSOS

4.1 Introducción

La adsorción de PCM sobre los minerales arcillosos nont, kao, illi y 428 se estudió bajo diferentes condiciones experimentales y se determinaron las isothermas de adsorción a pH y fuerza iónica constantes. Además, los resultados experimentales se interpretaron utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R) y Temkin.

Las muestras sólidas, SS, obtenidas tal como se explicó en el apartado 2.5 fueron analizadas por DRX y XPS, para determinar la interacción del herbicida con los minerales arcillosos.

4.2 Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos a pH constante

Las isothermas de adsorción de PCM sobre los minerales arcillosos nont, kao, illi y 428 realizadas en el intervalo de pH de 3 a 7 se muestran en las Figuras 4.1 a 4.4. La interacción del PCM con la superficie de los minerales arcillosos presenta un comportamiento aniónico respecto al pH, observándose un aumento en la cantidad de PCM adsorbido con el descenso en el pH, es decir con el aumento en la concentración de protones. Esto sugiere que el ión PCM reacciona con los sitios activos de la superficie de acuerdo con las ecuaciones 1.4 y 1.5 del apartado 1.6, que se detallan nuevamente para facilitar la comprensión del texto:



Estas ecuaciones reflejan la adsorción de un ligando aniónico que se coordina a la superficie seguido de la liberación de una molécula de agua o de un ión oxhidrilo.

Los datos experimentales se ajustaron usando los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin y son mostrados en las Figuras 4.1 a 4.4. El ajuste usando el modelo de Langmuir se muestra con una línea llena mientras que los modelos de Freundlich, D-R y Temkin con líneas punteadas.

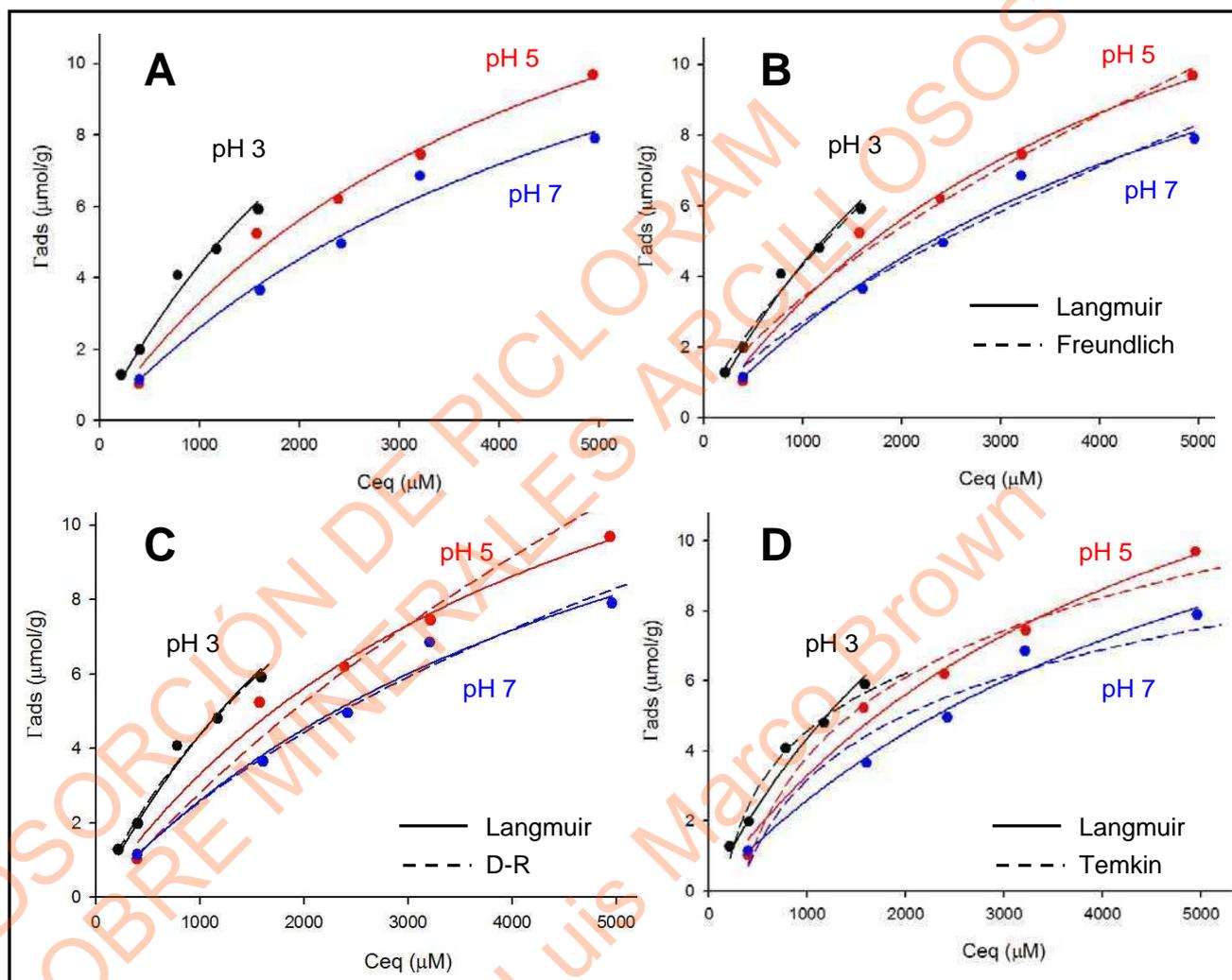


Figura 4.1.- Isothermas de adsorción de PCM sobre **nont** a los valores de pH indicados en cada gráfico. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de los parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales mediante Langmuir y Freundlich y en la Tabla 4.2 se presentan los valores de los parámetros al ajustar por D-R y Temkin.

Los valores del coeficiente de correlación, R^2 , obtenidos para todas las muestras, mediante los ajustes por Langmuir y Freundlich, van desde 0,9034 hasta

0,9873 lo que indica que las isothermas pueden ser representadas por ambos modelos. Los valores más bajos de R^2 corresponden a 428 e illi (pH 7) cuyos datos experimentales presentaron una gran variabilidad. El ajuste por Langmuir muestra un aumento en los valores de K_L y de Γ_{max} con la disminución del pH tal como se espera para una adsorción de tipo aniónica. Con el ajuste por Freundlich se obtuvo en general un aumento de K_F con la disminución del pH, lo que también confirma que la adsorción del PCM sobre los minerales arcillosos es del tipo aniónica.

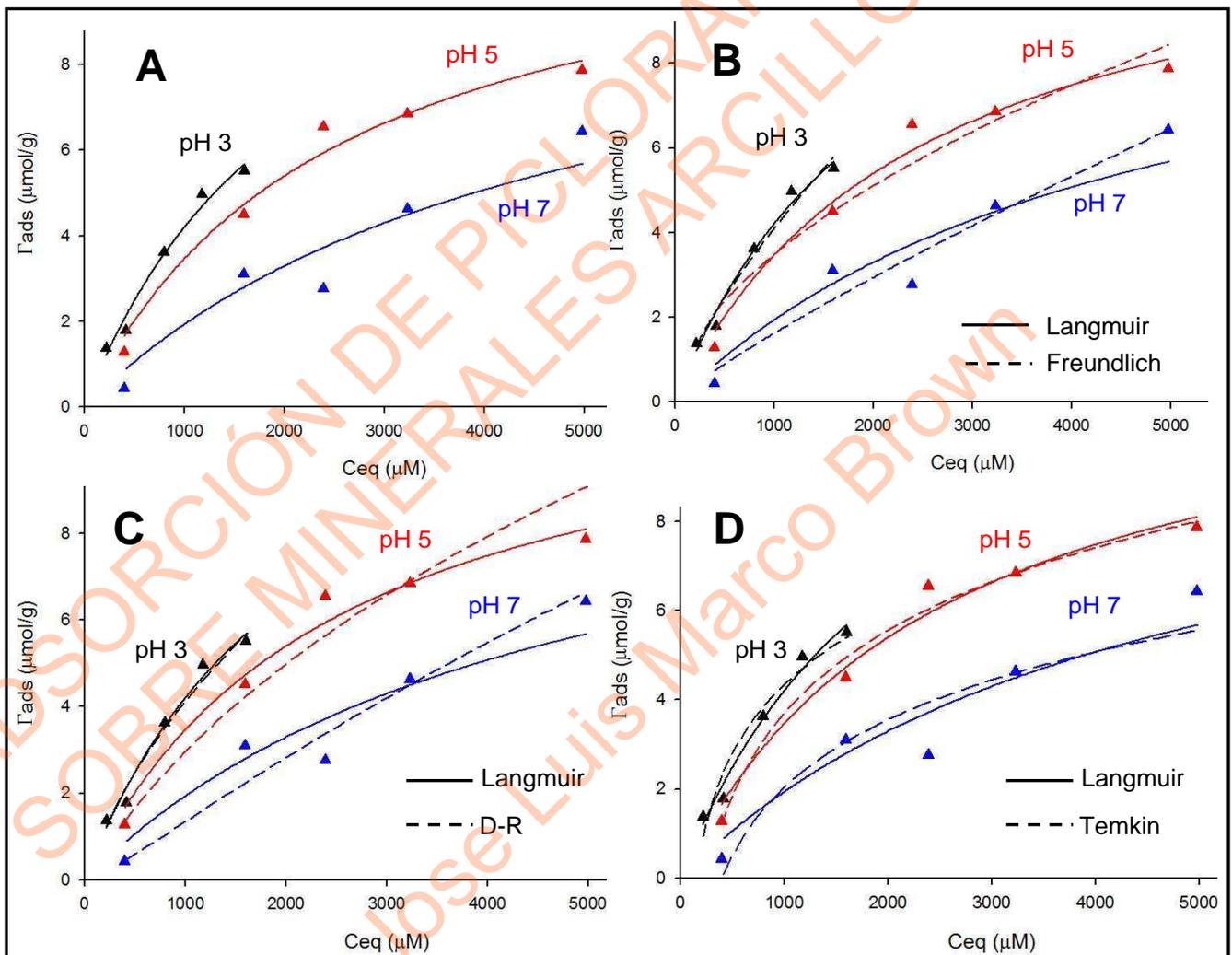


Figura 4.2.- Isothermas de adsorción de PCM sobre illi a los valores de pH indicados en cada gráfico. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

Los valores de R^2 para el modelado por D-R entre 0,9237 y 0,9945 indican un buen ajuste de los datos experimentales. En general se observa una disminución del

valor de energía de adsorción, recubrimiento máximo y β con el pH. Los valores de E determinados por D-R varían entre 6 y 8 kJ/mol lo que indica que el proceso de adsorción del PCM está en el límite entre una quimisorción y una fisorción ya que para procesos físicos la energía suele tener valores menores a 8 kJ/mol, considerándose una quimisorción solo cuando se tienen energías superiores a ese valor (1). En este caso y dados los valores de energía obtenidos, probablemente la adsorción ocurra principalmente a través de un mecanismo de intercambio iónico.

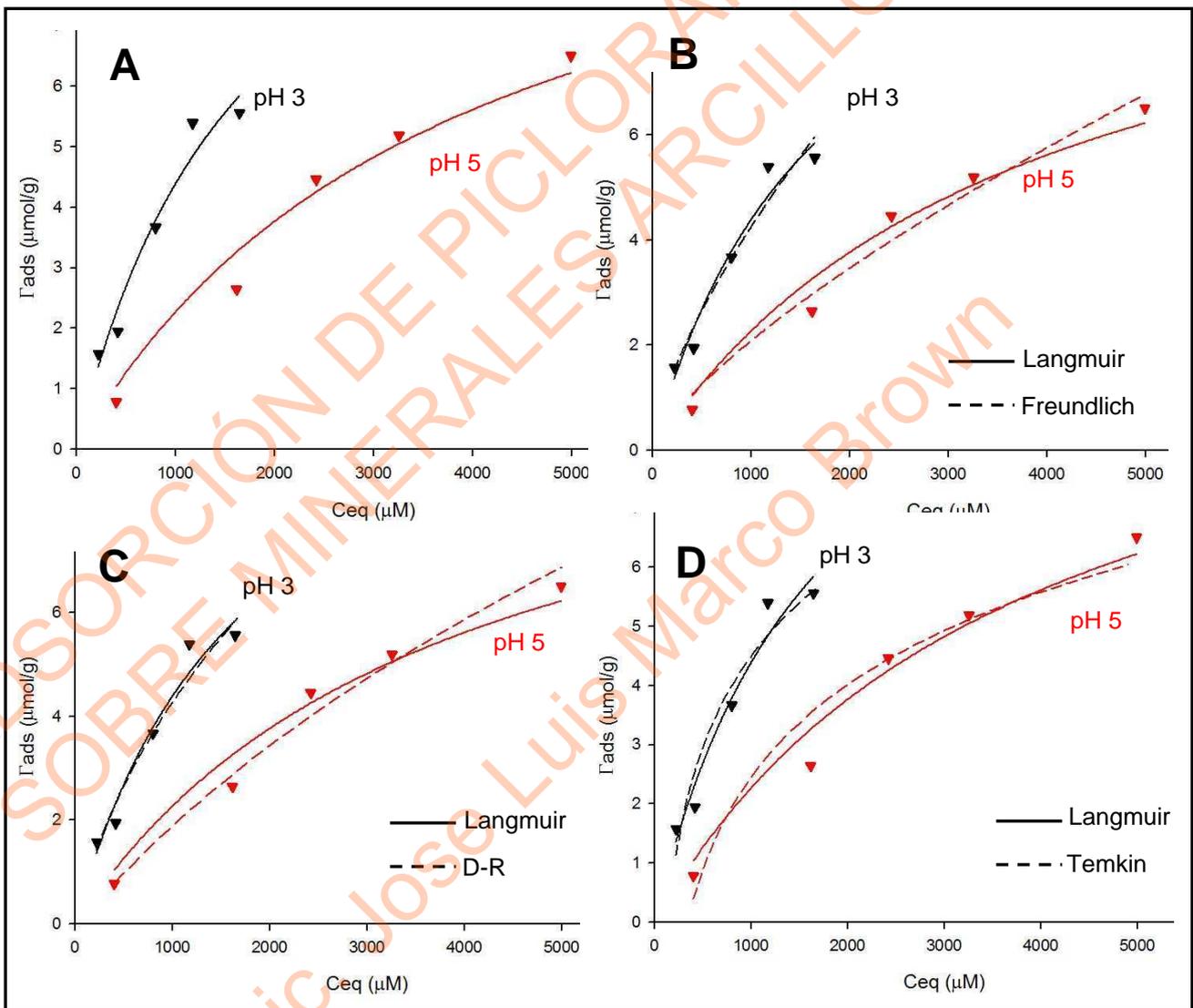


Figura 4.3.- Isothermas de adsorción de PCM sobre *kaol* a los valores de pH indicados en cada gráfico. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

El coeficiente de correlación, R^2 , para el modelado por Temkin presenta valores entre 0,8782 y 0,9824 lo que indica un ajuste de los datos experimentales relativamente bueno. Los valores más chicos de R^2 corresponden a las muestras 428 e illi a pH 7 que presentaron una gran dispersión de los datos experimentales. En general se observa una disminución del valor de la constante de equilibrio K_T con el pH, lo cual es consistente con procesos de adsorción del tipo aniónico.

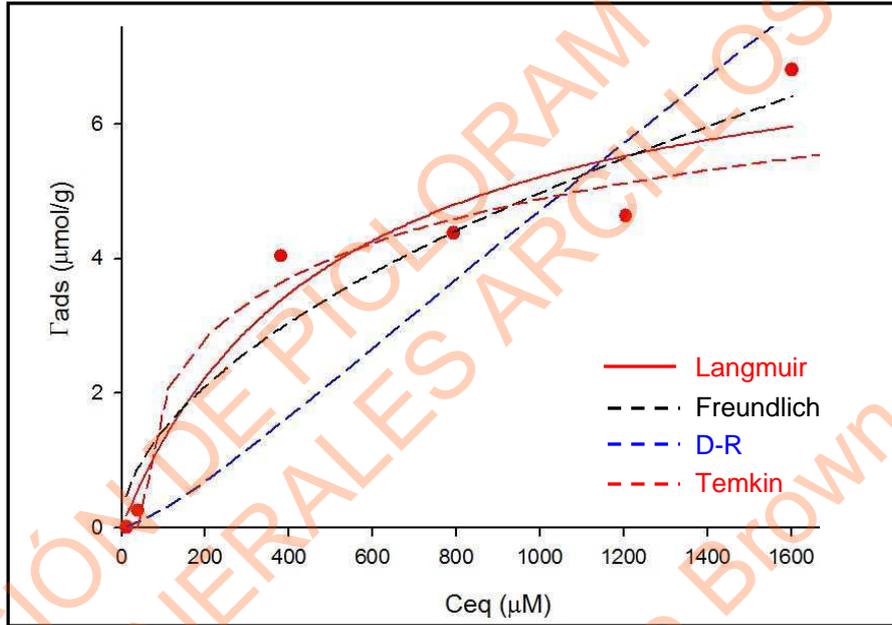


Figura 4.4.- Isoterma de adsorción de PCM sobre 428 a pH 5. Se compara el ajuste por Langmuir con los ajustes por Freundlich, D-R y Temkin.

Tabla 4.1.- Parámetros de ajuste por Langmuir y Freundlich para las isotermas de adsorción de PCM sobre nont, illi, kao y 428 a los pH indicados.

Mineral	pH	Langmuir			Freundlich		
		K_L (L/mmol)	Γ_{max} (mmol/g)	R^2	K_F	n	R^2
nont	3	0,28	0,020	0,9778	0,029	1,38	0,9792
	5	0,22	0,019	0,9873	0,034	1,50	0,9731
	7	0,18	0,017	0,9840	0,023	1,44	0,9725
illi	3	0,45	0,014	0,9816	0,026	1,36	0,9740
	5	0,40	0,012	0,9774	0,078	1,82	0,9317
	7	0,21	0,011	0,9034	0,004	1,17	0,9478
kao	3	0,57	0,012	0,9785	0,039	1,47	0,9458
	5	0,26	0,011	0,9706	0,013	1,37	0,9731
428	5	2,00	0,008	0,9372	0,123	1,87	0,9257

Tabla 4.2.- Parámetros de ajuste por D-R y Temkin para las isothermas de adsorción de PCM sobre nont, illi, kao y 428 a los pH indicados.

Mineral	pH	D-R				Temkin		
		β	Γ_{\max} (mmol/g)	E kJ/mol	R^2	B	K_T (L/ μ mol)	R^2
nont	3	$8,6 \times 10^{-9}$	0,055	7,62	0,9872	2,4	$7,0 \times 10^{-3}$	0,9726
	5	$1,1 \times 10^{-9}$	0,074	6,70	0,9810	3,2	$3,2 \times 10^{-3}$	0,9822
	7	$9,7 \times 10^{-9}$	0,045	7,17	0,9945	2,7	$3,3 \times 10^{-3}$	0,9422
illi	3	$8,3 \times 10^{-9}$	0,046	7,78	0,9689	2,2	$7,0 \times 10^{-3}$	0,9510
	5	$9,3 \times 10^{-9}$	0,045	7,33	0,9773	2,7	$4,0 \times 10^{-3}$	0,9824
	7	$1,3 \times 10^{-9}$	0,066	6,13	0,9643	2,2	$2,5 \times 10^{-3}$	0,8782
kao	3	$7,7 \times 10^{-9}$	0,041	8,06	0,9551	2,2	$7,5 \times 10^{-3}$	0,9308
	5	$1,1 \times 10^{-9}$	0,044	6,83	0,9921	2,3	$3,0 \times 10^{-3}$	0,9435
428	5	$1,3 \times 10^{-9}$	0,192	6,29	0,9237	1,3	$4,5 \times 10^{-2}$	0,9250

Como se dijo anteriormente, los datos experimentales de la isoterma de adsorción sobre la 428 presentan una gran variabilidad. En la Figura 4.4 se observa que, luego de la formación de la meseta de saturación (*plateau*), el recubrimiento superficial (Γ_{ads}) alcanza valores que aparentan estar sobreestimados. Esto se debe a que el proceso de adsorción ocurre en sitios que son estructuralmente diferentes y en sucesivos pasos, donde una primera monocapa se forma hasta cierto valor de C_{eq} y al ser superada esta concentración, un tipo de sitios diferentes empiezan a contribuir al proceso de adsorción. Un comportamiento similar con la presencia de al menos dos *plateaux* en el proceso de adsorción ha sido reportado previamente (2, 3). Este fenómeno se observa más claramente en el apartado 5.2 donde la adsorción de PCM ocurre mediante dos procesos consecutivos sobre dos tipos de sitios activos en la superficie de wyo.

Es de notar que el que aparezcan dos *plateaux* consecutivos y asignables a dos procesos de adsorción independientes sobre sitios superficiales diferentes está indicando 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 uno de los sitios superficiales está estéricamente impedida y solo se hace notable cuando ya no se encuentran disponibles sitios del otro tipo. Es razonable pensar que los sitios más reactivos para la adsorción de PCM sean los ubicados en la superficie externa y en los bordes del mineral y que los sitios activos ubicados en la intercapa estén desfavorecidos para la adsorción de la molécula de PCM.

En estos casos resulta útil realizar la representación de las isothermas de adsorción normalizando previamente el recubrimiento Γ_{ads} por unidad de área superficial del material (2, 4, 5, 6). La normalización de Γ_{ads} por el área superficial se llevó a cabo sobre todos los minerales arcillosos para una mejor comparación de los datos. La normalización se realizó utilizando el valor de S_{N_2} correspondiente para nont, illi y kao, ya que, en estos casos, no se observó la existencia de más de un proceso de adsorción, y por S_{N_2} y S_W para 428, realizándose por S_{N_2} hasta un valor de C_{eq} de 1200 μM y por S_W para valores superiores de C_{eq} . S_{N_2} corresponde a la superficie externa y S_W a la superficie total, determinadas por la adsorción de N_2 y agua, respectivamente tal como se explicó en el apartado 2.4.6.

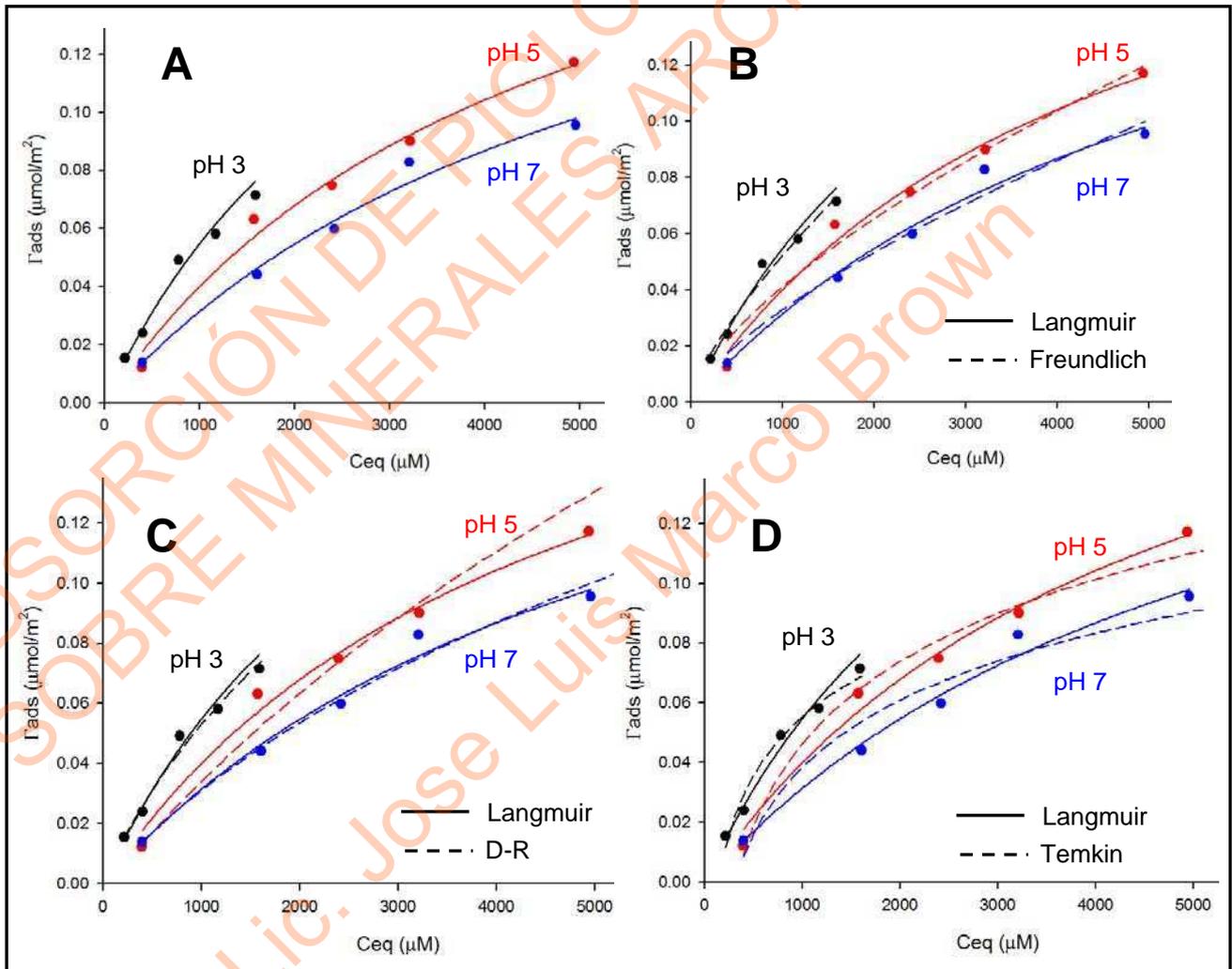


Figura 4.5.- Isothermas de adsorción de PCM sobre nont a los valores de pH indicados. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D). El recubrimiento Γ_{ads} ha sido normalizado por área superficial S_{N_2} .

Las isothermas de adsorción de PCM sobre nont a pH 3, 5 y 7, previa normalización del Γ_{ads} por el área S_{N_2} , se muestran en la Figura 4.5. Los ajustes por los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin se muestran en la misma figura.

Las isothermas de adsorción de PCM sobre illi a los valores de pH estudiados se muestran en la Figura 4.6, así como también el ajuste por los modelos de Langmuir (A) , Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D). El recubrimiento Γ_{ads} está normalizado por S_{N_2} de la illi.

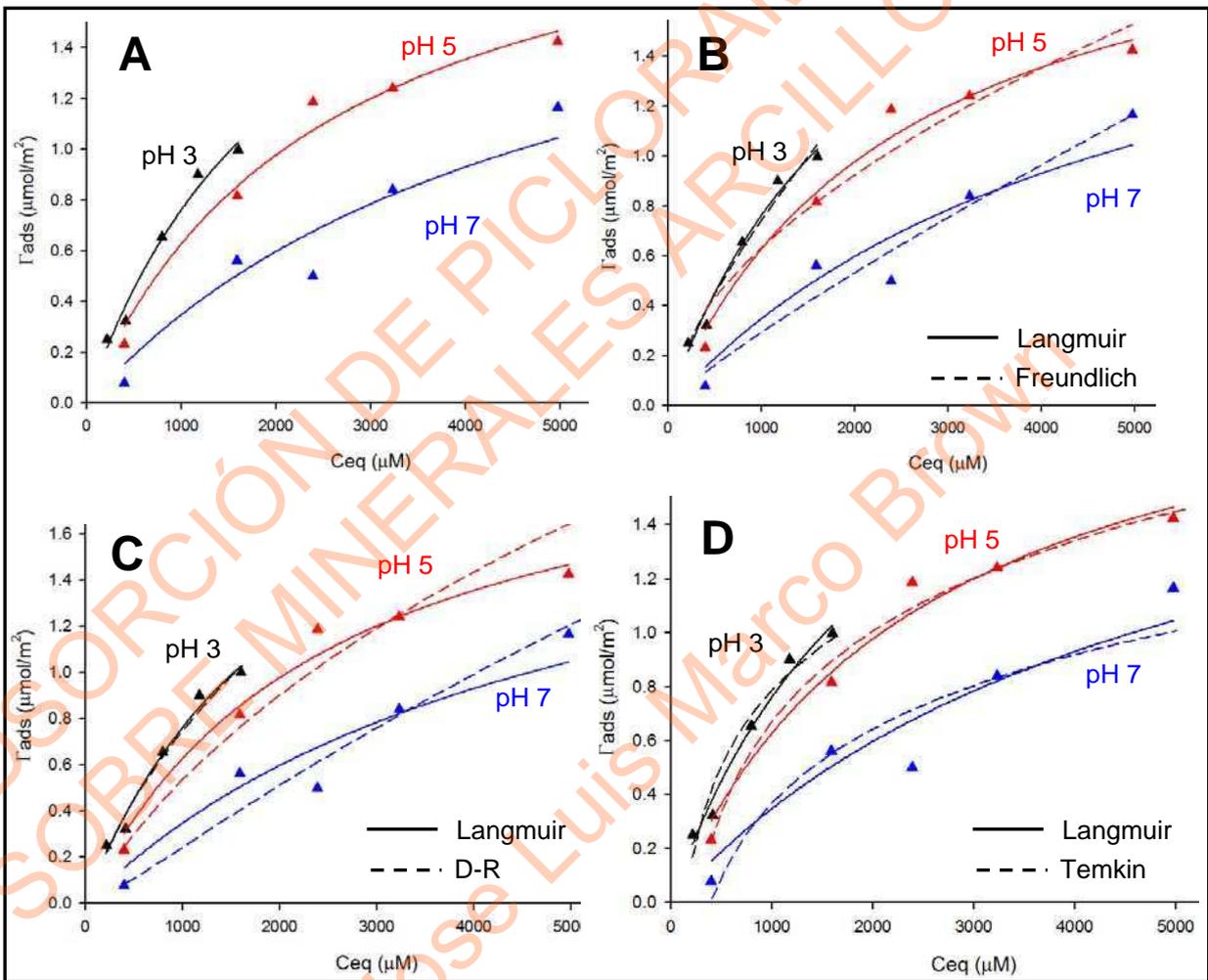


Figura 4.6.- Isothermas de adsorción de PCM sobre illi a los valores de pH indicados. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D). El recubrimiento Γ_{ads} ha sido normalizado por área superficial S_{N_2} .

Las isothermas de adsorción de PCM sobre kao a valores de pH de 3 y 5 se muestran en la Figura 4.7. En la misma figura se muestran los ajustes por los

modelos de Langmuir (A), Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D). El recubrimiento Γ_{ads} está normalizado por S_{N2} de la kao.

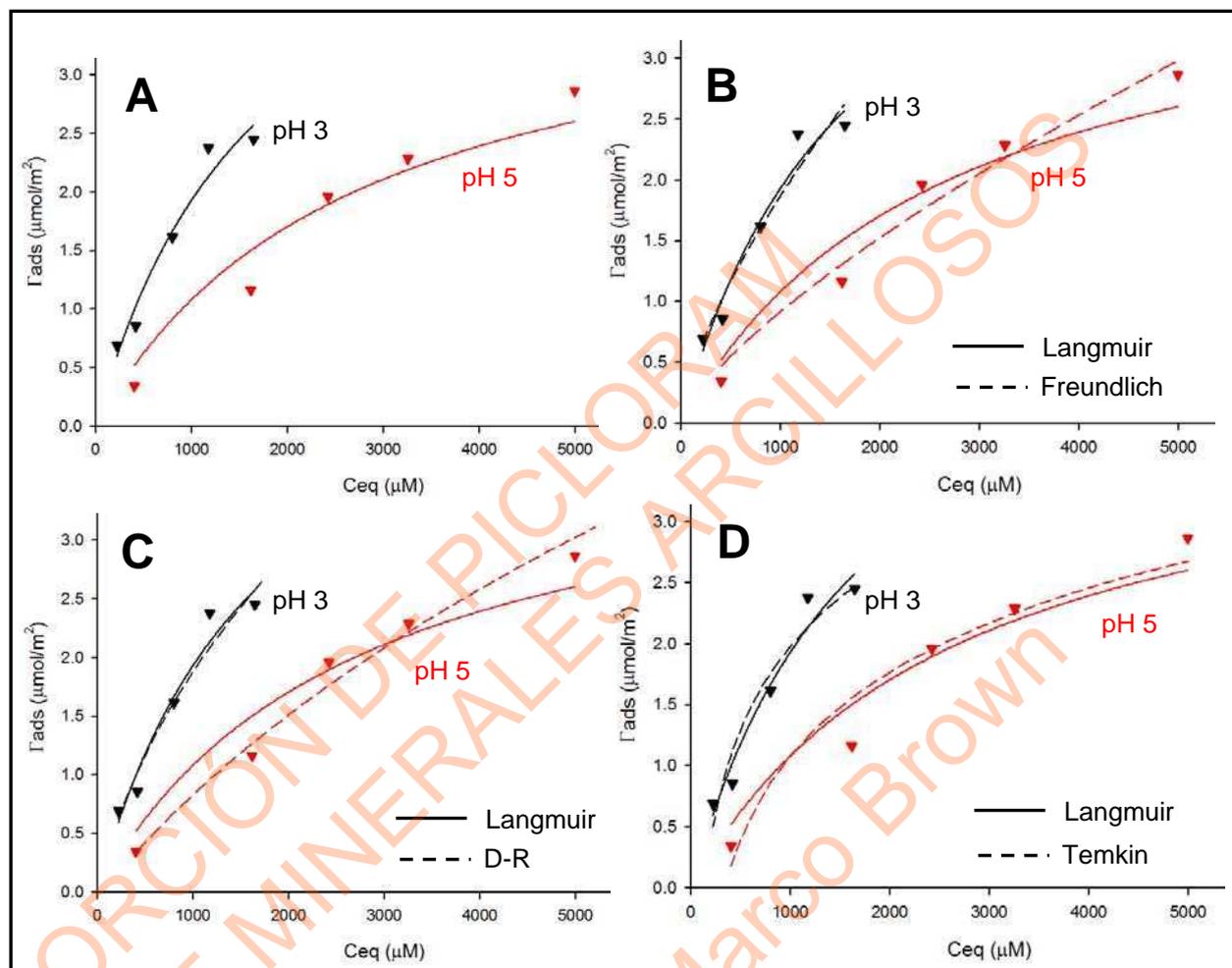


Figura 4.7.- Isothermas de adsorción de PCM sobre kao a los valores de pH indicados. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D). El recubrimiento Γ_{ads} ha sido normalizado por área superficial.

La isoterma de adsorción de PCM sobre 428 a pH 5 se muestra en la Figura 4.8. Se muestran también en la figura, los ajustes por Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin. Como se dijo anteriormente, el recubrimiento Γ_{ads} está normalizado por S_{N2} hasta una C_{eq} de 1200 μM y por S_W para valores mayores de C_{eq} .

En la Figura 4.9 se comparan las isothermas de adsorción, en unidad de masa y de área, de PCM a pH 5 sobre los diferentes minerales arcillosos utilizados. En la Figura 4.9A se observa que nont presenta mayor capacidad para adsorber PCM. Esta tendencia se mantiene para todos los valores de pH de trabajo (no se muestra).

La normalización por el área superficial del recubrimiento Γ_{ads} generó una inversión en la capacidad de adsorción de los minerales arcillosos (Figura 4.9B.) respecto a observada en la Figura 4.9A, y esto se debe al valor del área superficial de los minerales (ver Tabla 3.4). Este efecto demuestra claramente que se debe ser cauteloso en la comparación de isothermas de adsorción debido a que la normalización de Γ_{ads} por el área superficial del material puede modificar drásticamente la tendencia en la capacidad de adsorción del sólido.

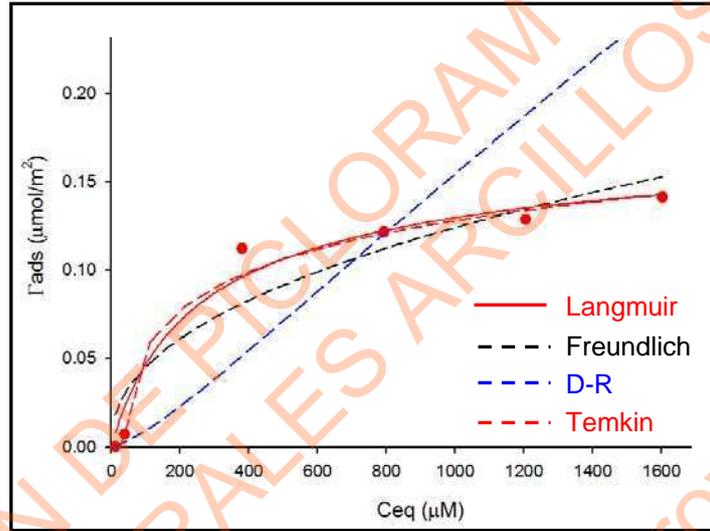


Figura 4.8.- Isoterma de adsorción de PCM sobre 428 a pH 5. El recubrimiento Γ_{ads} se normalizó por S_{N2} ó S_w en diferentes regiones de la isoterma. Se compara el ajuste por Langmuir con los ajustes por Freundlich, D-R y Temkin.

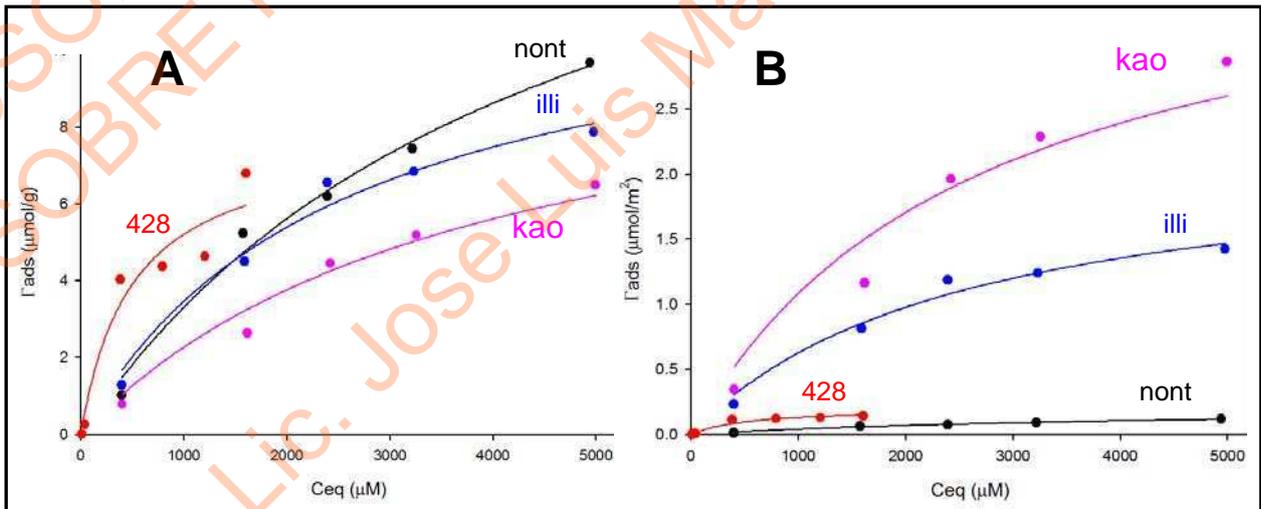


Figura 4.9.- Isothermas de adsorción de PCM sobre kao, illi, 428 y nont a pH 5. (A) El recubrimiento Γ_{ads} está expresado por unidad de masa de la muestra. (B) El recubrimiento Γ_{ads} está normalizado por área superficial S_{N2} en el caso de kao, illi y nont y por S_{N2} ó S_w en diferentes regiones de la isoterma para 428.

Como se mencionó antes, la normalización del recubrimiento por área superficial resulta útil cuando el material presenta diferentes sitios de adsorción, lo que se visualiza por la existencia de dos o más *plateaux* de adsorción, debido a que permite un mejor ajuste a modelos de adsorción. En la Tabla 4.3 y 4.4 se observa que el valor de R^2 para el ajuste por Langmuir y Temkin para 428 aumenta ligeramente respecto a los valores obtenidos anteriormente sin la normalización de Γ_{ads} . El modelo de Langmuir utilizado para el ajuste de la isoterma de adsorción de PCM sobre 428 considera la existencia de dos sitios activos en la superficie del material y la relación se modifica ligeramente respecto a la ecuación 2.3, presentando dos Γ_{max} y dos K_L diferentes, tal como se muestra a continuación:

$$\Gamma_{ads} = \frac{\Gamma_{max1} K_{L1} C_{eq}}{(1 + K_{L1} C_{eq})} + \frac{\Gamma_{max2} K_{L2} C_{eq}}{(1 + K_{L2} C_{eq})} \quad (\text{ec. 4.3})$$

donde Γ_{max1} y K_{L1} son los parámetros para un sitio de adsorción y Γ_{max2} y K_{L2} los parámetros para el otro sitio. El recubrimiento máximo total Γ_{maxT} está definido como la suma de Γ_{max1} y Γ_{max2} .

En la tabla 4.3 y 4.4 se muestran los valores de los parámetros de ajuste de las isotermas de adsorción de PCM sobre nont, illi, kao y 428 utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin, previa normalización del recubrimiento Γ_{ads} por área superficial. Se observa que la tendencia del aumento de Γ_{max} y K_L con la disminución del pH se mantiene, para el ajuste por Langmuir, tal como se espera para un proceso de adsorción del tipo aniónico. Como se mencionó previamente, existe una inversión en la tendencia del valor de Γ_{max} y K_L respecto de los minerales arcillosos, donde kao presenta el valor mayor de Γ_{max} y K_L .

Además, se observa que el valor de R^2 para el ajuste por Langmuir y Temkin para 428 aumenta ligeramente respecto a los valores obtenidos anteriormente sin la normalización de Γ_{ads} . Los valores de los parámetros de ajuste por Langmuir K_L y Γ_{max} calculados, en la adsorción de PCM sobre 428, para los dos sitios de adsorción son diferentes tal como se esperaba. Los valores de K_{L1} y Γ_{max1} son mayores que los de K_{L2} y Γ_{max2} respectivamente. Por lo tanto, los primeros pueden ser asignados a la adsorción sobre los sitios activos energéticamente más favorables para la adsorción de PCM que se encuentran ubicados en la superficie externa del mineral

4.- Estudios de adsorción de picloram sobre minerales arcillosos

arcilloso mientras que K_{L2} y Γ_{max2} correspondería a la adsorción sobre los sitios energéticamente menos favorables para la adsorción que podría ser asignado al ingreso del PCM a la intercapa de los minerales arcillosos expandibles.

Tabla 4.3.- Parámetros de ajuste por Langmuir y Freundlich para las isothermas de adsorción de PCM sobre nont, illi, kao y 428 a los pH indicados y previa normalización de Γ_{ads} por área superficial.

Mineral	pH	Langmuir			Freundlich			
		pK_L (L/ μ mol)	Γ_{max} (μ mol/m ²)	R ²	K_F	n	R ²	
nont	3	3,51	0,23	0,9740	$3,5 \times 10^{-4}$	1,38	0,9792	
	5	3,52	0,22	0,9873	$4,1 \times 10^{-4}$	1,50	0,9731	
	7	3,75	0,21	0,9840	$2,8 \times 10^{-4}$	1,44	0,9725	
illi	3	3,35	2,47	0,9816	$4,6 \times 10^{-3}$	1,36	0,9740	
	5	3,40	2,21	0,9774	$1,4 \times 10^{-2}$	1,82	0,9317	
	7	3,70	2,10	0,9161	$7,9 \times 10^{-4}$	1,17	0,9478	
kao	3	3,24	5,29	0,9576	$1,7 \times 10^{-2}$	1,47	0,9458	
	5	3,43	4,00	0,9413	$5,9 \times 10^{-3}$	1,37	0,9731	
428 ^a	5	pK_{L1}	pK_{L2}	Γ_{max1}	Γ_{max2}	$6,0 \times 10^{-3}$	2,28	0,8997
		2,30	3,15	0,13	0,05			

^a Γ_{ads} fue calculada normalizando por S_{N2} ó S_W en diferentes regiones de la isoterma.

Tabla 4.4.- Parámetros de ajuste por D-R y Temkin para las isothermas de adsorción de PCM sobre nont, illi, kao y 428 a los pH indicados y normalizada por S_{N2} .

Mineral	pH	D-R				Temkin		
		β	Γ_{max} (mmol/m ²)	E (kJ/mol)	R ²	B	K_T (L/ μ mol)	R ²
nont	3	$8,6 \times 10^{-9}$	$6,6 \times 10^{-4}$	7,62	0,9872	0,03	$7,0 \times 10^{-3}$	0,9726
	5	$1,1 \times 10^{-8}$	$9,0 \times 10^{-4}$	6,70	0,9810	0,04	$3,2 \times 10^{-3}$	0,9822
	7	$9,7 \times 10^{-9}$	$5,4 \times 10^{-4}$	7,17	0,9945	0,03	$3,3 \times 10^{-3}$	0,9422
illi	3	$8,3 \times 10^{-9}$	$8,4 \times 10^{-3}$	7,78	0,9689	0,40	$7,0 \times 10^{-3}$	0,9510
	5	$9,3 \times 10^{-9}$	$8,2 \times 10^{-3}$	7,33	0,9773	0,46	$4,0 \times 10^{-3}$	0,9824
	7	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-2}$	6,13	0,9643	0,40	$2,5 \times 10^{-3}$	0,8782
kao	3	$7,7 \times 10^{-9}$	$1,8 \times 10^{-2}$	8,06	0,9551	0,98	$7,5 \times 10^{-3}$	0,9308
	5	$1,1 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-2}$	6,83	0,9921	0,99	$3,0 \times 10^{-3}$	0,9435
428 ^b	5	$1,3 \times 10^{-8}$	$6,1 \times 10^{-3}$	6,32	0,9149	0,03	$5,8 \times 10^{-2}$	0,9652

^b Γ_{ads} fue calculada normalizando por S_{N2} ó S_W en diferentes regiones de la isoterma.

4.3 Caracterización de los sólidos arcilla-picloram. Estudio de los complejos superficiales

4.3.1 Caracterización por DRX

Una muestra sólida SS, rotulada como PCM-428, preparada a partir de una suspensión de 400 mg de mineral arcilloso 428 en 25 ml de solución 1657 μM de PCM a pH y fuerza iónica constante ($\text{KCl } 10^{-3}\text{M}$), se analizó por DRX y se comparó con una muestra preparada de forma similar pero sin la presencia de PCM. Previamente al análisis por DRX las SS se equilibraron a una humedad relativa HR de 0,47 ó se secaron a 60°C por 24 horas.

Los resultados de este estudio que se muestran en la Figura 4.10C, indican que la 428 secada a 60°C por 24 horas tiene un ancho de intercapa entre 10,1 y 10,4 Å en el intervalo de pH entre 3 y 9. Un ensanchamiento de la intercapa a valores de 11,0 Å debido a la entrada de moléculas de agua es observado en la Figura 4.10B. Un ensanchamiento de la intercapa aún mayor, a valores entre 11,8 y 12,2 Å, se observa cuando la muestra estuvo en contacto con el PCM (Figura 4.10A), lo que indica que el herbicida entra en la intercapa del mineral arcilloso. Además, se observa que el aumento de la distancia interlamina, que está relacionado con la cantidad de PCM en la intercapa, depende del pH, lo que confirma que el proceso de adsorción del picloram es de tipo aniónico.

Lombardi y colaboradores (7) determinaron por análisis mediante DRX que la adsorción de los fungicidas tiabendazol y bencimidazol se produce de forma planar en la intercapa de montmorillonita. La molécula de PCM, en su forma protonada, desprotonada y zwitteriónica, se modeló usando el programa HyperChem 8.0.5 y mediante una optimización de la geometría se estimaron las dimensiones aproximadas de la molécula. Dichas dimensiones se muestran en la Figura 4.11. El espesor de la molécula fue estimado mediante HyperChem en un valor de 1,7 Å y tomando en cuenta que el máximo ensanchamiento de la intercapa de la 428, determinado al comparar el mineral arcilloso seco con PCM-428 a pH 3, fue de 2 Å, se puede inferir que la molécula de PCM entra en forma planar en la intercapa del mineral (Figura 4.11D). Estos resultados difieren con lo reportado por Biggar y colaboradores (8) que estudiaron la adsorción de PCM en montmorillonita y que a

pesar de indicar que la adsorción aumentaba con la disminución del pH, encontraron un ensanchamiento de la intercapa del mineral arcilloso de 0,1 y 2,8 Å a pH 3,2 y 1,2, respectivamente, con lo que concluyen que el PCM sólo entra en la intercapa cuando se encuentra protonado, es decir, a pH muy ácido.

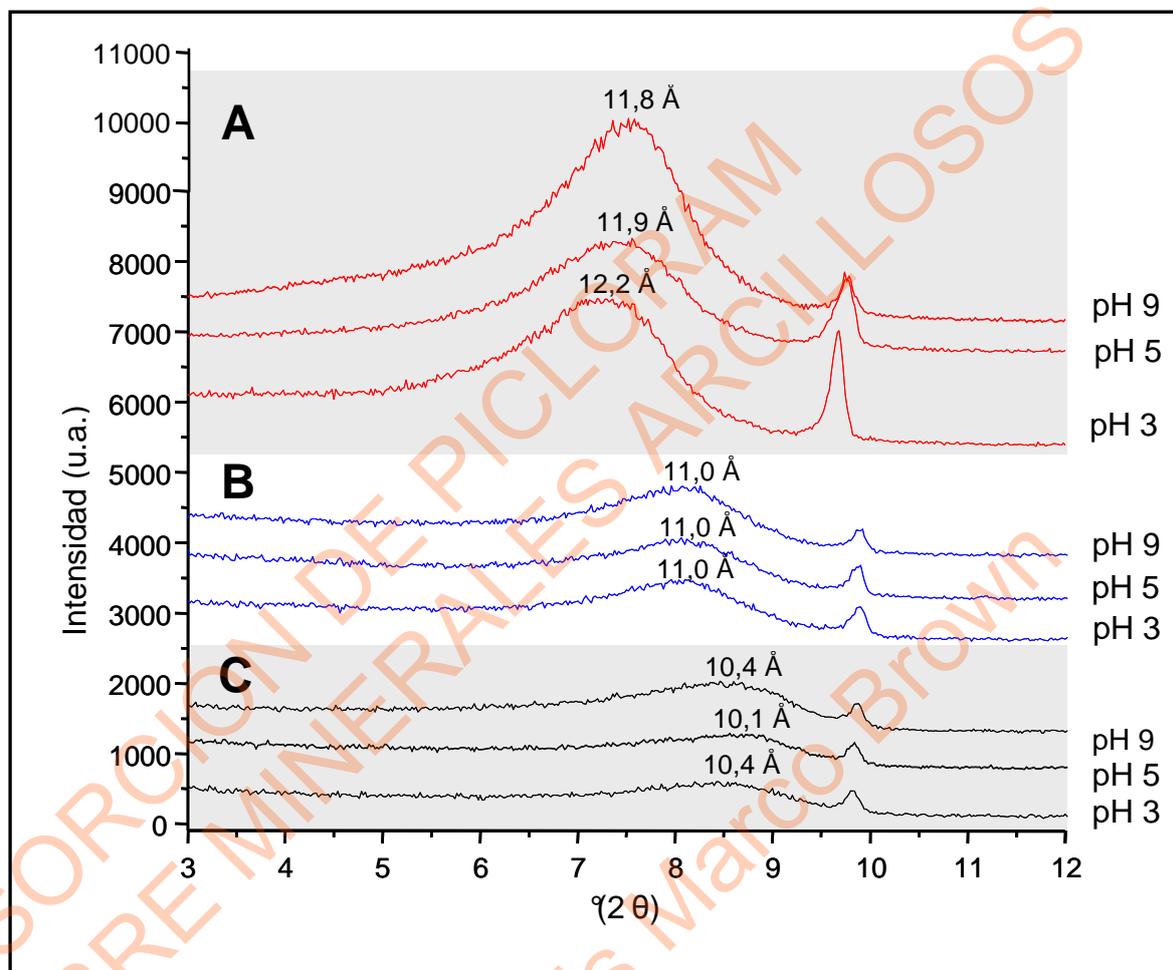


Figura 4.10.- Difractogramas de rayos X del pico d(001) de (A) PCM-428 con una $C_{0,PCM}=1657 \mu\text{M}$, equilibrada a una HR de 0,47. (B) 428 equilibrada a una HR de 0,47 y (C) 428 secada a 60°C por 24 horas.

Cabe destacar que la zona interlamilar de los minerales arcillosos está cargada negativamente y que el ingreso a la intercapa del PCM, en su forma aniónica, está impedida eléctrica y estéricamente por lo que este proceso es energéticamente menos favorable que la adsorción sobre los sitios superficiales externos del mineral. Este fenómeno se manifiesta por la presencia de los dos *plateaux* mencionados previamente y por las diferencias en los valores de las

constantes de adsorción (Tabla 4.3) que se encuentran relacionadas con la energía del proceso.

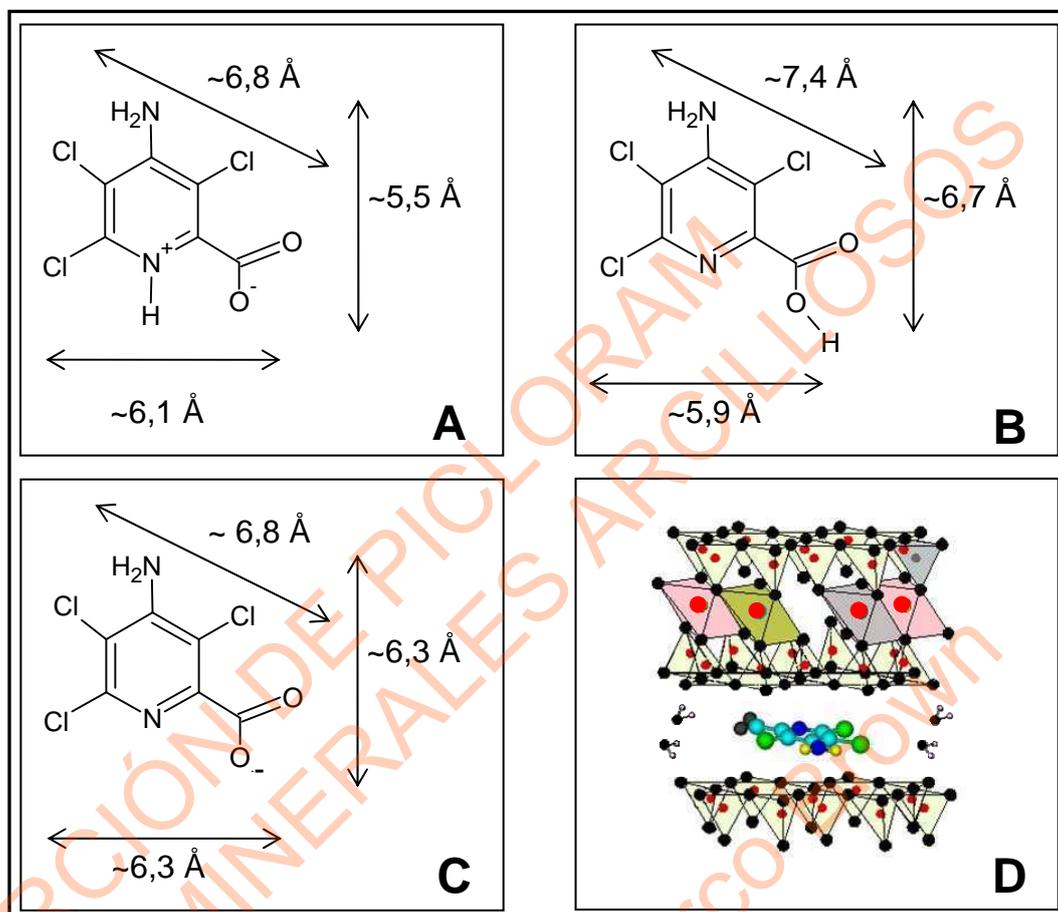


Figura 4.11.- Dimensiones aproximadas del PCM en su forma (A) zwitteriónica, (B) protonada y (C) desprotonada, calculadas mediante HyperChem 8.0.5. (D) Molécula de PCM ubicada en forma planar dentro de la intercapa de 428.

Para determinar si el PCM entra en la intercapa de los minerales arcillosos nont, illi y kao, se prepararon, de forma similar que las muestras PCM-428 analizadas anteriormente, muestras sólidas SS, rotuladas como PCM-nont, PCM-illi y PCM-kao, se estudiaron las correspondientes reflexiones $d(001)$ mediante DRX y se compararon con una muestra de cada mineral arcilloso sin PCM. Previamente al análisis por DRX todos los sólidos se secaron a 60°C por 24 horas.

Los resultados de este estudio para nont que se muestran en la Figura 4.12, indican que el mineral nont tiene un ancho de intercapa de 15,2 Å ($5,80^\circ$ (2θ)) y que cuando la muestra es equilibrada a pH 3 presenta un corrimiento a un valor de 16,3

Å ($5,42^\circ$ (2θ)). Un leve aumento del espaciado laminar a valores de $15,7$ Å ($5,65^\circ$ (2θ)) se observa cuando la muestra estuvo en contacto con el PCM y equilibrada a pH 3. La muestra con PCM adsorbido a pH 5 presenta el mismo valor de ancho de intercapa que la nontronita sin tratar ($15,2$ Å). El aumento del pH produce una leve disminución del espaciado laminar hasta un valor de $15,0$ Å ($5,90^\circ$ (2θ)) a pH 9.

Los corrimientos obtenidos indican que existe un efecto del pH en el ensanchamiento del mineral arcilloso y que la interacción con el PCM a pH 3, que corresponde al valor de pH donde se observó la mayor adsorción del herbicida, produce una disminución en el ancho del espaciado laminar. Como se dijo anteriormente la entrada de PCM en la intercapa de los minerales arcillosos expandibles produce un ensanchamiento del espaciado laminar. Los resultados obtenidos indican que la molécula de PCM no entra en la intercapa de la nontronita lo que se corresponde con las isotermas de adsorción de PCM sobre nont, donde se observó la existencia de un solo *plateau*, lo que sugiere a su vez que la nont posee un solo tipo de sitio de adsorción.

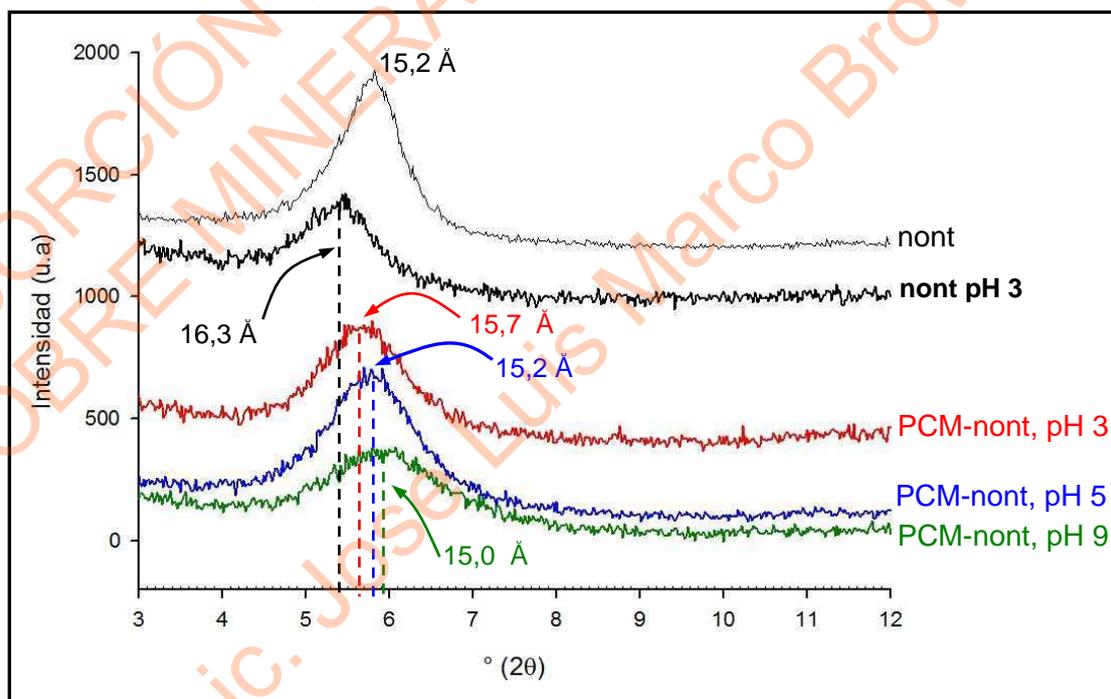


Figura 4.12.- Diffractogramas de rayos X del pico de reflexión d(001) de nont y sólidos PCM-nont con una $C_{0,PCM}=1657$ μM equilibrados a los valores de pH indicados. Todas las muestras fueron secadas a 60°C por 24 horas antes de ser analizadas.

En la Figura 4.13 se observan los difractogramas obtenidos para el caso del mineral arcilloso illi. Los sólidos tratados a pH 5 y 9 en presencia de PCM y a pH 5 en ausencia del herbicida presentaron un espaciado laminar de 10,0 Å (8,8 ° (2θ)). Por otro lado, las muestras tratadas a pH 3 con y sin PCM mostraron valores de ancho de intercapa de 10,3 Å (8,6° (2θ)) y 10,2 Å (8,7° (2θ)), respectivamente. El corrimiento del pico de reflexión a valores más chicos de 2θ en las muestras tratadas a pH ácido hace referencia a la existencia de un efecto leve de pH y no a la entrada de PCM en la intercapa del mineral. Estos resultados señalan que el PCM interactúa en la superficie externa de la illita lo que se evidencia con la existencia de un solo *plateau* en la isoterma de adsorción.

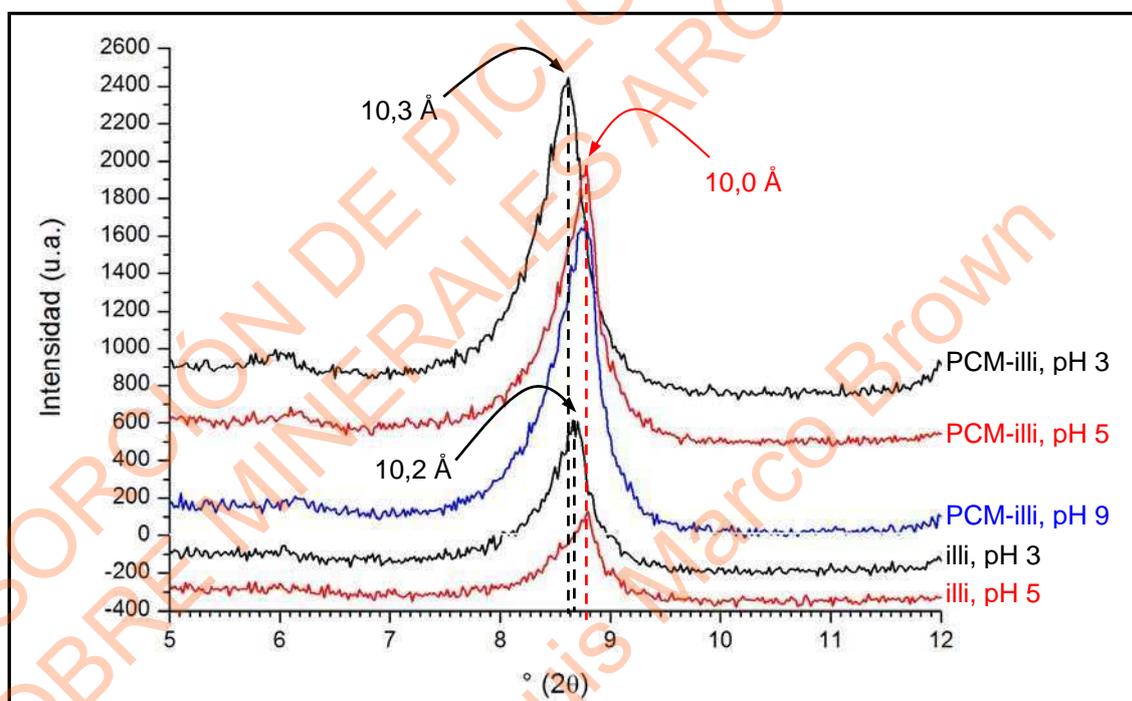


Figura 4.13.- Difractogramas de rayos X del pico de reflexión d(001) de illi y sólidos PCM-illi con una $C_{0,PCM}=1657 \mu\text{M}$ equilibrados a los valores de pH indicados. Todas las muestras fueron secadas a 60°C por 24 horas antes de ser analizadas.

El estudio realizado del sólido kao reveló una variación muy pequeña del ancho de intercapa del mineral arcilloso cuando éste es tratado con PCM y equilibrado a diferentes valores de pH. Un aparente aumento del ancho de intercapa de 0,1 Å, que no puede ser atribuido al ingreso del PCM en la intercapa, se observa en la Figura 4.14. Nuevamente, al igual que lo indicado para las muestras nont e illi, se deduce que el PCM se adsorbe en la superficie externa del mineral, lo que se

corresponde con la forma de las isothermas de adsorción del herbicida sobre kao obtenidas, donde sólo se observa la presencia de un *plateau*.

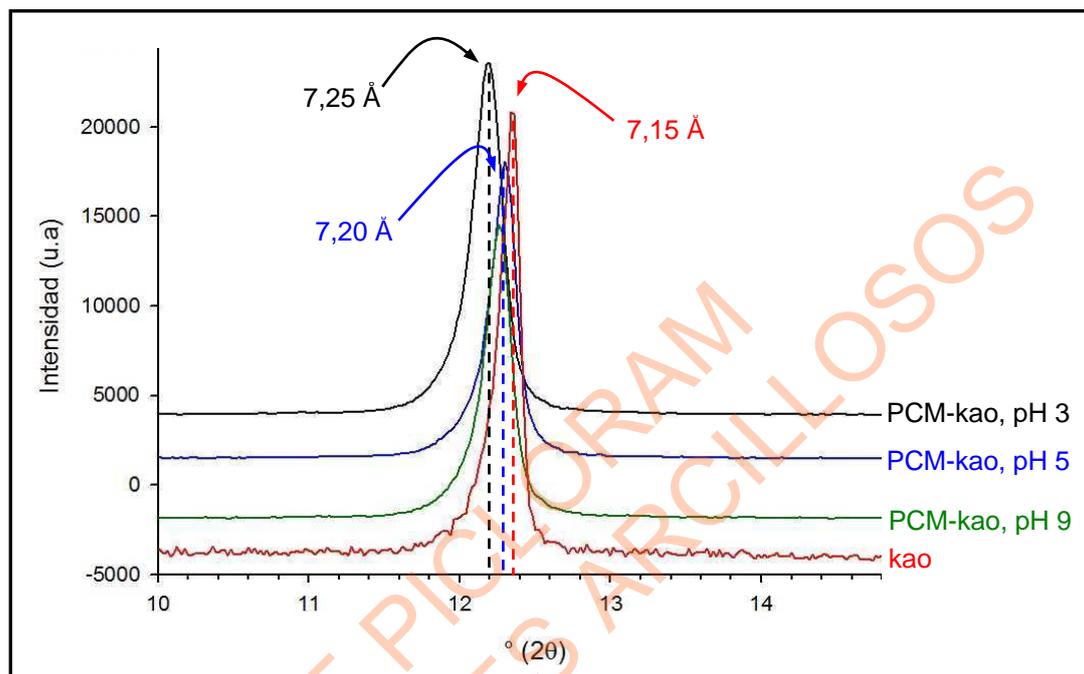


Figura 4.14.- Diffractogramas de rayos X del pico de reflexión d(001) de kao y sólidos PCM-kao con una $C_{0,PCM}=1657 \mu\text{M}$ equilibrados a los valores de pH indicados. Todas las muestras fueron secadas a 60°C por 24 horas antes de ser analizadas.

4.3.2 Caracterización mediante XPS

Muestras sólidas, SS, preparadas de forma similar que en el apartado anterior, y rotuladas como PCM-nont, PCM-kao, PCM-illi y PCM-428, se analizaron mediante XPS. En estos análisis el área de la señal correspondiente a un elemento está relacionada con el contenido de dicho elemento en la superficie de la muestra y tal contenido se suele expresar como porcentaje molar del elemento respecto a la totalidad de los elementos analizados. La descomposición matemática de la señal de XPS de un elemento permite determinar su especiación en superficie. En este sentido, el área de los picos obtenidos mediante la descomposición matemática está relacionada con el contenido de la especie respectiva en superficie.

En la Figura 4.15 se muestran los espectros de XPS normalizados correspondientes a la señal N1s de (A) PCM-nont, (B) PCM-illi, (C) PCM-kao y (D) PCM-428. La normalización del área de las señales obtenidas mediante XPS se realiza respecto al área de ese mismo elemento en la muestra con mayor contenido

del mismo, lo que permite comparar cualitativamente el contenido del elemento en muestras diferentes. La existencia de nitrógeno en la superficie de las muestras se debe sólo a la presencia de PCM, por lo tanto la disminución del área de la señal N1s con el aumento del pH que se observa en la Figura 4.15 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.

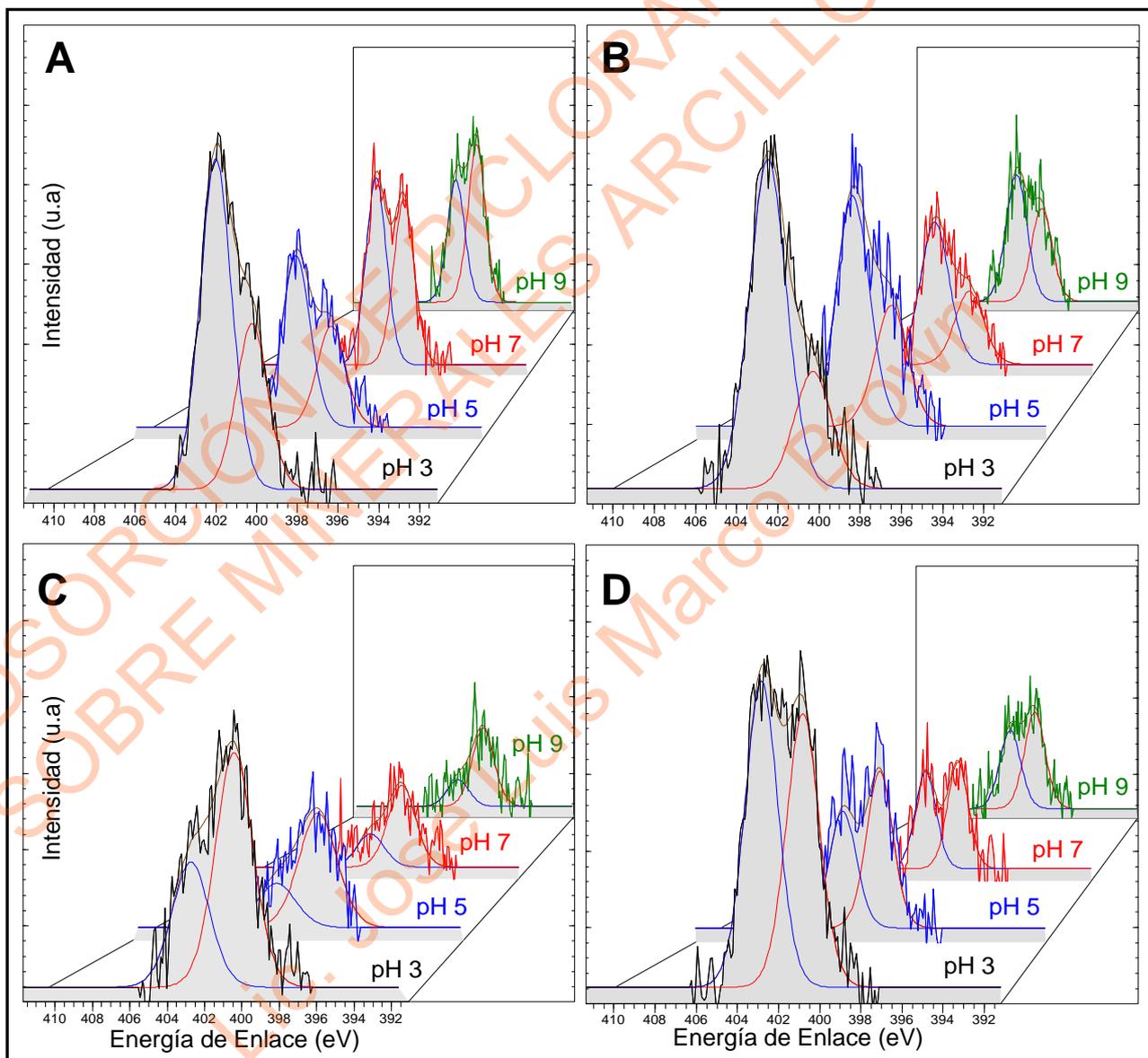


Figura 4.15.- Espectros de XPS de la señal N1s para los minerales arcillosos (A) PCM-nont, (B) PCM-illi, (C) PCM-kaol y (D) PCM-428.

La señal N1s fue descompuesta matemáticamente utilizando el programa CasaXPS tal como se explicó en el apartado 2.4.5 y se obtuvieron picos a 403,5 y 400,5 eV en todas las muestras analizadas. En XPS, la energía de enlace del fotoelectrón depende del entorno químico del átomo y su valor aumenta con la carga ó el potencial electrostático del átomo. Para la asignación de una especie a una energía de enlace se utilizó la base de datos *on line* del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Los Estados Unidos ó NIST por sus siglas en inglés (9) que recopila datos obtenidos mediante XPS y reportados en las publicaciones más importantes del tema. La energía de enlace a un valor de 403,5 eV ha sido asignada a una amina protonada del tipo C-NH₃⁺ y la señal a 400,5 eV a grupos amino del tipo C-NH₂.

Los electrones libres del grupo amino en la molécula de PCM se encuentran comprometidos con el anillo aromático debido a la resonancia de la molécula, tal como se muestra en la Figura 4.16A. Además, los sustituyentes cloro en el anillo son grupos que atraen electrones, lo que debilita aún más la capacidad del grupo amino de compartir sus electrones disponibles. Por otro lado, el nitrógeno piridínico del PCM presenta dos electrones libres en un orbital sp² que no están en resonancia con el anillo, por lo cual la basicidad de este grupo resulta mayor que la del grupo amino (10). En la Figura 4.16B se muestran los pares electrónicos de los átomos de nitrógenos en la molécula de PCM. De este modo, 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.

En este sentido, el pico a 403,5 eV se puede atribuir al nitrógeno piridínico del PCM coordinado con la superficie del mineral, debido a que la especie de nitrógeno derivada de la interacción del nitrógeno piridínico del PCM con la superficie equivale a una amina protonada del tipo C-NH₃⁺. Una vez adsorbida la molécula de PCM sobre la superficie se produce una transferencia parcial de carga negativa 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 interactuar con un protón, es decir sean más básicos. 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. 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. Las estructuras posibles y las señales correspondientes se muestran en la Figura 4.17. Cuando todo el PCM en la muestra se encuentra interaccionando con la superficie del mineral se genera una señal como la de la Figura 4.17A. La protonación de una fracción del PCM adsorbido en la superficie origina una señal como la de la Figura 4.17B. La presencia de PCM que no interacciona a través del nitrógeno piridínico genera una señal como la que se muestra en la Figura 4.17C. No se descarta la interacción del PCM a través del nitrógeno del grupo amino, lo que generaría una señal a 403,5 eV, pero como se discutió previamente, el par electrónico del grupo amino está comprometido con el anillo, por lo que parece poco probable la existencia de esta interacción.

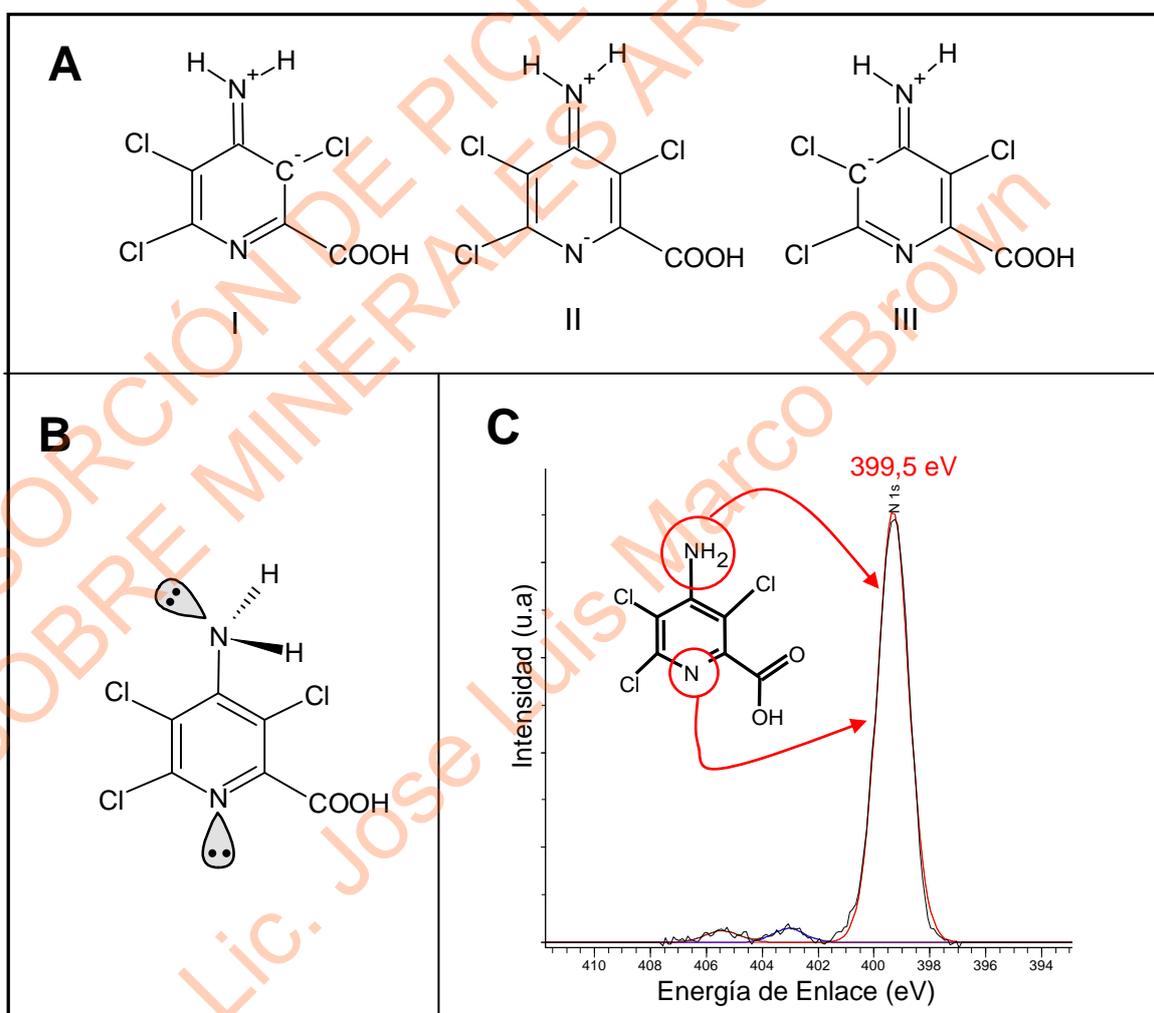


Figura 4.16.- (A) Estructuras de resonancia del PCM donde se observa como el par electrónico del grupo amino se encuentra comprometido con el anillo. (B) Orientación del par electrónico libre en los átomos de nitrógeno del PCM. (C) Espectro de XPS de la señal N1s del PCM.

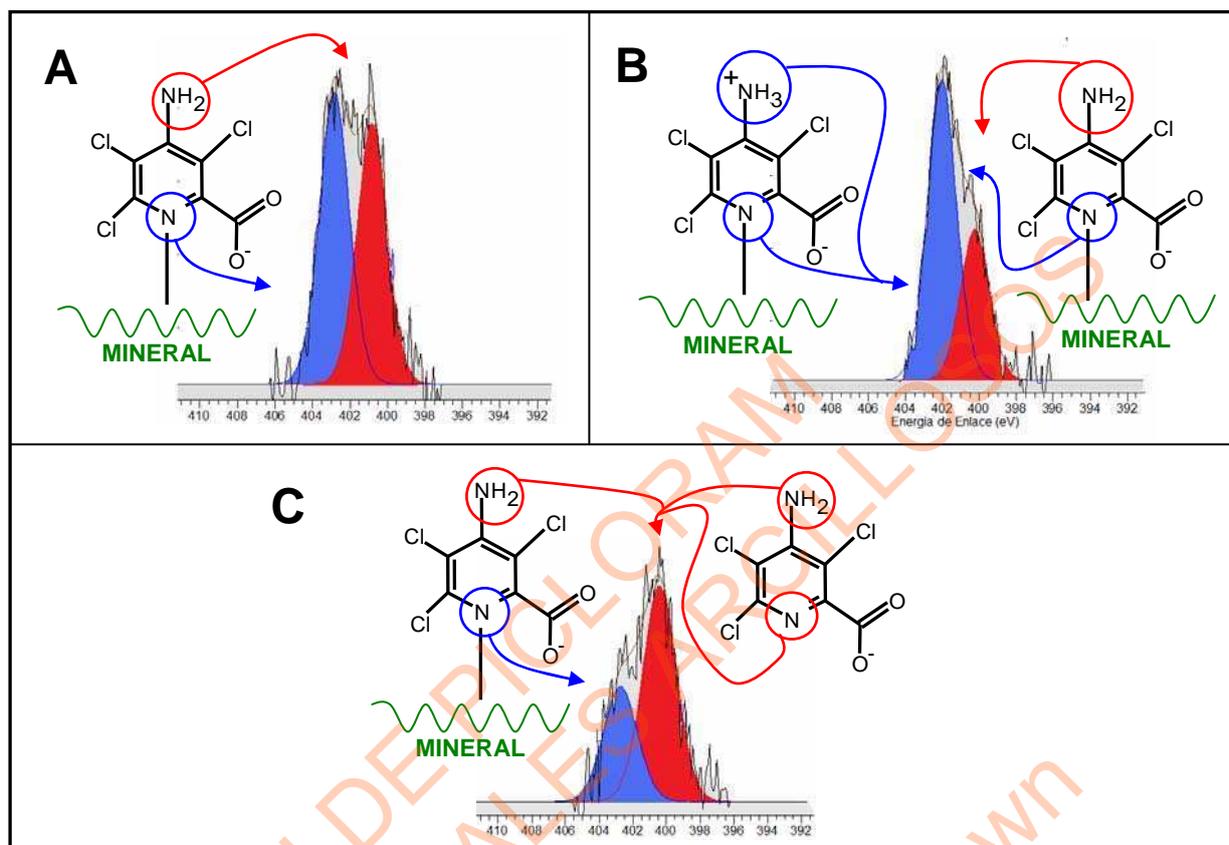


Figura 4.17.- Espectro de XPS de la señal N1s del PCM en la cercanía de un mineral arcilloso. Los picos azul y rojo corresponden a una energía de enlace de 403,5 y 400,5 eV respectivamente.

Para corroborar lo dicho anteriormente, se realizó un análisis por XPS de los minerales sin tratar y de muestras preparadas a partir de una mezcla física ó mecánica de los minerales arcillosos con PCM, que se rotuló como PCM-illi-mez para la muestra preparada a partir del mineral arcilloso illi. En la Figura 4.18A se muestra el espectro de XPS correspondiente a la señal N1s de PCM-illi a pH 3, PCM-illi-mez e illi. La contribución de la señal a 400,3 eV es mucho mayor en la mezcla física que en la muestra con PCM adsorbido, lo que indica que en PCM-illi-mez el herbicida se encuentra sin interactuar con el mineral a través del nitrógeno piridínico. Por otra parte, el espectro de illi muestra la presencia de nitrógeno en el sólido debido probablemente a contaminación del mismo y que podría ser el origen del pico a 403,5 eV en la mezcla física, PCM-illi-mez. Una tendencia similar a la hallada para la muestra illi, se observa en la Figura 4.18 para las muestras preparadas a partir de 428 (B), kao (C) y nont (D). En la Figura 4.16C se muestra el

espectro de XPS de una muestra de PCM sólido sin tratar. El pico a 399,5 eV corresponde al nitrógeno piridínico y al grupo amino en la molécula de PCM.

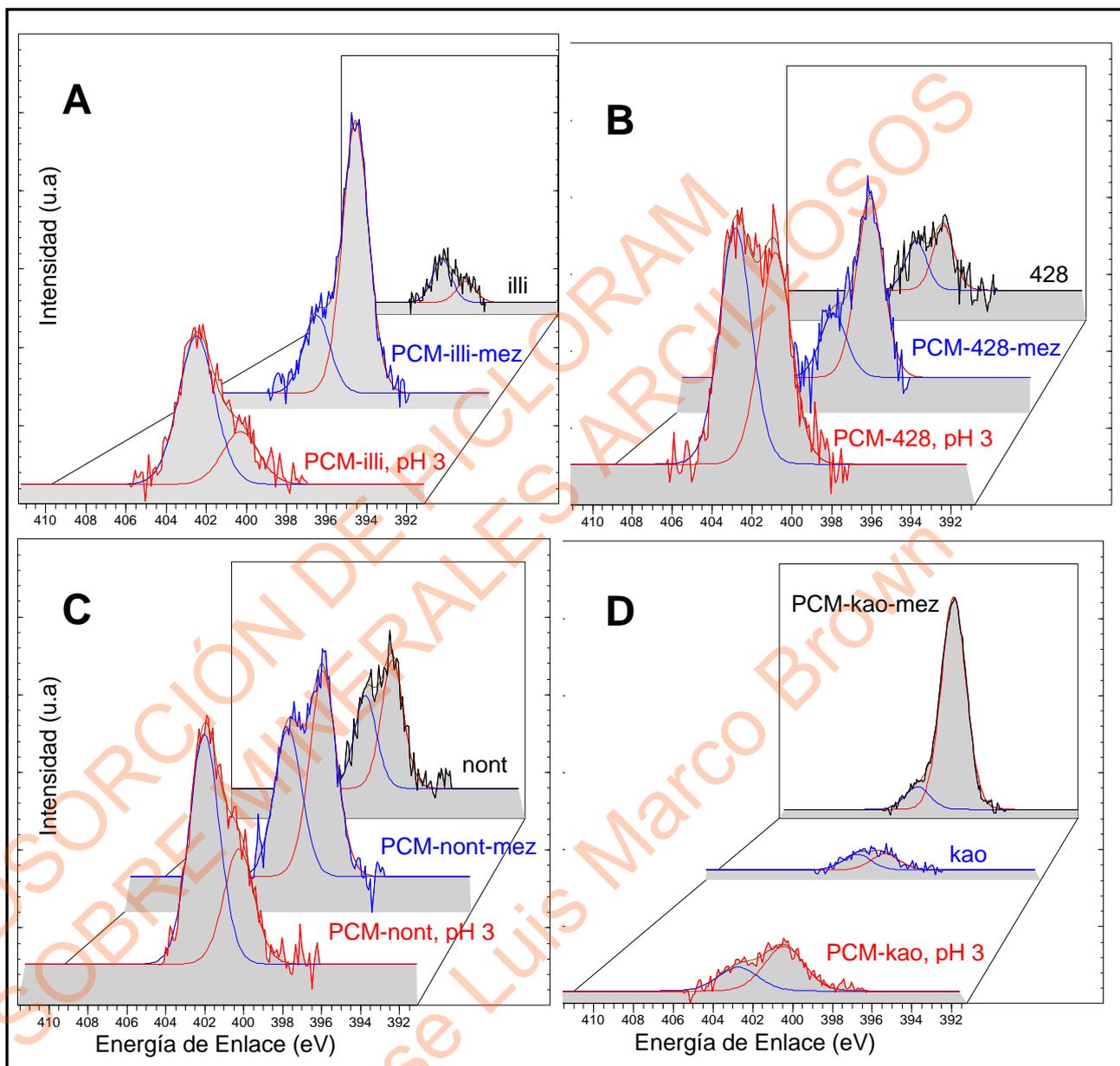


Figura 4.18.- Espectros de XPS de la señal N1s para las muestras preparadas a partir de illi (A), 428 (B), nont (C) y kao (D).

En la Tabla 4.5 se muestran, para cada muestra analizada por XPS, los valores del porcentaje molar de nitrógeno en la muestra, % N_{total} , determinado a partir del área de la señal N1s en la región entre 408 y 396 eV y que está relacionado con la cantidad de PCM adsorbido. Además se muestra el porcentaje

del área que ocupa el pico a 403,5 eV correspondiente a la interacción del nitrógeno piridínico con el mineral y al grupo amino protonado, que de aquí en adelante se denotará como $\underline{\text{NH}}_3^+$.

Un aumento en el contenido de PCM en la muestra con la disminución del pH, se observa, en general, tal como se dijo anteriormente. El aumento de la especie $\underline{\text{NH}}_3^+$ con la disminución del pH que se observa indica una mayor interacción de la molécula de PCM y una mayor proporción de moléculas de PCM cuyo nitrógeno del grupo amino está protonado, con la concentración de protones del medio. La adsorción de PCM por los minerales arcillosos aumenta en el siguiente orden: nont>illi>428>kao y la interacción del PCM con los minerales arcillosos a través del nitrógeno piridínico aumenta en el siguiente orden illi>nont>428>kao. Estas tendencias son similares a las obtenidas en los experimentos de adsorción de PCM si se compara con los valores de Γ_{max} y K_L que se muestran en la Tabla 4.1, excepto para 428 que presenta, como se indicó previamente, una gran dispersión en los datos experimentales correspondientes a los ensayos de adsorción.

Tabla 4.5.- Porcentajes, determinados mediante XPS, de nitrógeno total N_{total} y de la especie $\underline{\text{NH}}_3^+$ presente en las muestras.

Muestra	pH	% N_{total}	% $\underline{\text{NH}}_3^+$	Muestra	pH	% N_{total}	% $\underline{\text{NH}}_3^+$
PCM-428	3	0,47	52,8	PCM-illi	3	0,45	73,7
	5	0,28	42,7		5	0,39	65,5
	7	0,21	47,7		7	0,35	66,1
	9	0,29	44,8		9	0,35	57,8
PCM-428-mez		0,33	26,3	PCM-illi-mez		0,93	22,4
428		0,17	43,2	illi		0,28	67,0
PCM-kao	3	0,29	34,8	PCM-nont	3	0,74	66,6
	5	0,22	27,9		5	0,56	62,8
	7	0,17	29,0		7	0,55	53,1
	9	0,16	25,4		9	0,45	43,7
PCM-kao-mez		1,43	9,6	PCM-nont-mez		0,87	41,8
kao		0,16	49,4	nont		0,40	42,0

Un valor del porcentaje de la especie $\underline{\text{NH}}_3^+$ cercano a 50 se observa para 428, lo que indica que todo el PCM en la muestra se encuentra interaccionando a través del nitrógeno piridínico tal como se representa en la Figura 4.17A.

Para el mineral arcilloso kao se observa que el porcentaje de la especie NH_3^+ es menor a 50 en todos los casos, lo que indica que una fracción del PCM en la muestra no interacciona a través del nitrógeno piridínico tal como se muestra en la Figura 4.17C. No se descarta la existencia de una interacción a través del grupo carboxílico del PCM de acuerdo a lo reportado en la literatura para la adsorción de ácido acético, oxálico, cítrico, benzoico, ftálico y salicílico y otros ácidos sobre montmorillonita, bentonita, caolinita e illita (11, 12). La presencia de dicha interacción no se pudo determinar por el análisis mediante XPS debido a la complejidad de la señal C1s del carbón en el intervalo de energía de enlace entre 291 y 282 eV, por la existencia de distintas especies de ese elemento. Un estudio posterior de las muestras mediante IR podría demostrar la existencia de ese tipo de interacciones.

La tendencia a formar complejos superficiales puede ser comparada con la propensión para formar los correspondientes complejos solubles de esfera interna (13). En la literatura puede observarse que en los complejos en solución acuosa de picolinatos con silicio y metales como el hierro (14), aluminio (15) y zinc (16), el metal está coordinado al nitrógeno piridínico y al grupo carboxilato formando un anillo de 5 miembros que estabiliza el complejo. Las estructuras que han sido propuestas se muestran en la Figura 4.19.

En forma similar, se puede suponer que 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 (Figura 4.20A) ó bien, coordinar a un centro metálico adyacente formando un complejo puente superficial tal como se muestra en la Figura 4.20B.

En la Figura 4.20A la distancia entre el nitrógeno del anillo piridínico y el oxígeno más cercano del grupo carboxilato determinado por HyperChem es de 2,81 Å, siendo ésta muy cercana al valor de la distancia entre dos oxígenos adyacentes del octaedro AlO_6 (2.7 a 2.9 Å) de la superficie del mineral.

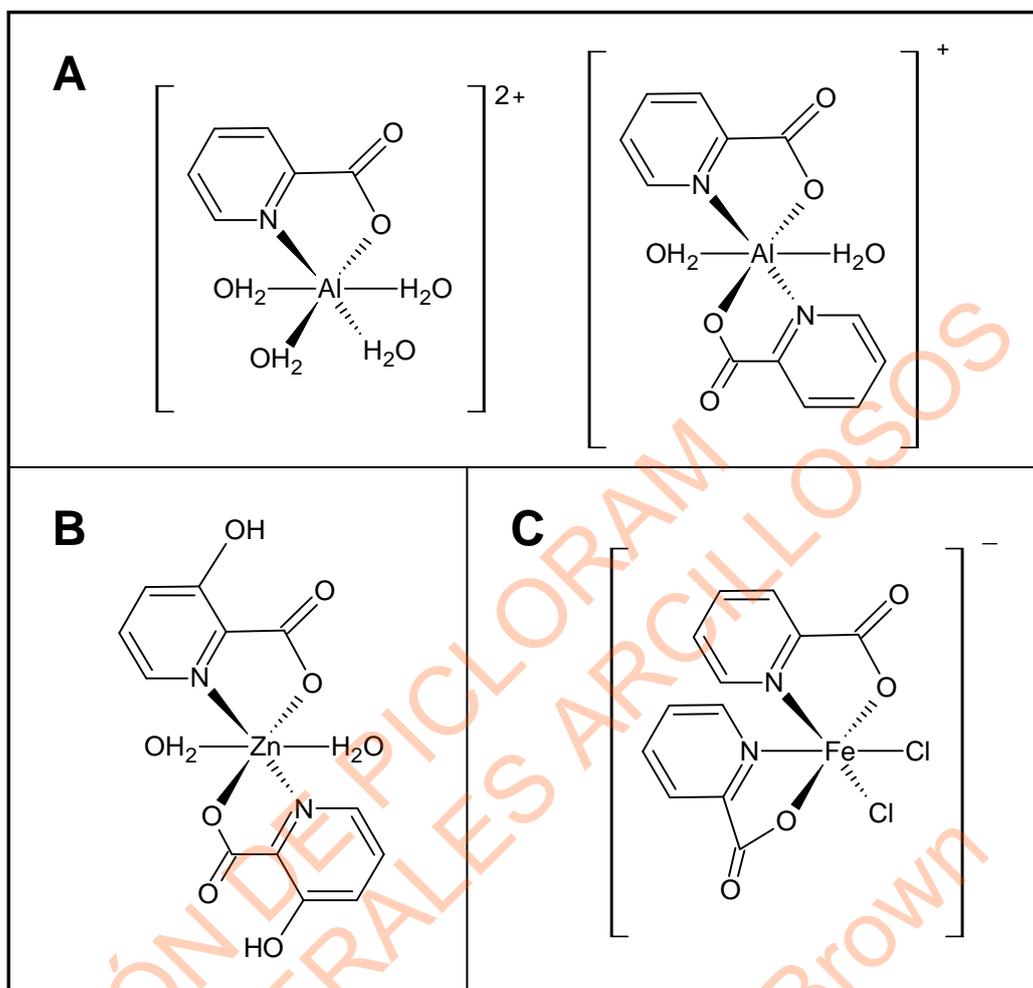


Figura 4.19.- Estructuras de complejos metálicos en solución con ácido picolínico propuestos por (A) Loring y colaboradores (15), (B) Di Marco y colaboradores (16) y (C) Jain y colaboradores (14).

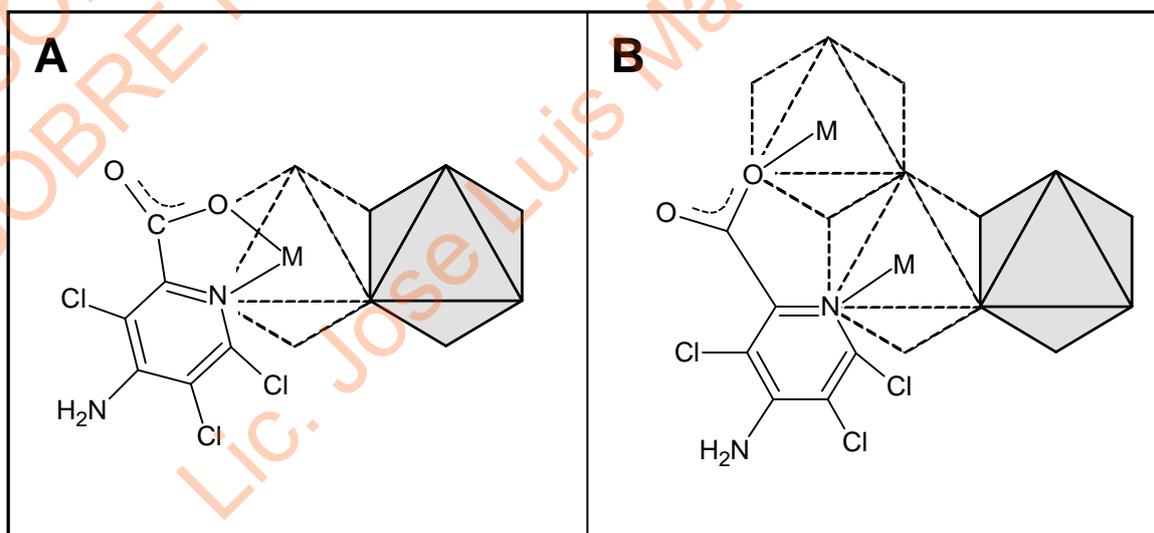


Figura 4.20.- Coordinación de la molécula de PCM en la superficie de los minerales arcillosos con (A) un centro metálico y (B) dos centros metálicos adyacentes. El metal M (Al ó Fe) en la capa octaédrica del mineral está coordinado con átomos de oxígenos en los vértices del octaedro.

Resultados similares fueron propuestos por Loring y colaboradores (15) para la adsorción de ácido picolínico sobre bayerita (hidróxido de Al(III)) donde los autores a través de un profundo análisis estructural basado en los espectros IR concluyen que el metal está coordinado al nitrógeno piridínico, tal como se muestra en la Figura 4.21.

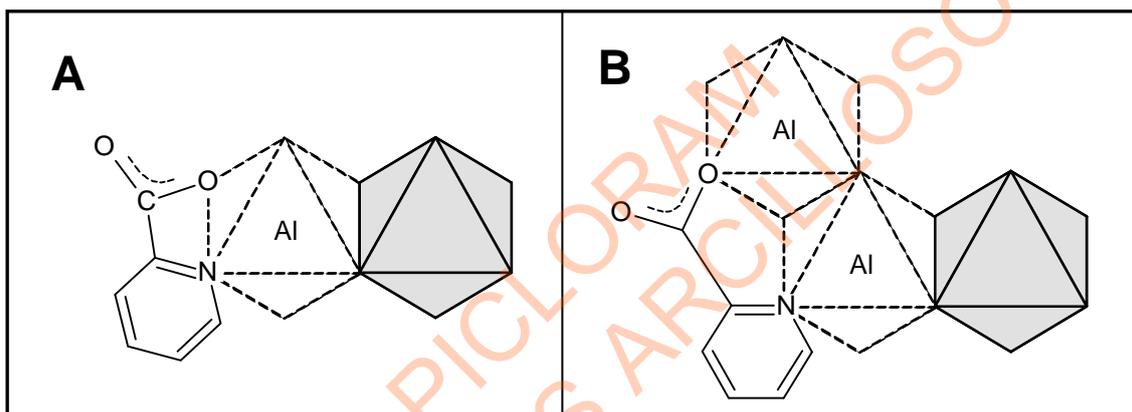


Figura 4.21.- Estructuras de coordinación de ácido picolínico con (A) un centro metálico y (B) dos centros metálicos adyacentes, propuestas por Loring y colaboradores (15).

En los resultados obtenidos mediante XPS, un porcentaje de la especie NH_3^+ mayor a 50, tal como se observa para las muestras preparadas a partir de nont e illi, indica que una fracción del PCM adsorbido presenta el grupo amino protonado tal como se muestra en la Figura 4.17B.

La superficie del mineral arcilloso, negativamente cargada debido a las sustituciones isomórficas, al coordinar al nitrógeno piridínico se comporta como un sustituyente donador de electrones que aumenta la carga negativa sobre el anillo heterocíclico y disminuye el grado de compromiso de los electrones libres del grupo amino en la molécula de PCM que se encontraban compartidos con el anillo aromático debido a la resonancia de la molécula, por lo que el grado de basicidad de este grupo aumenta haciendo que el ácido conjugado sea más débil.

Lo discutido previamente permite plantear la existencia del equilibrio, que se muestra en la Figura 4.22, entre el complejo superficial que tiene el grupo amino protonado, RNH_3^+ , y la especie cuyo grupo amino está desprotonado, RHN_2 .

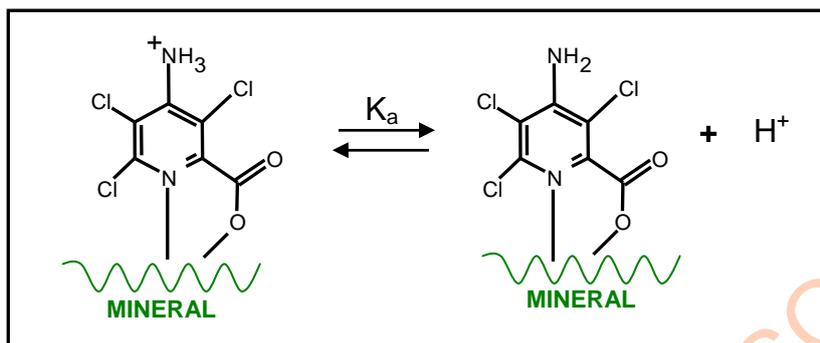


Figura 4.22.- Equilibrio propuesto entre las especies RNH_3^+ y RNH_2 presentes en los sólidos PCM-nont y PCM-illi.

El área de la señal a 403,5 eV está, entonces, conformada por la contribución de diferentes especies:

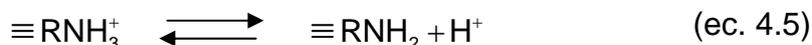
- El grupo piridínico de la especie RNH_2 del PCM coordinado a la superficie del mineral arcilloso cuya contribución es igual al área de la señal a 400,5 eV e igual a la concentración de RNH_2 expresada en unidades de área.
- El grupo piridínico y el grupo amino protonado de la especie RNH_3^+ . Ambas señales corresponden a dos grupos diferentes de la misma molécula por lo que la señal es igual al doble de la concentración expresada en unidades de área.

Es así que a través del valor de las áreas de las señales a 403,5 y 400,5 eV se puede estimar la concentración de las especies en equilibrio según la ecuación 4.4:

$$A_{403,5 \text{ eV}} = (\text{RNH}_2) + 2(\text{RNH}_3^+) \quad (\text{ec. 4.4})$$

donde $A_{403,5 \text{ eV}}$ es el área del pico a 403,5 eV y (RNH_2) es el área del pico a 400,5 eV.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de (RNH_2) y (RNH_3^+) para las muestras preparadas a partir de nont e illi a los valores de pH dados. El equilibrio propuesto en la Figura 4.22 puede escribirse como:



y la constante de acidez K_a , correspondiente a la desprotonación del grupo amino del PCM adsorbido en la superficie del mineral, se expresa como:

$$K_a = \frac{\{\equiv\text{RNH}_2\}[\text{H}^+]}{\{\equiv\text{RNH}_3^+\}} \quad (\text{ec. 4.6})$$

donde las llaves denotan la concentración superficial de las especies correspondientes. Teniendo en cuenta que esas concentraciones pueden ser estimadas de acuerdo con la ecuación 4.4, se puede escribir la siguiente igualdad:

$$K_a = \frac{\{\equiv\text{RNH}_2\}[\text{H}^+]}{\{\equiv\text{RNH}_3^+\}} = \frac{(\text{RNH}_2)[\text{H}^+]}{(\text{RNH}_3^+)} \quad (\text{ec. 4.7})$$

Tabla 4.6.- Concentración porcentual de las especies superficiales $\equiv\text{RNH}_2$ y $\equiv\text{RNH}_3^+$ en PCM-nont y PCM-illi.

Muestra	pH	(RNH_2)	(RNH_3^+)
PCM-illi	3	26,3	23,7
	5	34,5	15,5
	7	33,9	16,1
	9	42,2	7,8
PCM-nont	3	33,4	16,6
	5	37,2	12,8
	7	46,9	3,1
	9	49,0	1,0

El valor de K_a puede ser calculado como el promedio de los valores de K_a determinados mediante la ecuación 4.6 para los diferentes valores de pH de trabajo, conociendo la concentración de las especies $\equiv\text{RNH}_2$ y $\equiv\text{RNH}_3^+$ según la tabla 4.6. Sin embargo, para el cálculo de K_a de los sistemas PCM-nont y PCM-illi, se utilizaron los datos correspondientes a los valores de pH de 3 y 5, debido a que en la zona básica de pH las concentraciones de ambas especies en la muestra y en el blanco son muy bajas, lo que introduciría un error considerable al valor de K_a . Además, se puede suponer que la concentración de la especie protonada RNH_3^+ a pH 7 y 9 es muy pequeña lo que introduciría también un error importante. Previo al cálculo de K_a , los porcentajes de las especies adsorbidas, (RNH_2) y (RNH_3^+), se corrigieron mediante sustracción del blanco, que corresponde al porcentaje de la especie respectiva en la muestra de mineral arcilloso (proveniente de contaminación) sin tratar con el herbicida, nont e illi. Los valores de $\text{p}K_a$ para la desprotonación del

complejo superficial en las muestras PCM-nont y PCM-illi determinados son $3,7 \pm 0,8$ y $3,8 \pm 0,9$, respectivamente. Estos valores obtenidos son similares a los encontrados en la literatura para otros plaguicidas adsorbidos en minerales arcillosos.

Khoury y colaboradores (3) reportaron un valor de pK_a de $3,0 \pm 0,7$ correspondiente a la desprotonación del grupo amino de la molécula de glifosato adsorbida sobre la superficie de montmorillonita a través del grupo fosfonato, calculado en el intervalo de pH entre 2,3 y 4,6. El equilibrio propuesto por esos autores se muestra en la Figura 4.23.

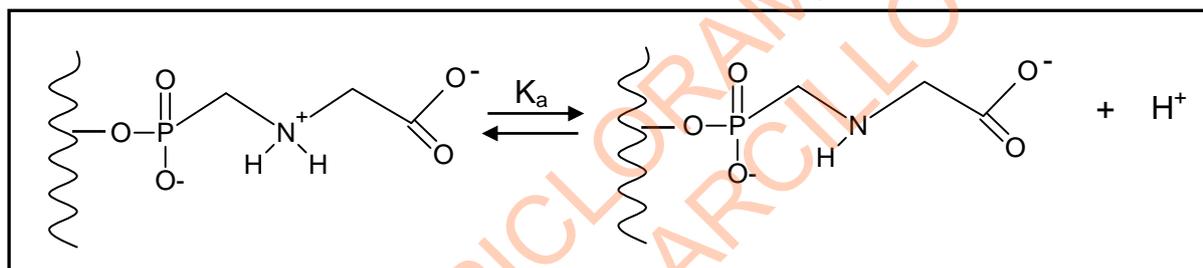


Figura 4.23.- Equilibrio de desprotonación del glifosato adsorbido sobre montmorillonita a pH ácido (3).

De la misma manera a partir de los datos reportados por Torres Sánchez y colaboradores (7, 17) se puede calcular un pK_a de $5,7 \pm 0,7$ en el intervalo de pH entre 5,3 y 6,0 para la reacción que se muestra en la Figura 4.24, que corresponde a la desprotonación de bencimidazol adsorbido sobre montmorillonita.

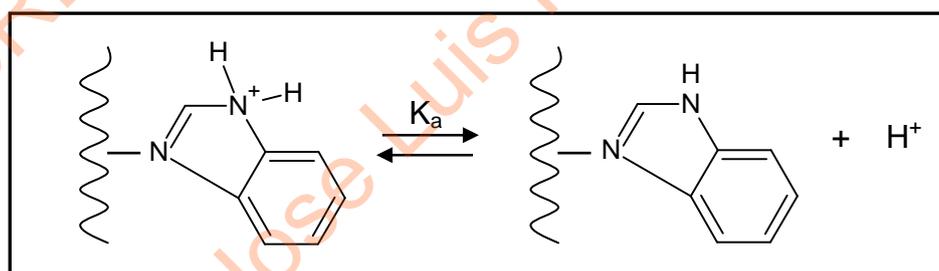


Figura 4.24.- Equilibrio del bencimidazol adsorbido sobre montmorillonita a pH levemente ácido (7, 17).

4.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos revelan que el picloram es adsorbido por los minerales arcillosos sin tratar, contradiciendo lo expresado en otros trabajos (18, 19).

La interacción ó coordinación del herbicida con la superficie ocurre entre el nitrógeno piridínico y el grupo carboxílico del PCM y uno ó dos centros metálicos de la capa octaédrica y bordes de los minerales arcillosos estudiados. El herbicida se adsorbe en muy poca cantidad y se estaría introduciendo en posición planar en la intercapa de 428, sin embargo la existencia de interacciones a través del nitrógeno piridínico estaría ocurriendo en las superficies externas y en los bordes de 428, debido a que los electrones libres del nitrógeno piridínico están poco favorecidos para interaccionar con el mineral arcilloso cuando el picloram se encuentra en la intercapa.

En los minerales nont e illi se determinó la existencia de una especie protonada del PCM coordinada a la superficie de los minerales, la cual está en equilibrio con su par ácido-base conjugado.

4.5 Bibliografía

- 1 Zhao-Tie, L., Ping, S. y Zhong-Wen, L., Chemically modified chicken feather as sorbent for removing toxic chromium(VI) ions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 6882-6889, 2009.
- 2 Lemke, S.L., Grant, P.G. y Phillips, T.D., Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay, *J. Agric. Food Chem.* 46, 3789–3796, 1998.
- 3 Khoury G. A., Gehris, T. C., Tribe, L., Torres Sánchez, R. M. y dos Santos Afonso, M., Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes, *Applied Clay Science*, 50, 167–175, 2010.
- 4 Huang, W., Schlautman, M. A. y Weber, Jr., W. J., A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 5. The Influence of Near-Surface Characteristics in Mineral Domains, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2993–3000, 1996.
- 5 Zhou, J. L., Rowlanda, S. y Mantoura, R. F C., Partition of synthetic pyrethroid insecticides between dissolved and particulate phases, *Water Research*, 29, 1023-1031, 1995.
- 6 Pernyeszi, T., Patzkó, Á., Berkesi, O. y Dékány, I., Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, 373-384, 1998.
- 7 Lombardi, B. M., Torres Sanchez, R. M., Eloy, P. y Genet, M., Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite, *Applied Clay Science*, 33, 59-65, 2006.
- 8 Biggar, J. W., Mingelgrin, U. y Cheung, M. W., Equilibrium and kinetics of adsorption of picloram and parathion with soils, *J. Agric. Food Chem.*, 26, 1306-1312, 1978.

- 9** NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Versión 3.5 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003); <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- 10** Morrison, R. T., y Boyd, R. N., Química Orgánica, 5a edición, versión en español. Addison-Wesley Iberoamericana. 1996.
- 11** Kubicki, J. D., Schroeter, L. M., Itoh, M. J., Nguyen, B. N., y Apitz, S. E., Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2709–2725, 1999.
- 12** Bonina, F.P., Giannossi, M.L., Medici, L., Puglia, C., Summa, V. y Tateo, F., Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments, *Applied Clay Science*, 36, 77–85, 2007.
- 13** Stumm, W; Chemistry of the solid water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, Wiley & Sons, 1992.
- 14** Jain, S. L., Bhattacharyya, P., Milton, H. L., Slawin, A.M.Z. y Woollins, J. D., Synthesis and X-ray crystal structures of $[\text{pyH}][\text{Fe}(\text{pic})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-OMe})_2(\text{pic})_4]$ (Hpic= 2-picolinic acid), *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 423–425, 2004.
- 15** Loring, J. S., Karlsson, M., Fawcett, W. R., Y Casey, W. H., Attenuated total reflection–Fourier-transform infrared and ^{27}Al –nuclear magnetic resonance investigation of speciation and complexation in aqueous Al(III)–picolinate solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4115–4129, 2000.
- 16** Di Marco, V. B., Tapparo, A., Dolmella, A., Bombi G. G., Complexation of 2-hydroxynicotinic and 3-hydroxypicolinic acids with zinc(II). Solution state study and crystal structure of trans-diaqua-bis-(3-hydroxypicolinato)zinc(II), *Inorganica Chimica Acta*, 357 135–142, 2004.
- 17** Torres Sánchez, R.M., Genet, M.J., Gaigneaux, E.M., dos Santos Afonso, M., Yunes, S., Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonita, *Applied Clay Science*, Artículo en prensa, 2010.
- 18** Grover, R., Adsorption of Picloram by Soil Colloids and Various Other Adsorbents., *Weed Science*, 19, 417-418, 1971.
- 19** Celis, R., Hermosín, M. C., Cornejo, L., Carriosa, M. J. y Cornejo, J., Clay-Herbicide Complexes to Retard Picloram Leaching in Soil., *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 503-517, 2002.

CAPÍTULO 5

ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MONTMORILLONITA. UN CASO DE ESTUDIO

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERAL MONTMORILLONITA
Lic. Jose Luis Marco Brown

5. ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MONTMORILLONITA. UN CASO DE ESTUDIO

5.1 Introducción

La adsorción de PCM sobre las fracciones de distinto tamaño de partícula de la montmorillonita wyo: fracción total (wyo), menor a $2\ \mu\text{m}$ ($\text{wyo} < 2\ \mu\text{m}$) y mayor a $2\ \mu\text{m}$ ($\text{wyo} > 2\ \mu\text{m}$), se estudió bajo diferentes condiciones experimentales y se determinaron las isothermas de adsorción a pH y fuerza iónica constantes. Además, los resultados experimentales se interpretaron utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R) y Temkin.

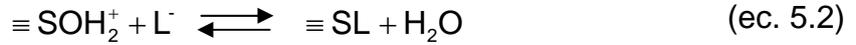
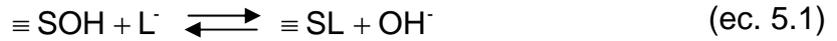
Las muestras sólidas, SS, obtenidas tal como se explicó en el apartado 2.5 fueron analizadas por DRX, DTA y XPS, para determinar la interacción del herbicida con las fracciones de distinto tamaño de partícula del mineral wyo.

5.2 Adsorción de picloram sobre wyo, $\text{wyo} < 2\ \mu\text{m}$ y $\text{wyo} > 2\ \mu\text{m}$ a pH constante

Las isothermas de adsorción de PCM sobre wyo, y las fracciones $\text{wyo} < 2\ \mu\text{m}$ y $\text{wyo} > 2\ \mu\text{m}$, obtenidas según el apartado 2.2, se muestran en las Figuras 5.1, 5.3 y 5.4 respectivamente. Las isothermas se realizaron en el intervalo de pH entre 3 y 7. La interacción del PCM con la superficie de las fracciones de distinto tamaño de partícula de este mineral arcilloso presenta un comportamiento aniónico respecto al pH, observándose un aumento en la cantidad de PCM adsorbido con el descenso en el pH. La dependencia de la adsorción de PCM con el pH se observa más claramente en la Figura 5.2 donde se representa Γ_{ads} respecto del pH para la adsorción de PCM sobre wyo en muestras preparadas con una $C_{0,\text{PCM}}$ de $1657\ \mu\text{M}$.

Esto sugiere que el PCM interacciona con los sitios activos de la superficie de igual forma que la encontrada para el caso de los minerales arcillosos 428, nont, illi y kao, según lo visto en la sección 4.2. La reacción del PCM con los sitios disponibles

en la superficie, ocurre de acuerdo a las ecuaciones 1.4 y 1.5 descritas en el apartado 1.6 y que se detallan a continuación:



Lo que se corresponde con la adsorción de un ligando aniónico que se coordina a la superficie seguido de la liberación de una molécula de agua ó de un anión oxhidrilo.

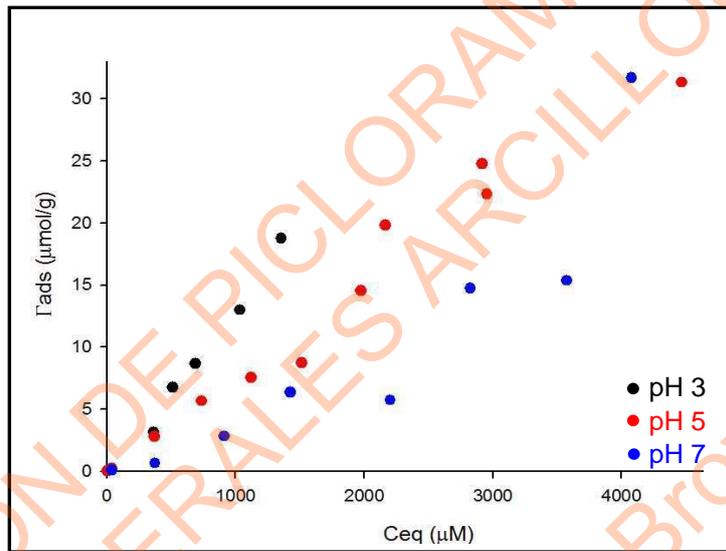


Figura 5.1.- Isotermas de adsorción de PCM sobre wyo a pH 3, 5 y 7.

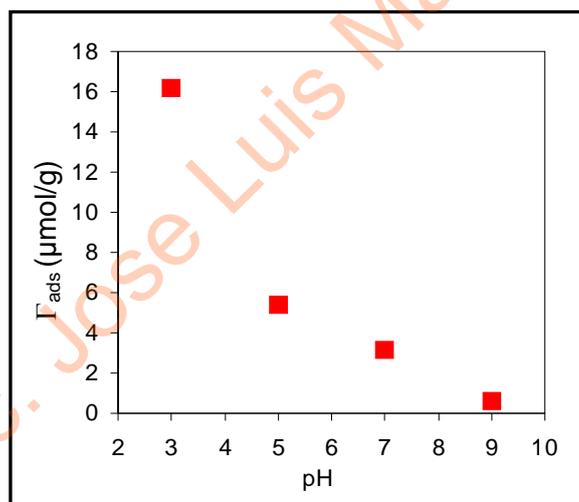


Figura 5.2.- Dependencia con el pH de la adsorción de PCM sobre wyo ($C_{0,PCM}=1657 \mu\text{m}$ (400 ppm)).

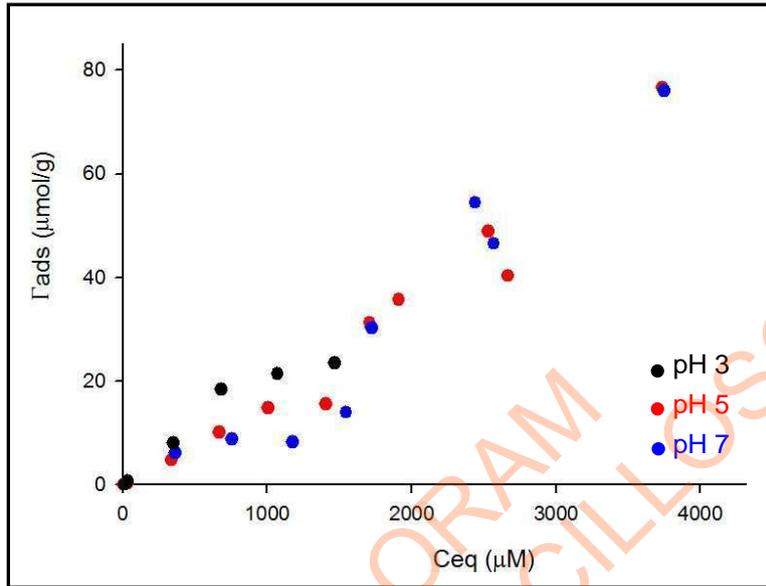


Figura 5.3.- Isothermas de adsorción de PCM sobre **wyo<2µm** a pH 3, 5 y 7.

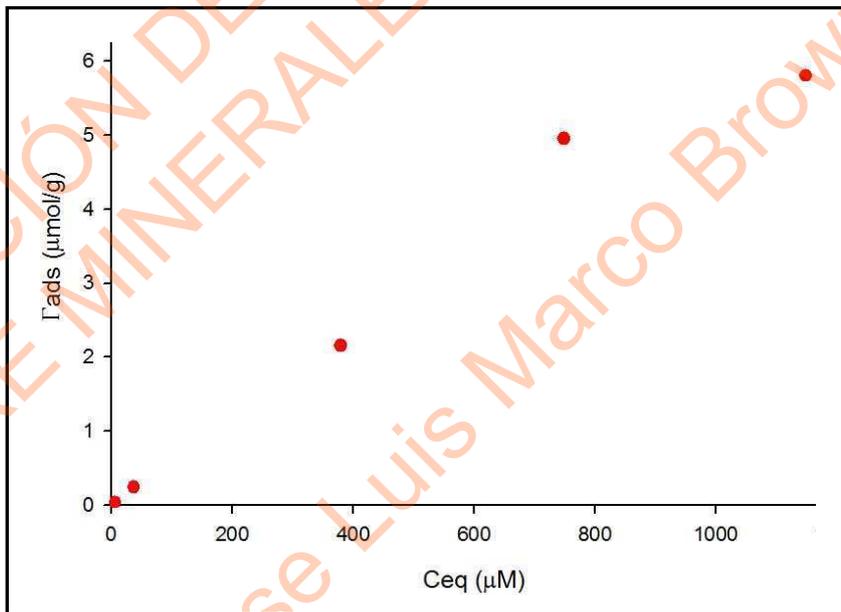


Figura 5.4.- Isotherma de adsorción de PCM sobre **wyo>2µm** a pH 5.

En las Figuras 5.1 y 5.3 se observa, para el caso de adsorción sobre wyo y wyo<2µm, que luego de la formación de un *plateau* de adsorción aumenta el valor de Γ_{ads} con C_{eq} indicando la existencia de procesos de adsorción sucesivos sobre sitios activos estructuralmente diferentes. La formación de una primera monocapa se produce hasta cierto valor de C_{eq} y al ser superada esta concentración, otros sitios

empiezan a contribuir al proceso de adsorción. Resultados similares se encontraron para la adsorción de PCM sobre el mineral arcilloso 428 tal como se indica en el apartado 4.2, así como también en la literatura (1, 2).

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 presencia de dos *plateaux* no se observó para la adsorción de PCM sobre la fracción $w_{yo} > 2\mu\text{m}$ (Figura 5.4) debido probablemente al intervalo de $C_{0,PCM}$ de trabajo utilizado. Para esta fracción, $w_{yo} > 2\mu\text{m}$, el valor más grande de C_{eq} determinado fue de $1150\ \mu\text{M}$ y como se observa en las Figuras 5.1 y 5.3, el segundo proceso de adsorción ocurre a valores mayores de C_{eq} .

Tal como se explicó en el apartado 4.2, en estos casos resulta útil realizar la representación de las isotermas de adsorción normalizando previamente el recubrimiento Γ_{ads} por unidad de área superficial del material (2, 3, 4, 5).

La normalización del Γ_{ads} por el área superficial (ver Tabla 3.4) se llevó a cabo sobre w_{yo} , $w_{yo} < 2\mu\text{m}$ y $w_{yo} > 2\mu\text{m}$ para una mejor comparación de los datos. La normalización para $w_{yo} > 2\mu\text{m}$ se realizó utilizando el valor de S_{N_2} correspondiente ya que, como se dijo anteriormente, no se observó la existencia de más de un proceso de adsorción, y por S_{N_2} y S_W para w_{yo} y $w_{yo} < 2\mu\text{m}$, realizándose por S_{N_2} hasta un valor de C_{eq} entre 1200 y $2200\ \mu\text{M}$ dependiendo de donde se observó la formación del *plateau* y por S_W para valores superiores de C_{eq} . En el caso de la adsorción de PCM sobre w_{yo} , realizada a pH 3, la isoterma se normalizó por S_W a partir de una C_{eq} de $1000\ \mu\text{M}$ y debido a que no resulta sencillo establecer el límite a partir del cual normalizar la adsorción llevada a cabo sobre $w_{yo} < 2\mu\text{m}$ a pH 3, la normalización se hizo a partir del mismo valor de C_{eq} para una mejor comparación de los datos.

Las isotermas de adsorción de PCM sobre w_{yo} a pH 3, 5 y 7 previa normalización del Γ_{ads} por el área S_{N_2} ó S_W , se muestran en la Figura 5.5. Los ajustes por los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin se muestran en la misma figura.

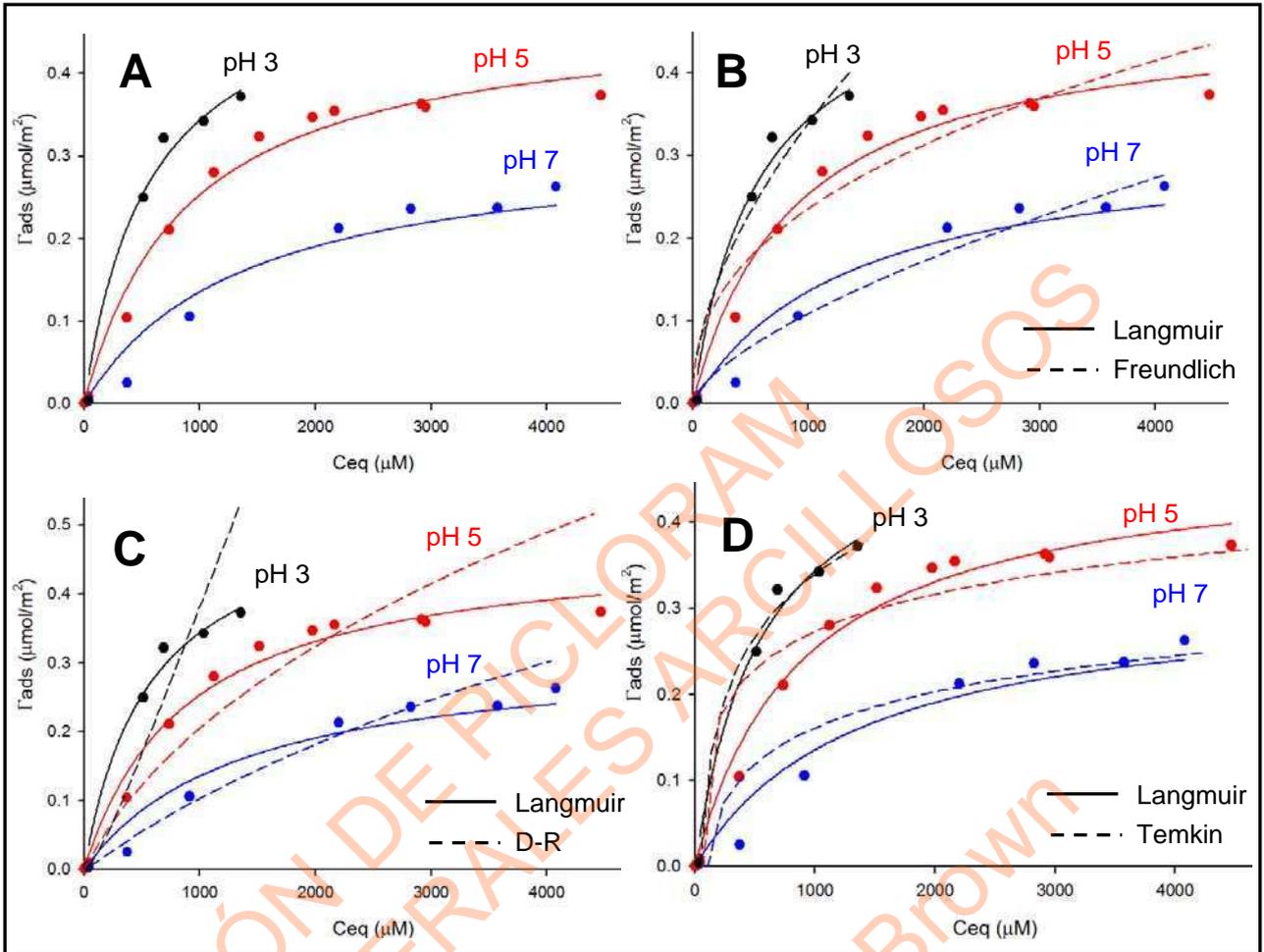


Figura 5.5.- Isothermas de adsorción de PCM sobre **wyo**, a los valores de pH indicados en cada gráfico. El recubrimiento Γ_{ads} se normalizó por S_{N_2} ó S_W en diferentes regiones de la isoterma. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

Las isothermas de adsorción de PCM sobre $wyo < 2\mu\text{m}$ a los valores de pH mencionados se muestran en la Figura 5.6, así como también el ajuste por los modelos de Langmuir (A) , Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D). El recubrimiento Γ_{ads} está normalizado por S_{N_2} ó S_W de $wyo < 2\mu\text{m}$.

La isoterma de adsorción de PCM sobre $wyo > 2\mu\text{m}$ a pH 5 se muestra en la Figura 5.7. Se observan además, el ajuste por los modelos de Langmuir (A) , Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D). El recubrimiento Γ_{ads} está normalizado por S_{N_2} de $wyo > 2\mu\text{m}$.

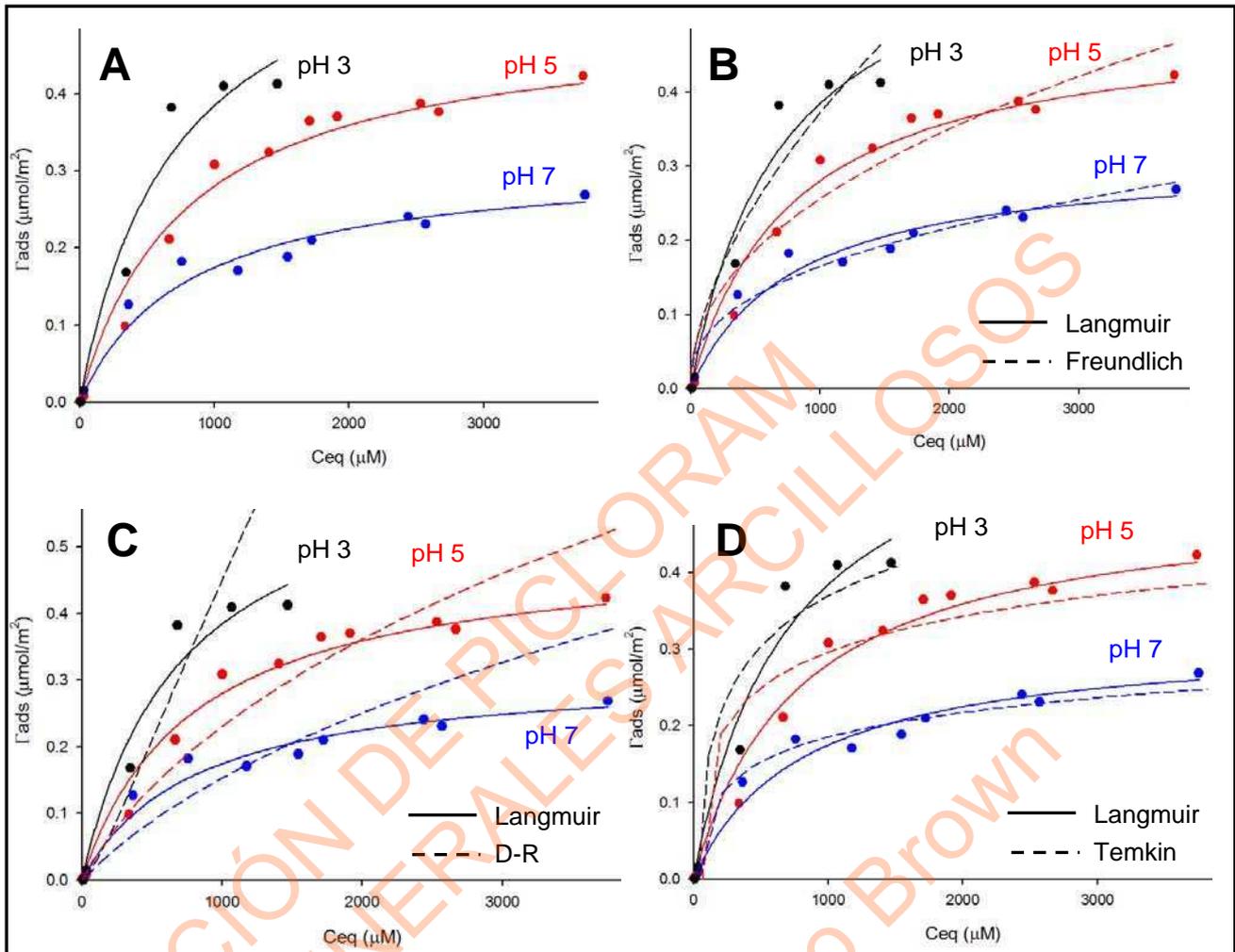


Figura 5.6.- Isothermas de adsorción de PCM sobre $wyo < 2\mu\text{m}$ a los valores de pH indicados. El recubrimiento Γ_{ads} se normalizó por S_{N2} ó S_w en diferentes regiones de la isoterma. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

El modelo de Langmuir utilizado para el ajuste de la isoterma de adsorción de PCM sobre wyo y $wyo < 2\mu\text{m}$ considera la existencia de dos sitios activos en la superficie del material y la relación se modifica ligeramente respecto a la ecuación 2.3, presentando dos valores de los parámetros Γ_{max} y K_L , tal como se muestra en la ecuación 4.3, donde K_{L1} y Γ_{max1} corresponden a la primera sección de la isoterma y K_{L2} y Γ_{max2} a la segunda región de la isoterma.

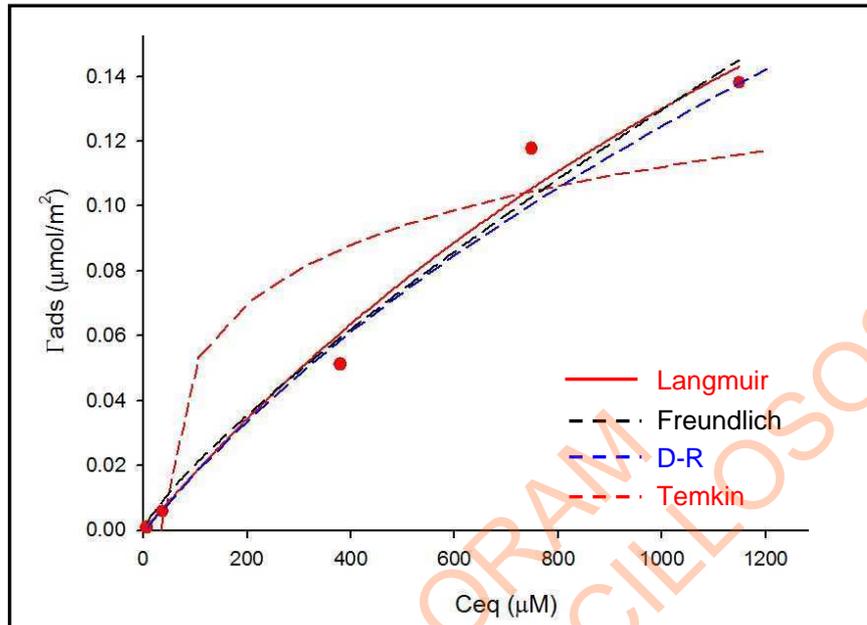


Figura 5.7.- Isoterma de adsorción de PCM sobre **wyo > 2 μm** a pH 5. El recubrimiento Γ_{ads} se normalizó por S_{N2} . Se compara el ajuste por Langmuir con los ajustes por Freundlich, D-R y Temkin.

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de los parámetros obtenidos al ajustar los datos experimentales mediante Langmuir y Freundlich mientras que en la Tabla 5.2 se presentan los valores de los parámetros al ajustar por D-R y Temkin.

Los valores del coeficiente de correlación R^2 para los ajustes por Langmuir y Freundlich van desde 0,9271 hasta 0,9829 lo que indica que ambos modelos ajustan bien los datos experimentales de las isothermas. El valor de la constante de Langmuir K_{L1} es mayor que el valor de K_{L2} , en todos los casos, lo que indica que la interacción entre el PCM y los sitios activos correspondientes al primer proceso de adsorción es mayor que para la adsorción que se produce luego de la formación del *plateau*. El recubrimiento expresado por unidad de área Γ_{max1} es mayor que Γ_{max2} lo que indicaría que existe una mayor cantidad de sitios superficiales externos susceptibles de complejar el PCM.

El valor de Γ_{maxT} , definido en el apartado 4.2 como la suma de Γ_{max1} y Γ_{max2} , y K_L para todos los procesos aumenta con la disminución del pH tal como se espera para una adsorción aniónica.

Tabla 5.1.- Parámetros de ajuste por Langmuir y Freundlich para las isotermas de PCM sobre wyo, wyo<2µm y wyo>2µm a los pH indicados. Γ_{ads} fue calculada normalizando por S_{N_2} ó S_W en diferentes regiones de la isoterma.

Arcilla	pH	Langmuir					Freundlich		
		pK _{L1} (L/µmol)	pK _{L2} (L/µmol)	Γ_{max1} (µmol/m ²)	Γ_{max2} (µmol/m ²)	R ²	K _F	n	R ²
wyo	3	2,75	3,45	0,54	0,01	0,9796	7,9x10 ⁻³	1,83	0,9324
	5	2,92	3,76	0,45	0,05	0,9824	1,4x10 ⁻²	2,45	0,9271
	7	3,22	3,82	0,34	0,01	0,9638	1,1x10 ⁻³	1,51	0,9611
wyo<2µm	3	2,70	3,54	0,49	0,25	0,9577	7,0x10 ⁻³	1,74	0,9280
	5	2,90	3,75	0,47	0,10	0,9818	1,1x10 ⁻²	2,20	0,9435
	7	2,93	3,23	0,32	5,0x10 ⁻⁴	0,9642	1,1x10 ⁻²	2,52	0,9547
wyo>2µm	5	pK _L (L/µmol)		Γ_{max} (µmol/m ²)		0,9829	5,0x10 ⁻⁴	1,24	0,9775
		3,36		0,43					

El valor de los parámetros de ajuste por Langmuir para las distintas fracciones de tamaño del mineral arcilloso en estudio aumenta en general en el siguiente orden wyo<2µm > wyo > wyo>2µm lo cual puede asignarse a la menor proporción de impurezas y mayor proporción de partículas de la muestra wyo<2µm. Estos resultados indican, que la cantidad de sitios activos así como también la fracción de material susceptible al ensanchamiento de su intercapa (ver apartado 5.3.1) por la entrada del PCM aumenta con la disminución del tamaño de partícula.

Tabla 5.2.- Parámetros de ajuste por D-R y Temkin para las isotermas de PCM sobre wyo, wyo<2µm y wyo>2µm a los pH indicados. Γ_{ads} fue calculada normalizando por S_{N_2} ó S_W en diferentes regiones de la isoterma.

Arcilla	pH	D-R				Temkin		
		β	Γ_{max} (mmol/m ²)	E kJ/mol	R ²	B	K _T (L/µmol)	R ²
wyo	3	1,3x10 ⁻⁸	1,9x10 ⁻²	6,15	0,9768	0,12	0,026	0,9904
	5	8,2x10 ⁻⁹	2,3x10 ⁻³	7,79	0,9889	0,06	0,080	0,8743
	7	1,0x10 ⁻⁸	2,0x10 ⁻³	7,02	0,9643	0,06	0,014	0,8249
wyo<2µm	3	1,2x10 ⁻⁸	1,7x10 ⁻²	6,37	0,9467	0,10	0,049	0,9082
	5	8,1x10 ⁻⁹	2,5x10 ⁻³	7,88	0,9862	0,07	0,084	0,8546
	7	8,9x10 ⁻⁹	2,1x10 ⁻³	7,52	0,9295	0,05	0,054	0,9688
wyo>2µm	5	8,6x10 ⁻⁹	1,6x10 ⁻³	7,63	0,9969	0,03	0,071	0,8287

El valor más bajo obtenido de R² para el ajuste por D-R es de 0,9295, sin embargo, las curvas modeladas que se observan en las Figuras 5.5C y 5,6C indican que el ajuste no representa a las isotermas. No obstante, el valor de la energía libre de adsorción E obtenido para las isotermas (entre 6,1 y 7,9 kJ/mol) es similar a los

obtenidos en el apartado 4.2, indicando que el proceso de adsorción del PCM está en el límite entre una quimisorción y una fisorción (6).

Todas la isothermas exceptuando las realizadas a pH 3 y para la fracción $wyo < 2 \mu\text{m}$ a pH 7, presentaron un valor de R^2 muy bajo para el ajuste por el modelo de Temkin.

En la Figura 5.8 se comparan las isothermas de adsorción de PCM sobre wyo, $wyo < 2 \mu\text{m}$ y $wyo > 2 \mu\text{m}$ a pH 5 antes (A) y después (B) de la normalización del Γ_{ads} por área superficial. La adsorción de PCM aumenta con la disminución del tamaño de partícula tal como se dijo anteriormente y dicha tendencia se mantiene después de la normalización por el área superficial.

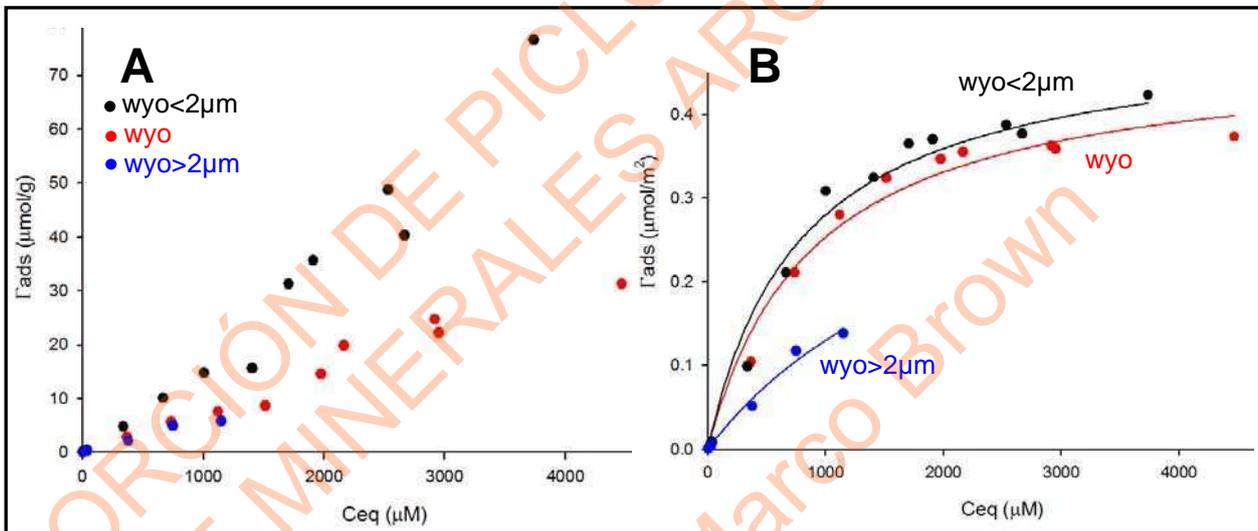


Figura 5.8.- Isothermas de adsorción de PCM sobre wyo, $wyo < 2 \mu\text{m}$ y $wyo > 2 \mu\text{m}$ a pH 5. (A) El recubrimiento Γ_{ads} está expresado por unidad de masa. (B) El recubrimiento Γ_{ads} está normalizado por área superficial.

5.3 Caracterización de los sólidos wyo-picloram. Estudio de los complejos superficiales

5.3.1 Caracterización por DRX

Muestras sólidas SS, rotuladas como PCM-wyo y PCM- $wyo < 2 \mu\text{m}$, preparadas a partir de una suspensión de 400 mg de wyo ó $wyo < 2 \mu\text{m}$ en 25 mL de solución de PCM con una $C_{0,\text{PCM}}$ entre 725 y 4970 μM a pH y fuerza iónica (KCl 10^{-3}M)

constantes se analizaron por DRX y se compararon con muestras preparadas de forma similar pero sin la presencia de PCM. Previamente al análisis por DRX las SS se equilibraron con una humedad relativa HR de 0,47 ó se secaron a 60°C por 24 horas.

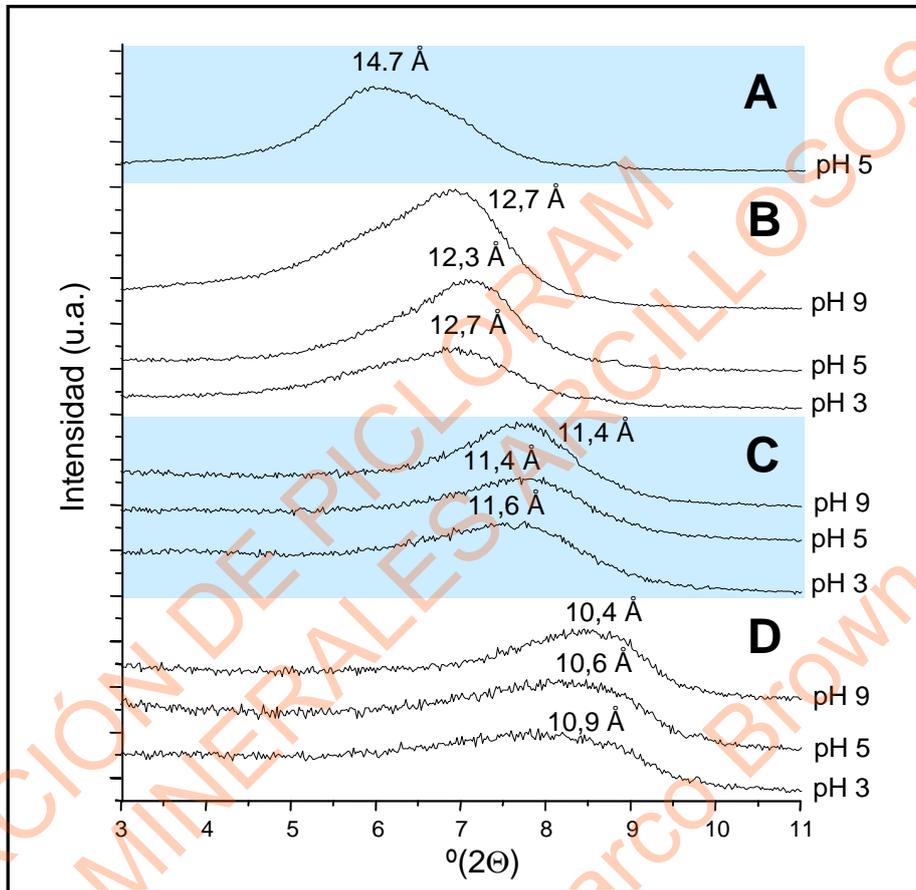


Figura 5.9.- Difractogramas de rayos X del pico d(001) de (A) PCM-wyo con una $C_{0,PCM}=1657 \mu\text{M}$, equilibrada a una HR de 0,47, (B) PCM-wyo con una $C_{0,PCM}=725 \mu\text{M}$, equilibrada a una HR de 0,47, (C) wyo equilibrada a una HR de 0,47 y (D) wyo secada a 60°C por 24 h. El pH al cual fue ajustada la muestra se indica en la figura.

El estudio por DRX de la reflexión d(001) para las muestras preparadas a partir de wyo se muestra en la Figura 5.9. Un aumento del ancho del espaciado de la intercapa en la muestra con la disminución del pH se observa en la Figura 5.9D contrario a lo reportado en la literatura (7). La entrada de K^+ a la intercapa del mineral que ha sido ajustado a pH 9 mediante el agregado de KOH podría explicar este fenómeno tal como se detalló en el apartado 3.11.2. Un ensanchamiento de la intercapa del mineral de hasta 1 Å con el ingreso de agua, al ser equilibrada la muestra a una humedad relativa de 0,47, se observa en la Figura 5.9C. La entrada

del herbicida en la intercapa del mineral se concluye de las Figuras 5.9A, B y C donde el pico de reflexión se corre a valores más chicos de 2θ cuando se comparan las muestras equilibradas en presencia de PCM respecto a las muestras sin PCM. El corrimiento corresponde a un cambio del valor de ancho del espaciado laminar de 11,5 Å en ausencia de PCM a 12,3 y 12,7 Å cuando la $C_{0,PCM}$ fue de 725 μM y a 14,7 Å cuando la $C_{0,PCM}$ fue de 1657 μM .

En la Figura 5.10 se muestran los difractogramas de rayos X de la reflexión $d(001)$ de las muestras preparadas a partir de $wyo < 2\mu\text{m}$. La fracción $wyo < 2\mu\text{m}$ equilibrada a una HR de 0,47 presenta un ancho de espaciado interlaminar de 12,1 Å.

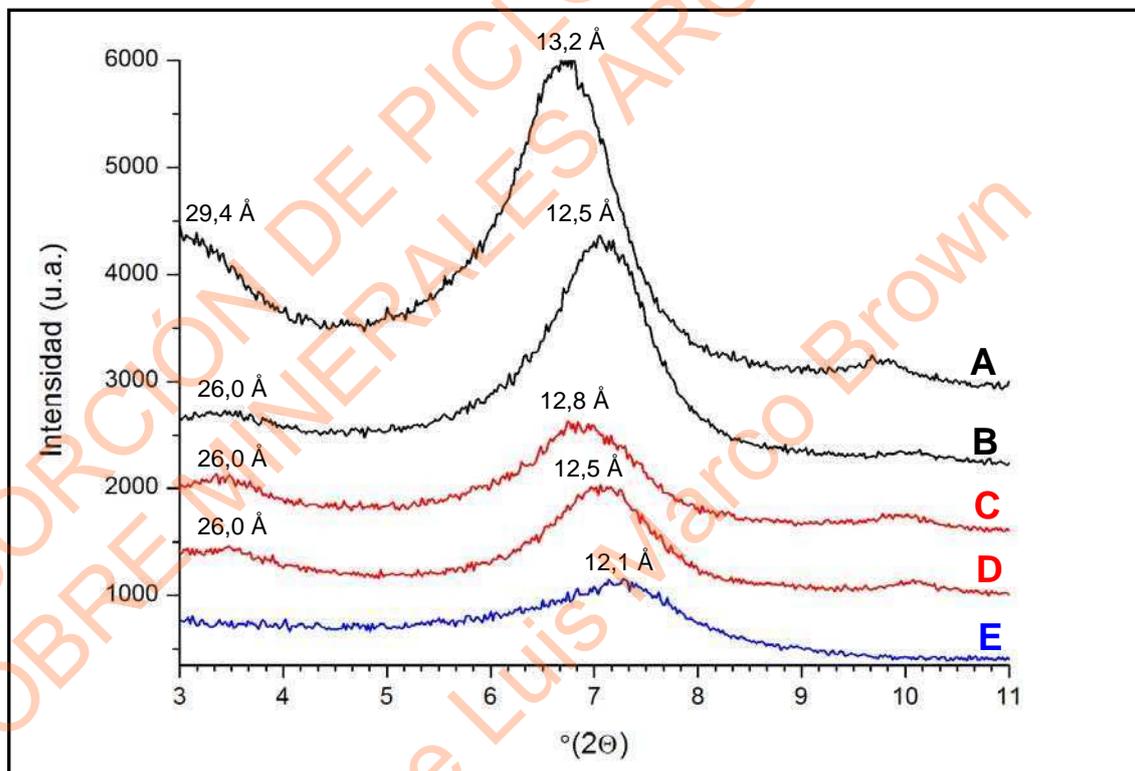


Figura 5.10.- Difractogramas de rayos X de la reflexión $d(001)$ de (A) PCM- $wyo < 2\mu\text{m}$ con una $C_{0,PCM} = 4970 \mu\text{M}$, equilibrada a pH 5 (B) PCM- $wyo < 2\mu\text{m}$ con una $C_{0,PCM} = 4970 \mu\text{M}$, equilibrada a pH 7, (C) PCM- $wyo < 2\mu\text{m}$ con una $C_{0,PCM} = 2485 \mu\text{M}$, equilibrada a pH 5, (D) PCM- $wyo < 2\mu\text{m}$ con una $C_{0,PCM} = 2485 \mu\text{M}$, equilibrada a pH 7 y (E) $wyo < 2\mu\text{m}$. Todas las muestras fueron equilibradas a HR= 0,47 previo al análisis.

Tal como se observa en la Figura 5.10C y D, la muestra preparada a partir de una $C_{0,PCM}$ de 2485 μM presenta un ancho de espaciado laminar de 12,5 y 12,8 Å cuando se equilibró a pH 5 y 7 respectivamente, lo que indica que la cantidad de

PCM que ingresa en la intercapa aumenta con la disminución del pH. Los difractogramas de PCM-wyo$2\mu\text{m}$ que han estado en contacto con una solución de $C_{0,\text{PCM}}$ de $4970\ \mu\text{M}$, se observan en la Figura 5.10A y B y muestran la misma tendencia que en el caso anterior. Además, el estudio reveló la existencia de un pico de reflexión a $26,0\ \text{\AA}$, el cual se hace más notorio con el aumento de la concentración de PCM.

El nuevo pico de reflexión que aparece a valores chicos de 2θ ($26,0$ y $29,4\ \text{\AA}$) estaría indicando la presencia de estructuras en donde el PCM que ha ingresado a la intercapa se encuentra probablemente interaccionando a través del nitrógeno del anillo piridínico y del carboxilato (ver apartado 4.3.2) y que además se encuentra orientado perpendicularmente a la superficie interlamina. Este tipo de disposición espacial puede llevar a tener 2 moléculas de PCM cada una de ellas coordinadas a una de las superficies interlaminares, tal como se observa en la Figura 5.11. Esta disposición estaría de acuerdo con un ensanchamiento interlamina igual a 2 veces la longitud de la molécula de PCM, que como se vio en el apartado 4.3.1 tiene un largo de hasta $7\ \text{\AA}$, por lo que se esperaría que el corrimiento sea de $14\ \text{\AA}$, valor consistente con el obtenido experimentalmente.

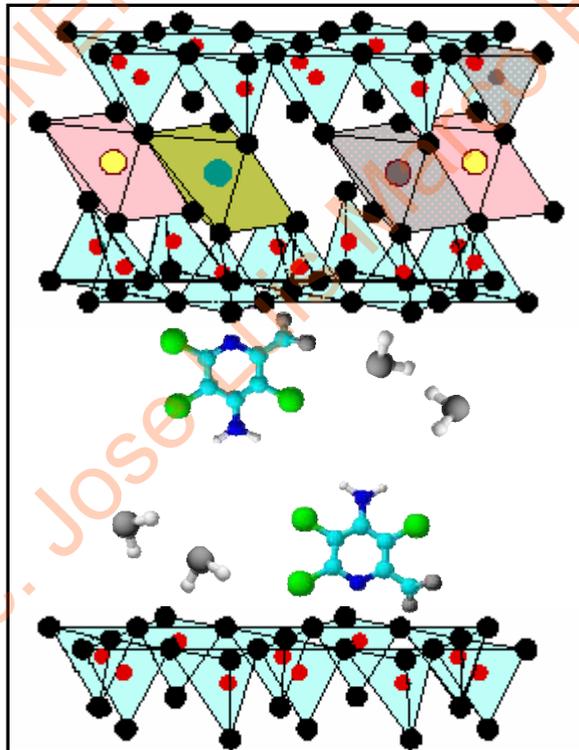


Figura 5.11.- Moléculas de PCM que han ingresado a la intercapa de 428.

5.3.2 Análisis termodiferencial

Muestras preparadas de forma similar que en el apartado anterior a partir de una solución de PCM de $C_{0,PCM}$ de $1657 \mu\text{M}$, equilibradas a un valor de pH de 3 fueron estudiadas mediante DTA. 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 (8, 9). El estudio que se muestra en la Figura 5.12 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 $<2\mu\text{m}$ desaparece debido al ingreso del PCM en la intercapa, lo que favorece la salida del agua de hidratación (10). La banda con un máximo a 686°C corresponde a la dehidroxilación del mineral.

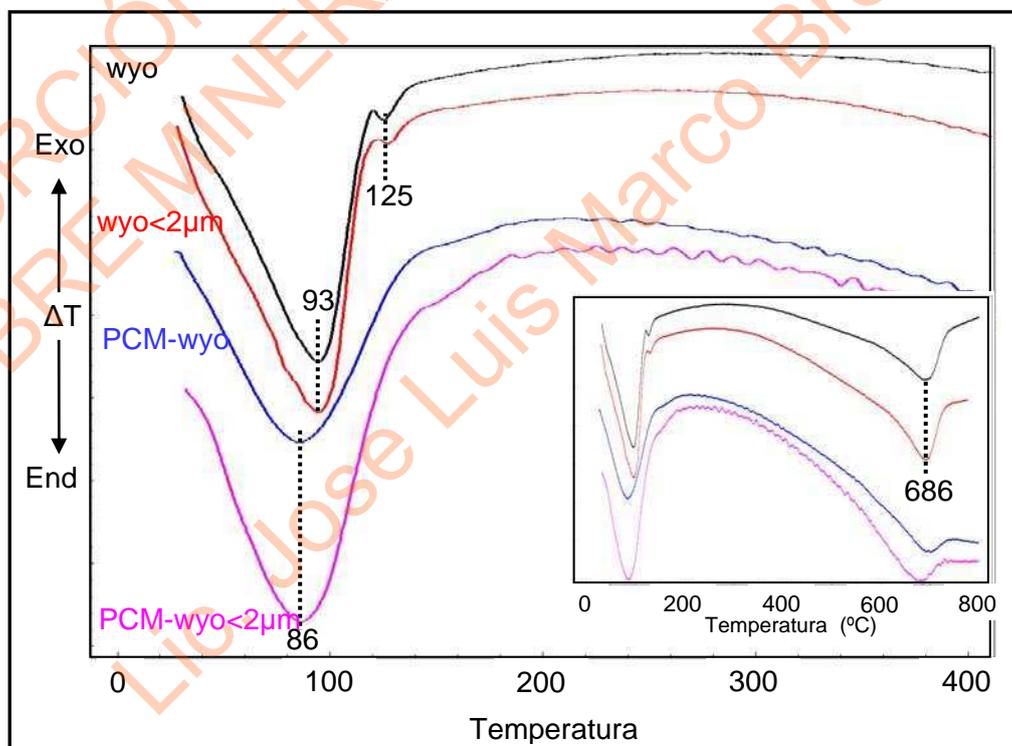


Figura 5.12.- Análisis termogravimétrico diferencial de los minerales arcillosos wyo y wyo $<2\mu\text{m}$ y de las muestras PCM-wyo y PCM-wyo $>2\mu\text{m}$ preparadas a partir de una solución $C_{0,PCM} = 1657$ y equilibradas a pH 3.

5.3.3 Caracterización mediante XPS

Muestras sólidas, SS, preparadas de forma similar que en los apartados anteriores, y rotuladas como PCM-wyo y PCM-wyo<2 μ m, se analizaron por XPS y los espectros normalizados correspondientes a la señal N1s de (A) PCM-wyo y (B) PCM-wyo<2 μ m se muestran en la Figura 5.13. Como era esperable, los resultados obtenidos para wyo y wyo<2 μ m son similares. Al igual que para la adsorción de PCM sobre los minerales arcillosos estudiados en el apartado 4.3.2, 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.

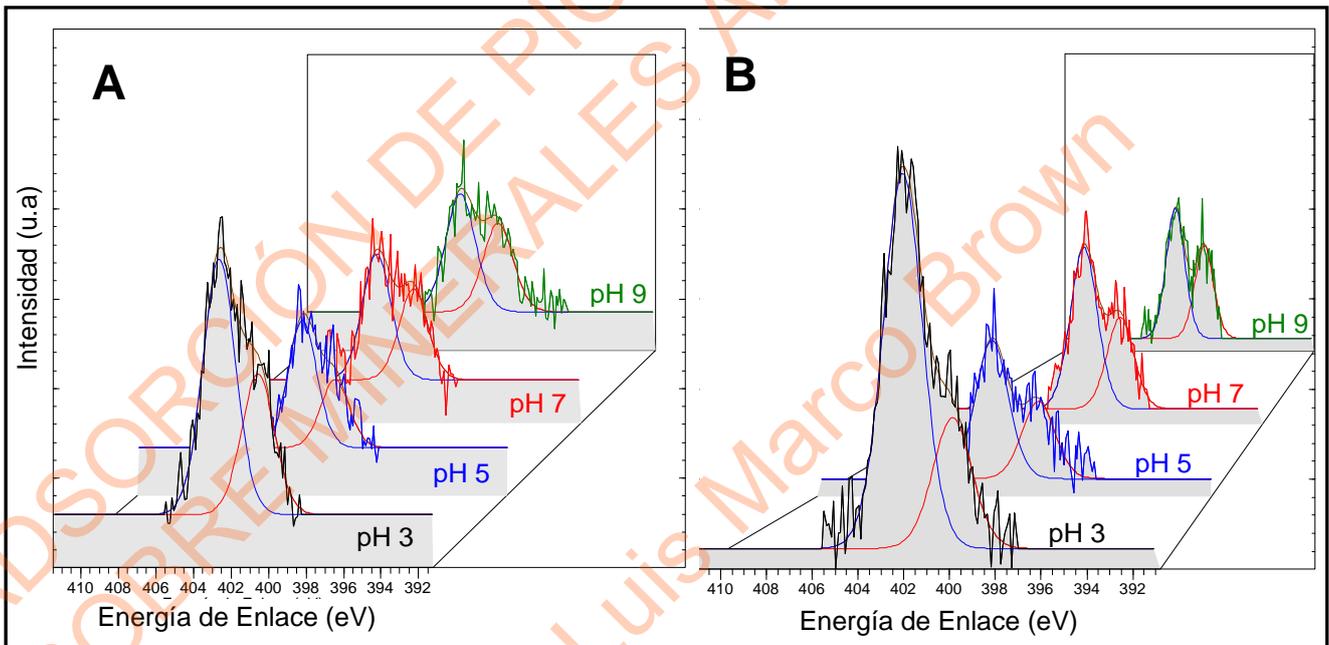


Figura 5.13.- Espectros de XPS de la señal N1s para los minerales arcillosos (A) PCM-wyo, (B) PCM-wyo<2 μ m a los valores de pH que se indican.

La señal N1s fue descompuesta matemáticamente utilizando el programa CasaXPS tal como se explicó en el apartado 2.4.5 y se obtuvieron 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-NH₃⁺ y la señal a 400,5 eV a grupos amino del tipo C-NH₂, tal como se explicó en el apartado 4.3.2.

Debido a la estructura de la molécula de PCM y tal como se explicó en el apartado 4.3.2, 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, al igual que para las muestras preparadas a partir de los minerales illi y nont en el apartado 4.3.2, del nitrógeno piridínico del PCM coordinado con la superficie del mineral y del grupo amino protonado, tal como se muestra en la Figura 4.17B. 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.

Muestras preparadas a partir de una mezcla física o mecánica de los minerales arcillosos con PCM, rotuladas como PCM-wyo-mez y PCM-wyo<2 μ m-mez y los minerales arcillosos sin tratar se analizaron mediante XPS. En la Figura 5.14 se observan los espectros de XPS correspondientes a la señal N1s de las muestras preparadas a partir de wyo y wyo<2 μ m donde se puede señalar la ausencia de una interacción a través del nitrógeno piridínico del PCM con el mineral incluso en la mezcla física. Por otra parte, el espectro de wyo y wyo<2 μ m muestra la presencia de nitrógeno en el sólido debido probablemente a contaminación del mismo y que podría ser el origen del pico a 403,5 eV en la mezclas físicas. Tal como se explicó en el apartado 4.3.2, la inexistencia de una interacción del PCM con el mineral a través del nitrógeno piridínico en las mezclas genera una señal similar a la obtenida por XPS correspondiente al PCM como la que se muestra en la Figura 4.16C, donde se observa un solo pico a un valor de energía de enlace de 399,5 eV.

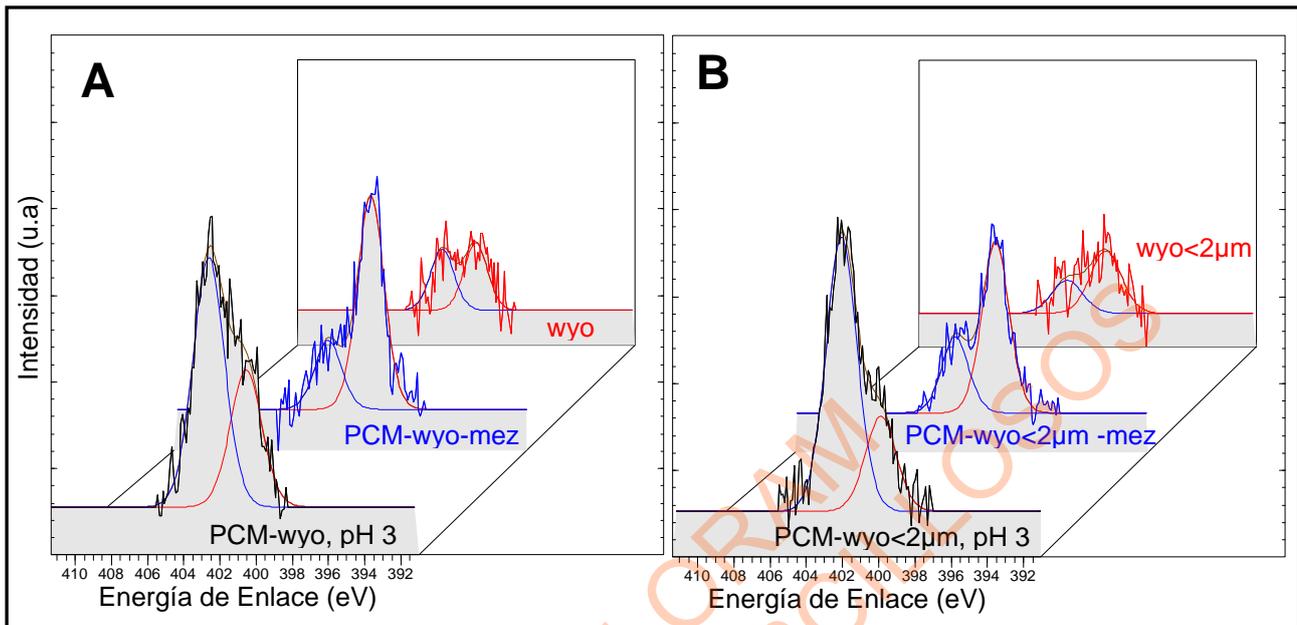


Figura 5.14.- Espectros de XPS de la señal N1s para las muestras preparadas a partir de wyo (A), wyo<2 μ m (B).

Tabla 5.3.- Porcentajes, determinados mediante XPS, de nitrógeno total N_{total} y de la especie NH_3^+ presente en las muestras.

Muestra	pH	% N total	% NH_3^+
PCM-wyo	3	0,44	64,5
	5	0,26	65,1
	7	0,26	58,1
	9	0,21	57,4
PCM-wyo-mez		0,46	24,5
wyo		0,15	47,6
PCM-wyo<2 μ m	3	0,56	74,2
	5	0,34	64,1
	7	0,35	63,8
	9	0,35	58,2
PCM-wyo<2 μ m-mez		0,44	30,8
wyo<2 μ m		0,15	34,8

En la Tabla 5.3 se muestran los valores del porcentaje molar de nitrógeno en la muestra, % N_{total} , determinado a partir del área de la señal N1s en la región entre 408 y 396 eV y que está relacionado con la cantidad de PCM adsorbido y el

porcentaje del área que ocupa el pico a 403,5 eV correspondiente a la interacción del nitrógeno piridínico con el mineral y al grupo amino protonado, NH_3^+ , para cada muestra analizada por XPS.

Al igual que para los minerales estudiados en el capítulo anterior, se observa un aumento en el contenido de PCM en la muestra con la disminución del pH. El aumento de la especie NH_3^+ con la disminución del pH que se observa indica una mayor interacción de la molécula de PCM y una mayor proporción de moléculas de PCM cuyo nitrógeno del grupo amino está protonado, con la concentración de protones en el medio. La adsorción de PCM fue mayor para wyo<2 μm que para wyo al igual que la interacción del PCM a través del nitrógeno piridínico. Esta tendencia es similar a la obtenida en los experimentos de adsorción de PCM si se compara con los valores de K_L que se muestran en la Tabla 5.1 y los valores de $\Gamma_{\text{max},T}$ obtenidos a partir de los datos de la Tabla 5.1.

En los minerales arcillosos hasta acá estudiados illi, kao, nont, 428 al que ahora se agrega wyo, no se descarta la existencia de una interacción a través del grupo carboxílico del PCM, tal como ha sido reportado en la literatura para la adsorción de ácido acético, oxálico, cítrico, benzoico, ftálico y salicílico y otros ácidos sobre montmorillonita, bentonita, caolinita e illita (11, 12). La presencia de dicha interacción no se pudo determinar por el análisis mediante XPS debido a la complejidad de la señal C1s del carbón en el intervalo de energía de enlace entre 291 y 282 eV por la existencia de distintas especies de ese elemento. Un estudio posterior de las muestras mediante IR podría demostrar la existencia de ese tipo de interacciones.

Tal como se explicó extensamente en el apartado 4.3.2, se propone que la molécula de PCM interacciona con la superficie de los minerales arcillosos a través del nitrógeno piridínico, así como también a través del grupo carboxílico. Al producirse el anclaje de la molécula de PCM a la superficie de wyo y wyo<2 μm a través de la coordinación del nitrógeno piridínico, el grupo carboxilato puede coordinarse al mismo centro metálico superficial formando un anillo de 5 miembros (Figura 5.15A) ó bien, coordinar a un centro metálico adyacente formando un complejo puente superficial tal como se muestra en la Figura 5.15B.

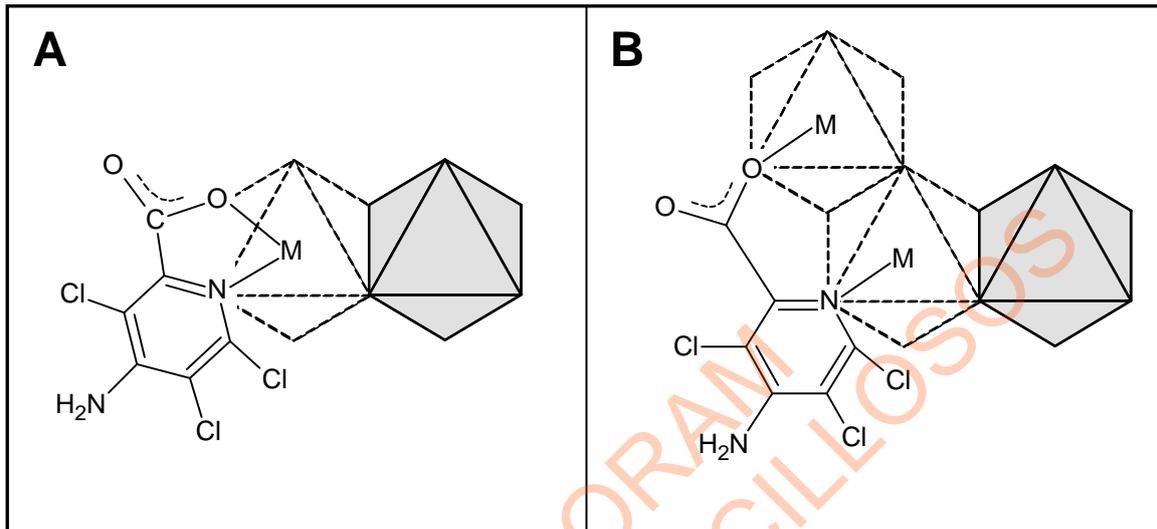


Figura 5.15.- Reproducción de la Figura 4.20 donde se muestra la coordinación de la molécula de PCM en la superficie de los minerales arcillosos con (A) un centro metálico y (B) dos centros metálicos adyacentes. El metal M (Al ó Fe) en la capa octaédrica del mineral está coordinado con átomos de oxígenos en los vértices del octaedro.

Debido a lo discutido previamente, se puede plantear la existencia del equilibrio, que se muestra en la Figura 5.16, entre el complejo superficial que tiene el grupo amino protonado RNH_3^+ y la especie cuyo grupo amino está desprotonado RHN_2 .

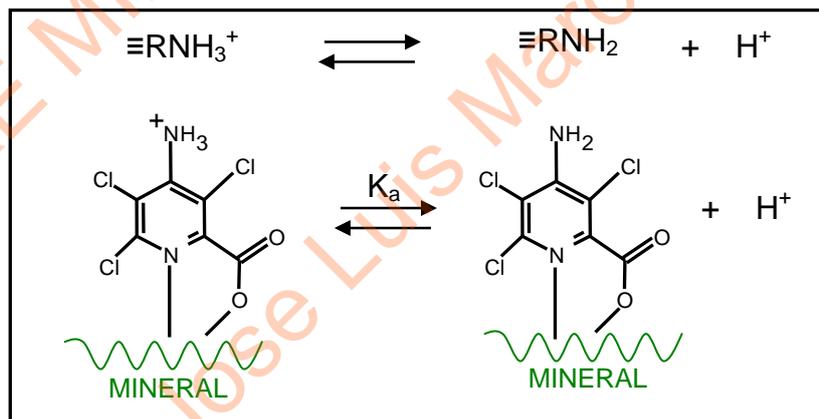


Figura 5.16.- Reproducción de la Figura 4.22. Equilibrio propuesto entre las especies RNH_3^+ y RHN_2 presentes en los sólidos PCM-wyo y PCM-wyo$2\mu\text{m}$.

Tal como se explicó en el apartado 4.3.2, se determinaron las concentraciones expresadas en unidad de área de las especies $\equiv\text{RNH}_3^+$ y $\equiv\text{RNH}_2$, las cuales se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4.- Concentración porcentual de las especies superficiales $\equiv\text{RNH}_2$ y $\equiv\text{RNH}_3^+$ en PCM-wyo y PCM-wyo<2 μm .

Muestra	pH	(RNH_2)	(RNH_3^+)
PCM-wyo	3	35,5	14,5
	5	34,9	15,1
	7	41,9	8,1
	9	42,6	7,4
PCM- wyo<2 μm	3	25,8	24,2
	5	35,9	14,1
	7	36,2	13,8
	9	41,8	8,2

Al igual que para illi y nont en el apartado 4.3.2 se utilizaron los datos obtenidos para la región ácida, pH 3 y 5, para el cálculo de K_a . Los valores de la constante de equilibrio K_a obtenidos para la desprotonación de la especie $\equiv\text{RNH}_3^+$ correspondiente a PCM-wyo y PCM-wyo<2 μm son $3,6\pm 0,9$ y $3,8\pm 0,8$ respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para illi y nont y a los encontrados en la literatura para plaguicidas adsorbidos sobre montmorillonita (2, 13).

5.4 Conclusiones

Los resultados de los estudios de adsorción de PCM sobre el mineral arcilloso wyo y sus fracciones revelan que el PCM es adsorbido por el mineral, contradiciendo lo expresado por Grover y Celis y colaboradores (14, 15). El complejo de adsorción del PCM en superficie se forma mediante de la coordinación del herbicida a través del nitrógeno piridínico y del grupo carboxílico del PCM y uno o dos centros metálicos de la capa octaédrica y bordes del mineral. El herbicida se adsorbe en poca cantidad y se introduce en posición planar en la intercapa del mineral a bajas concentraciones del adsorbato y en posición perpendicular en la superficie interlaminar a una mayor concentración del herbicida. La existencia de interacciones a través del nitrógeno piridínico estaría ocurriendo en las superficies externas y en

los bordes de wyo, y en la superficie de la intercapa cuando se aumenta la concentración del herbicida.

Al igual que para el caso de los minerales arcillosos nont e illi se determinó la existencia de una estructura del PCM protonada coordinada a la superficie de wyo, la cual está en equilibrio con su par desprotonada.

5.5 Bibliografía

- 1 Lemke, S.L., Grant, P.G. y Phillips, T.D., Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay, *J. Agric. Food Chem.* 46, 3789–3796, 1998.
- 2 Khoury G. A., Gehris, T. C., Tribe, L., Torres Sánchez, R. M. y dos Santos Afonso, M., Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes, *Applied Clay Science*, 50, 167–175, 2010.
- 3 Huang, W., Schlautman, M. A. y Weber, Jr., W. J., A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 5. The Influence of Near-Surface Characteristics in Mineral Domains, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2993–3000, 1996.
- 4 Zhou, J. L., Rowland, S. y Mantoura, R. F C., Partition of synthetic pyrethroid insecticides between dissolved and particulate phases, *Water Research*, 29, 1023-1031, 1995.
- 5 Pernyeszi, T., Patzkó, Á., Berkesi, O. y Dékány, I., Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, 373-384, 1998.
- 6 Zhao-Tie, L., Ping, S. y Zhong-Wen, L., Chemically modified chicken feather as sorbent for removing toxic chromium(VI) ions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 6882-6889, 2009.
- 7 Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., y Lanson, B., Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2797–2812, 2005.
- 8 Dick, W. A., (Editor Jefe), *Soil Mineralogy Environmental Applications*, Número 7 en *Soil Science Society of American Book Series*, Soil Science Society of America, Inc., Madison, USA. 2002.
- 9 Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A. y Eren, E., Characterization of the cation-exchange bentonitas by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, *Chemical Engineering Journal*, 149, 242-248, 2009.

- 10** Sarbak, Z., Structural and surface properties of anion-activated clay, *Materials Chemistry and Physics* 39, 91-9, 1994.
- 11** Kubicki, J. D., Schroeter, L. M., Itoh, M. J., Nguyen, B. N., y Aplitz, S. E., Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2709–2725, 1999.
- 12** Bonina, F.P., Giannossi, M.L., Medici, L., Puglia, C., Summa, V. y Tateo, F., Adsorption of salicylic acid on bentonite and kaolin and release experiments, *Applied Clay Science*, 36, 77–85, 2007.
- 13** Torres Sánchez, R.M., Genet, M.J., Gaigneaux, E.M., dos Santos Afonso, M. y Yunes, S., Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonita, *Applied Clay Science*, Artículo en prensa, 2010.
- 14** Grover, R., Adsorption of Picloram by Soil Colloids and Various Other Adsorbents., *Weed Science*, 19, 417-418, 1971.
- 15** Celis, R., Hermosín, M. C., Cornejo, L., Carriozza, M. J. y Cornejo, J., Clay-Herbicide Complexes to Retard Picloram Leaching in Soil., *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 503-517, 2002.

CAPÍTULO 6

ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES DE ARCILLA PILAREADOS CON ÓXIDOS DE HIERRO

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERALES DE
Lic. Jose Luis Marco Brown

6. ADSORCIÓN DE PICLORAM SOBRE MINERALES DE ARCILLA PILAREADOS CON ÓXIDOS DE HIERRO

6.1 Introducción

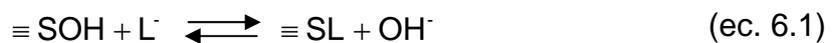
La adsorción de PCM sobre el mineral de arcilla pilareado FeWyo sintetizado a partir del mineral arcilloso wyo según se indica en el apartado 2.3.1, se estudió a pH y fuerza iónica constantes. Las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin.

Las muestras sólidas, SS, obtenidas tal como se explicó en el apartado 2.5 fueron analizadas por DRX y SEM. Además, se realizó el análisis termogravimétrico y el estudio de la dependencia del potencial zeta con el pH.

6.2 Adsorción de picloram sobre FeWyo a pH constante

Las isotermas de adsorción de PCM sobre FeWyo realizadas en el intervalo de pH entre 3 y 7, manteniendo la fuerza iónica constante (KCl 10^{-3} M), se muestran en la Figura 6.1. La cantidad de PCM adsorbido aumenta con la disminución del pH, lo que indica que la interacción del herbicida con la superficie, nuevamente presenta un comportamiento aniónico.

Los resultados sugieren que el PCM interacciona con los sitios activos de la superficie de igual forma que la mencionada para el caso de los minerales arcillosos 428, nont, illi, kao, wyo y wyo $<2\mu\text{m}$ según lo visto en los apartados 4.2 y 5.2. La reacción del PCM con los sitios disponibles en la superficie, tal como se indicó anteriormente, ocurre de acuerdo a las ecuaciones 1.4 y 1.5 del apartado 1.6 que se muestran nuevamente a continuación:



La adsorción de un ligando aniónico ocurre mediante la coordinación a la superficie y es seguida por la liberación de una molécula de agua o de un ión oxhidrilo.

En la Figura 6.1A se muestran los ajustes de las isothermas de adsorción de PCM sobre FeWyo por el modelo de Langmuir y en las Figuras 6.1B-D se compara el ajuste mediante Langmuir con los ajustes realizados por los modelos de Freundlich, D-R y Temkin.

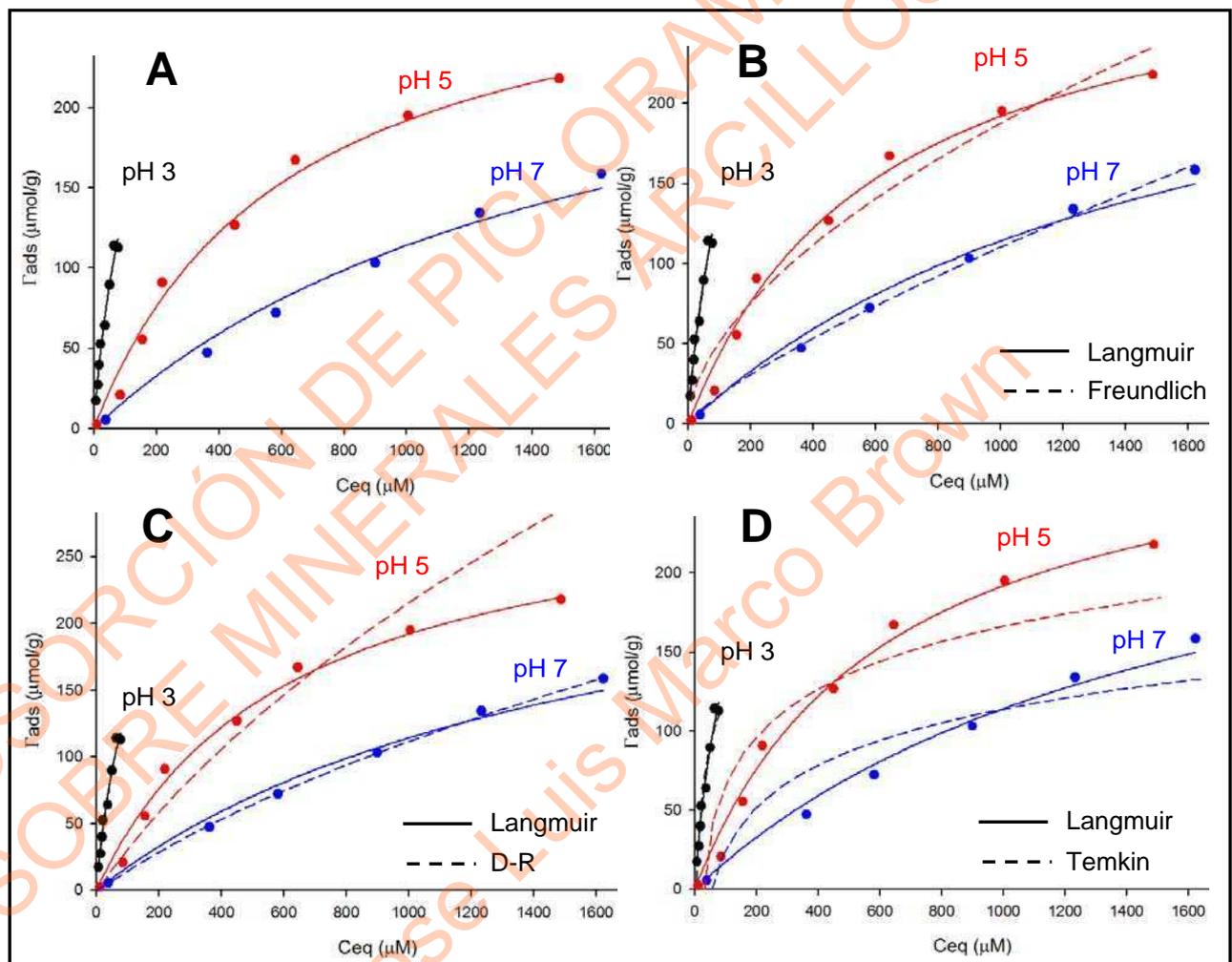


Figura 6.1.- Isothermas de adsorción de PCM sobre **FeWyo**, a los valores de pH indicados en cada gráfico. Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

Las isothermas de adsorción de PCM sobre FeWyo mostraron la existencia de un solo *plateau* de adsorción similar a lo encontrado para la adsorción de PCM sobre nont, illi y kao en el apartado 4.2. Debido a que la adsorción de PCM sobre las

montmorillonitas estudiadas, 428 y wyo, presentó dos *plateaux* de adsorción, el recubrimiento, Γ_{ads} , en ese caso, fue normalizado por unidad de área, práctica comúnmente utilizada en la literatura para la comparación entre sistemas similares (1, 2, 3, 4), tal como se indicó en los apartados 4.2 y 5.2. Por lo tanto, para la adsorción de PCM sobre FeWyo se realizó la normalización del recubrimiento, Γ_{ads} , por el área superficial del mineral, para lo cual se utilizó el área S_{N_2} obtenida por BET, permitiendo de este modo la comparación con los otros sistemas estudiados. En la Figura 6.2 se muestran las isothermas de adsorción de PCM sobre FeWyo en el intervalo de pH entre 3 y 7, previa normalización de Γ_{ads} por el área superficial, ajustadas a los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin.

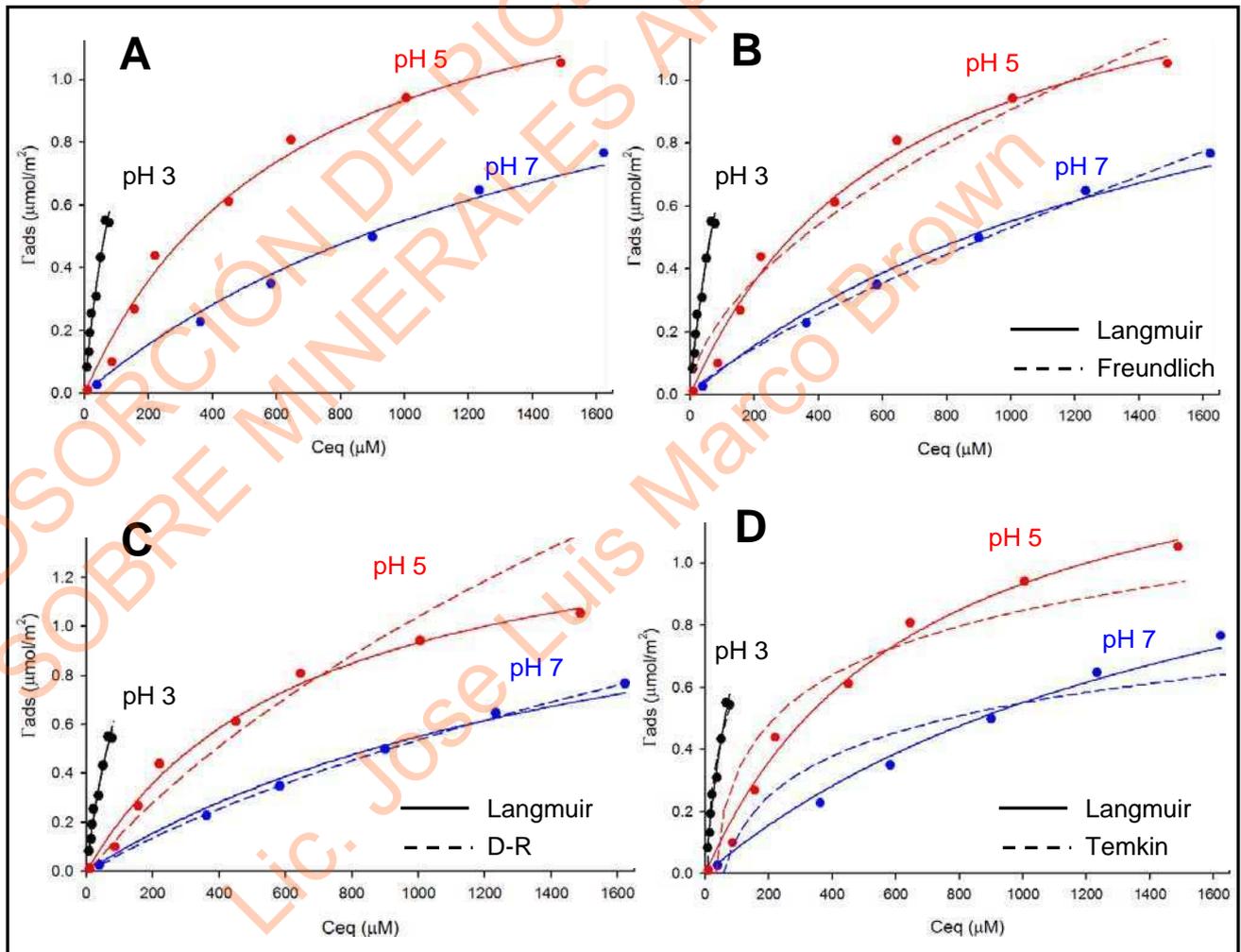


Figura 6.2.- Isothermas de adsorción de PCM sobre **FeWyo**, a los valores de pH indicados en cada gráfico. El recubrimiento Γ_{ads} se normalizó por S_{N_2} . Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

Los parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción de PCM sobre FeWyo obtenidos por los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en la Tabla 6.1 y los obtenidos para los modelos de D-R y Temkin en la Tabla 6.2, antes y después de la normalización de Γ_{ads} por el área superficial de FeWyo.

Tabla 6.1.- Parámetros de ajuste por Langmuir y Freundlich para las isothermas de adsorción de PCM sobre FeWyo a los valores de pH indicados. Para el cálculo, Γ_{ads} se expresó por unidad de masa ó por unidad de área.

Γ_{ads}	pH	Langmuir			Freundlich		
		K_L (L/mmol)	Γ_{max} (mmol/g)	R^2	K_F	n	R^2
Por unidad de masa	3	6,00	0,38	0,9874	4,51	1,33	0,9735
	5	1,63	0,31	0,9880	3,75	1,76	0,9589
	7	0,61	0,30	0,9864	0,46	1,26	0,9973
		pK_L (L/ μ mol)	Γ_{max} (μ mol/m ²)	R^2	K_F	n	R^2
Por unidad de área	3	2,14	1,60	0,9779	$2,2 \times 10^{-2}$	1,33	0,9735
	5	2,82	1,55	0,9884	$1,8 \times 10^{-2}$	1,76	0,9589
	7	3,24	1,50	0,9886	$2,2 \times 10^{-3}$	1,26	0,9973

Tabla 6.2.- Parámetros de ajuste por D-R y Temkin para las isothermas de adsorción de PCM sobre FeWyo a los valores de pH indicados. Para el cálculo Γ_{ads} se expresó por unidad de masa ó por unidad de área.

Γ_{ads}	pH	D-R				Temkin		
		β	Γ_{max} (mmol/g)	E kJ/mol	R^2	B	K_T (L/ μ mol)	R^2
Por unidad de masa	3	$6,3 \times 10^{-9}$	3,99	8,88	0,9819	44,4	0,154	0,9478
	5	$8,6 \times 10^{-9}$	2,66	7,64	0,9807	43,5	0,046	0,8439
	7	$9,0 \times 10^{-9}$	1,55	7,47	0,9998	38,7	0,019	0,8545
		β	Γ_{max} (mmol/m ²)	E kJ/mol	R^2	B	K_T (L/ μ mol)	R^2
Por unidad de área	3	$6,3 \times 10^{-9}$	0,019	8,88	0,9819	0,21	0,154	0,9478
	5	$8,6 \times 10^{-9}$	0,013	7,64	0,9807	0,21	0,046	0,8439
	7	$9,0 \times 10^{-9}$	0,007	7,47	0,9998	0,19	0,019	0,8545

Los valores del coeficiente de correlación R^2 entre 0,9735 y 0,9998 obtenidos para el ajuste por los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R indican un buen ajuste de los datos experimentales por estos modelos. En el caso del modelado mediante Temkin, se obtuvieron valores de R^2 entre 0,8545 y 0,9478 lo que indica que los datos experimentales no se ajustan a este modelo, resultado que se observa claramente en las Figuras 6.1D y 6.2D.

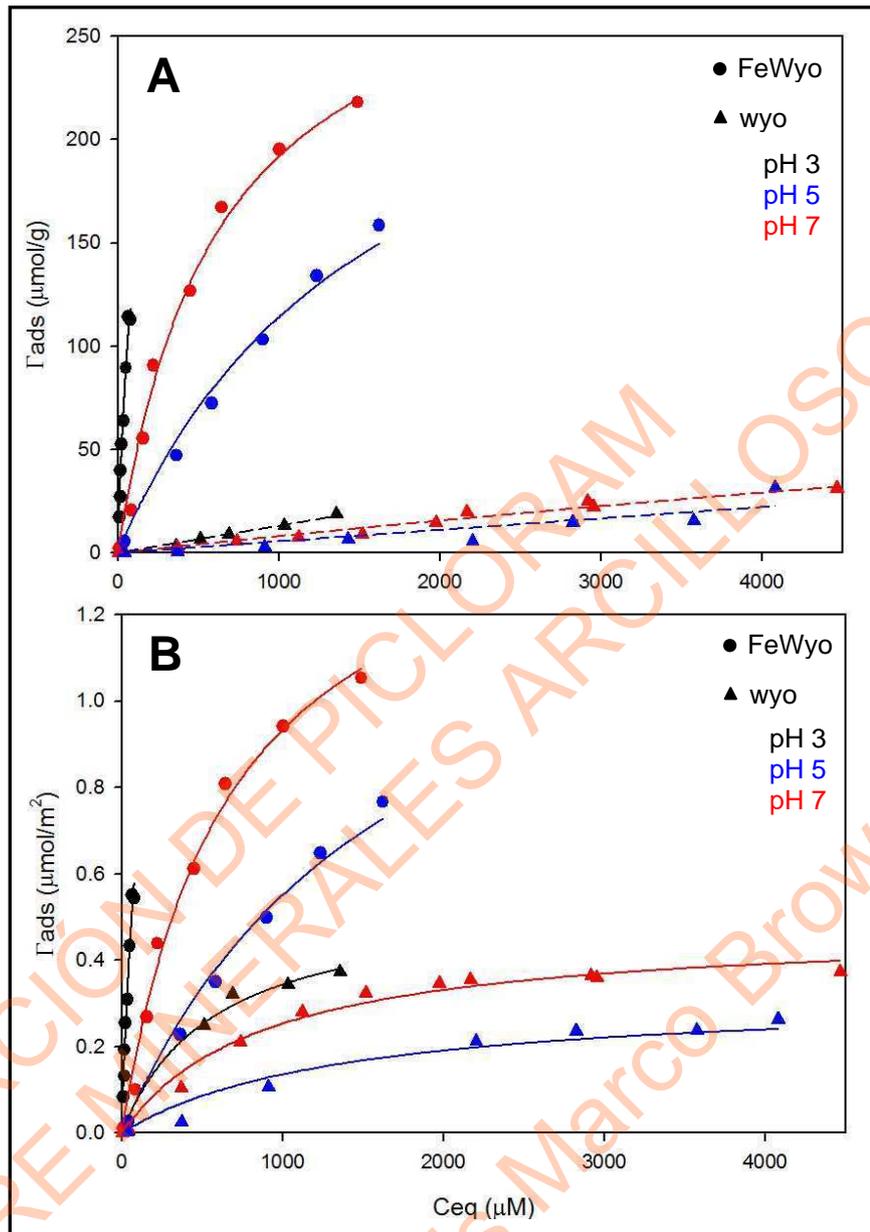


Figura 6.3.- Isothermas de adsorción de PCM sobre FeWyo y wyo a los valores de pH indicados. (A) El Γ_{ads} se expresa por unidad de masa. Las líneas punteadas han sido añadidas sólo a los efectos de facilitar la visualización de las isothermas de adsorción de PCM sobre wyo. (B) El recubrimiento Γ_{ads} se normalizó por S_{N2} en el caso FeWyo y por S_{N2} ó S_W en diferentes regiones de la isoterma, en el caso de wyo.

Los valores de K_L y Γ_{max} determinados por el ajuste por Langmuir aumentan con la disminución del pH tal como se esperaría para una adsorción aniónica. El intervalo de valores de energía de adsorción, E , determinados mediante el modelado por D-R entre 7,47 y 8,88 kJ/mol, es similar a los obtenidos para la adsorción de PCM sobre los minerales arcillosos sin modificar estudiados previamente, indicando

que, también en este caso, el proceso de adsorción de PCM está en el límite entre una quimisorción y una fisorción (5).

En la Figura 6.3 se comparan las isotermas de adsorción de PCM sobre FeWyo con las obtenidas utilizando wyo como material adsorbente. Las isotermas obtenidas donde el Γ_{ads} está expresado por unidad de masa se muestran en la Figura 6.3A y las isotermas donde Γ_{ads} ha sido previamente normalizado por el área superficial se muestran en la Figura 6.3B. La adsorción de PCM sobre FeWyo es 10 veces mayor que sobre wyo 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.

6.3 Caracterización de los sólidos picloram-FeWyo

Muestras sólidas, SS, rotuladas como PCM-FeWyo se prepararon a partir de una suspensión de 400 mg de FeWyo en 25 ml de solución de PCM con una $C_{0,PCM}$ entre 1,66 y 4,14 mM a pH y fuerza iónica (KCl $10^{-3}M$) constantes y se caracterizaron por SEM, análisis termogravimétrico y DRX y se estudió como varía el potencial zeta con el pH. Los análisis se compararon con los realizados al sólido sin la presencia de PCM.

6.3.1 Caracterización mediante SEM

Tal como se mencionó en el apartado 3.7, el procedimiento de pilareado del mineral arcilloso wyo con sales de hierro produjo una modificación de la superficie del material. En el estudio mediante SEM se observaron poros y partículas dispersas de tamaños entre 200 y 400 nm que corresponden a co-agregados ó partículas de óxido de hierro en la superficie de la arcilla. Los agregados de hierro y las láminas de la arcilla se encuentran apilados desordenadamente lo que corresponde a una deslaminación de la estructura tal como se propuso en el apartado 3.3.

Muestras de FeWyo conteniendo PCM adsorbido, PCM-FeWyo, preparadas tal como se explicó en el apartado 6.3, fueron analizadas por SEM y no se observaron modificaciones sustanciales de la superficie debidas a la adsorción del PCM (Figuras 6.4A y B).

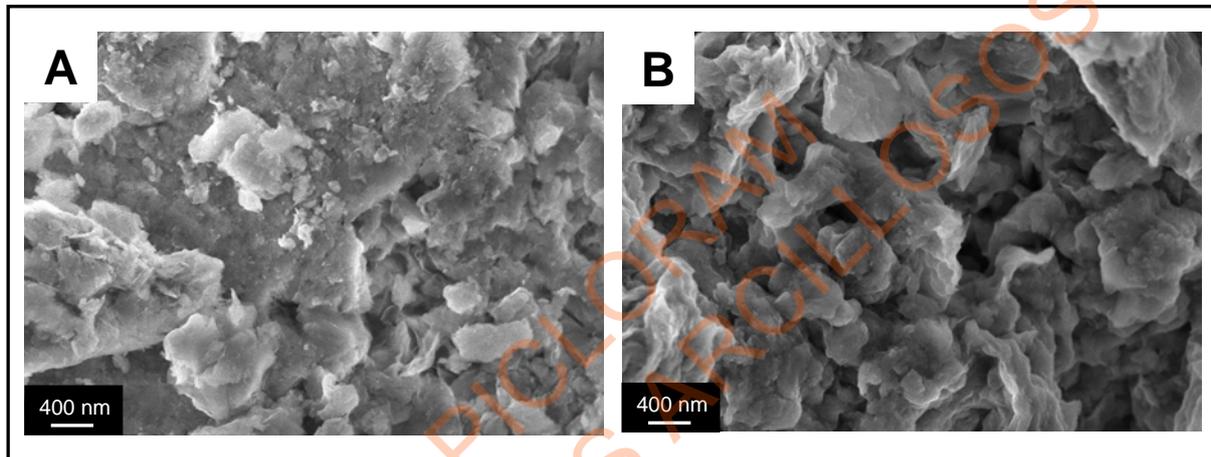


Figura 6.4.- Micrografías obtenidas por SEM de los sólidos FeWyo (A) y PCM-FeWyo (B).

6.3.2 Análisis termogravimétrico

Una muestra de 37,65 mg de masa del sólido PCM-FeWyo conteniendo un recubrimiento Γ_{ads} de PCM de 81 $\mu\text{mol/g}$ se analizó por termogravimetría. El resultado del análisis se muestra en la Figura 6.5 y se compara con el realizado al sólido FeWyo. En la misma figura se indica la primera derivada de la pérdida de masa con la temperatura mediante una línea punteada. La banda ubicada en el intervalo de temperatura entre 50 y 200°C corresponde a la pérdida de agua adsorbida en la superficie de los sólidos. La banda con un máximo a 370°C que se observa en la muestra PCM-FeWyo se debe a una pérdida de masa de 0,71 mg lo cual se corresponde con la masa de PCM adsorbido. El PCM se descompone a partir de 200°C, tal como se muestra en la figura insertada a la derecha y arriba de la Figura 6.5, lo que indica que el PCM es retenido en la superficie de FeWyo incluso a temperaturas mayores a la de descomposición del mismo.

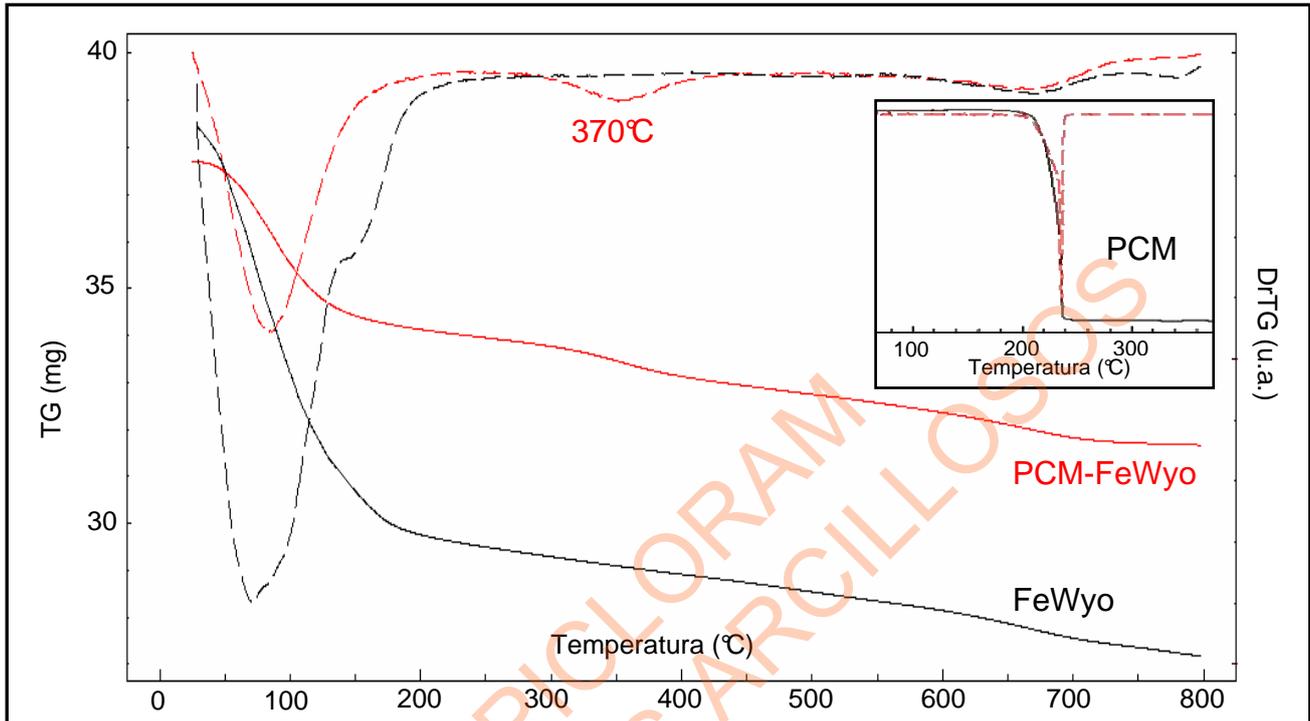


Figura 6.5.- Análisis termogravimétrico de FeWyo, PCM-FeWyo y PCM (inserto). La línea punteada corresponde a la primera derivada.

6.3.3 Caracterización mediante DRX

En la Figura 6.6 se muestran los difractogramas de rayos X determinados entre 2 y 9° (2θ), correspondientes a la zona del pico de reflexión $d(001)$ de la montmorillonita, de las muestras FeWyo y PCM-FeWyo. Tal como se esperaba, no se observan modificaciones de la estructura en el mineral de arcilla pilareado después de ser tratada con PCM.

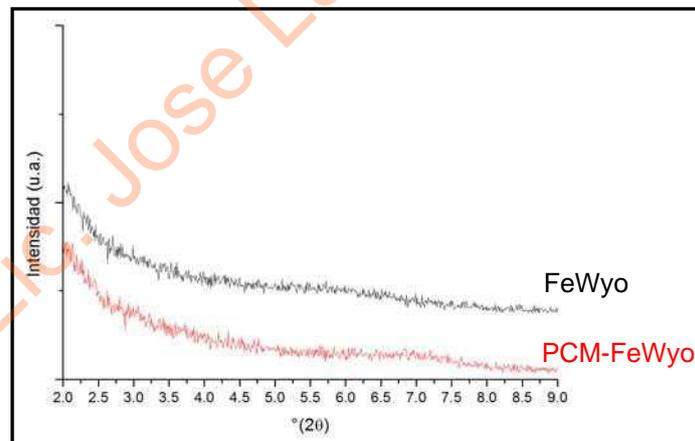


Figura 6.6.- Difractogramas de rayos X de FeWyo y PCM-FeWyo entre 2 y 9° (2θ).

6.3.4 Dependencia del potencial zeta con el pH

Una muestra de PCM-FeWyo con un recubrimiento de PCM, Γ_{ads} , de 200 $\mu\text{mol/g}$ 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 6.7 y se compara con la obtenida para una muestra de FeWyo. Tal como se explica en el apartado 2.4.3, los análisis se realizaron a pH y fuerza iónica constante ($\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$). El valor de IEP_{pH} de la muestra de PCM-FeWyo ($\text{pH}=2,2$) determinado por extrapolación de la curva es menor que para el sólido FeWyo ($\text{pH}=2,8$) 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 (6), 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.

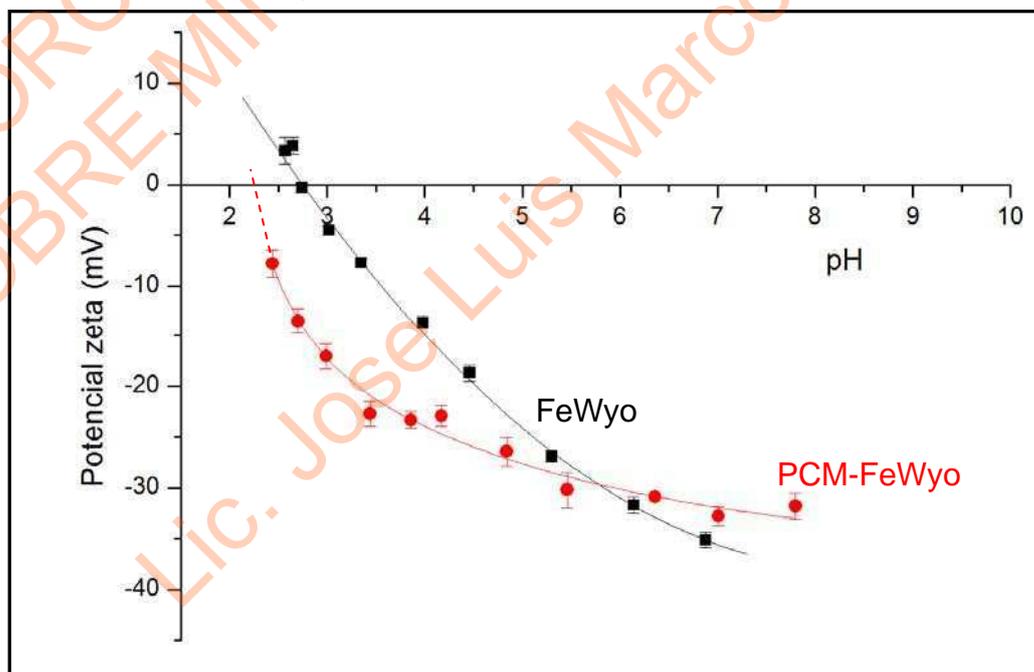


Figura 6.7.- Dependencia del potencial zeta de FeWyo y PCM-FeWyo con un Γ_{ads} de 200 $\mu\text{mol/g}$.

La adsorción de PCM mediante la interacción a través del nitrógeno piridínico y del grupo carboxílico con los centros metálicos del sólido se correspondería con los resultados obtenidos en este capítulo, lo que concuerda con lo encontrado para la adsorción de PCM sobre los minerales arcillosos sin modificar tal como se muestra en los apartados 4.3.2 y 5.3.3.

6.4 Conclusiones

El mineral de arcilla pilareado con óxidos de hierro, FeWyo, presentó una mayor capacidad de adsorción del herbicida PCM respecto al mineral arcilloso sin modificar, wyo. Al igual que para las muestras nont, kao, illi, 428 y wyo la adsorción de PCM sobre FeWyo mostró un comportamiento aniónico presentando un aumento de la capacidad de adsorción con la disminución del pH.

Los resultados obtenidos a partir del análisis termogravimétrico, así como del estudio de la dependencia del potencial zeta con el pH, de los sólidos PCM-FeWyo, indicarían la existencia de una fuerte interacción del PCM con la superficie del sólido a través del nitrógeno piridínico y del grupo carboxílico de la molécula.

6.5 Bibliografía

- 1 Khoury G. A., Gehris, T. C., Tribe, L., Torres Sánchez, R. M. y dos Santos Afonso, M., Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes, *Applied Clay Science*, 50, 167–175, 2010.
- 2 Huang, W., Schlautman, M. A. y Weber, Jr., W. J., A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 5. The Influence of Near-Surface Characteristics in Mineral Domains, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2993–3000, 1996.
- 3 Zhou, J. L., Rowland, S. y Mantoura, R. F. C., Partition of synthetic pyrethroid insecticides between dissolved and particulate phases, *Water Research*, 29, 1023-1031, 1995.
- 4 Pernyeszi, T., Patzkó, Á., Berkesi, O. y Dékány, I., Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137, 373-384, 1998.

5 Zhao-Tie, L., Ping, S. y Zhong-Wen, L., Chemically modified chicken feather as sorbent for removing toxic chromium(VI) ions, Industrial and Engineering Chemistry Research, 48, 6882-6889, 2009.

6 Sparks, D. L., Environmental Soil Chemistry, Academia Press, San Diego, USA, 1995.

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS
Lic. Jose Luis Marco Brown

CAPÍTULO 7

FORMULADOS DE LIBERACIÓN LENTA BASADOS EN MINERALES DE ARCILLAS PILAREADOS

ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN ARCILLAS
SOBRE MINERALES PILAREADOS

Lic. Jose Luis Marco Brown

7 FORMULADOS DE LIBERACIÓN LENTA BASADOS EN MINERALES DE ARCILLA PILAREADOS

7.1 Introducción

La adsorción de PCM sobre minerales de arcillas pilareados con óxidos de hierro y aluminio y óxidos de aluminio se estudiaron experimentalmente y las isotermas de adsorción obtenidas se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin previamente descriptos.

Posteriormente y dada la relativamente baja solubilidad del PCM en agua, se estudió el efecto de la presencia de distintas ciclodextrinas sobre la misma. Subsiguientemente y a partir de los resultados obtenidos, se estudió la adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de las ciclodextrinas R-CD y H β -CD. También en este caso las isotermas de adsorción obtenidas se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin.

Por último, se realizaron sobre el suelo CR, ensayos de elución de PCM utilizando como material dosificador PCM-FeAlWyo50%Fe.

7.2 Adsorción de PCM sobre minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro y aluminio y óxidos de aluminio

Los ensayos de adsorción de PCM sobre los minerales arcillosos pilareados con óxidos de hierro y aluminio sintetizados según lo detallado en el apartado 2.3.2, FeAlWyo15%Fe y FeAlWyo50%Fe, y sobre el mineral de arcilla pilareado con óxidos de aluminio comercial, Alcom, se realizaron según lo descripto en el apartado 2.7. Las isotermas de adsorción, así como el ajuste de los datos experimentales mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin, se muestran en la Figura 7.1.

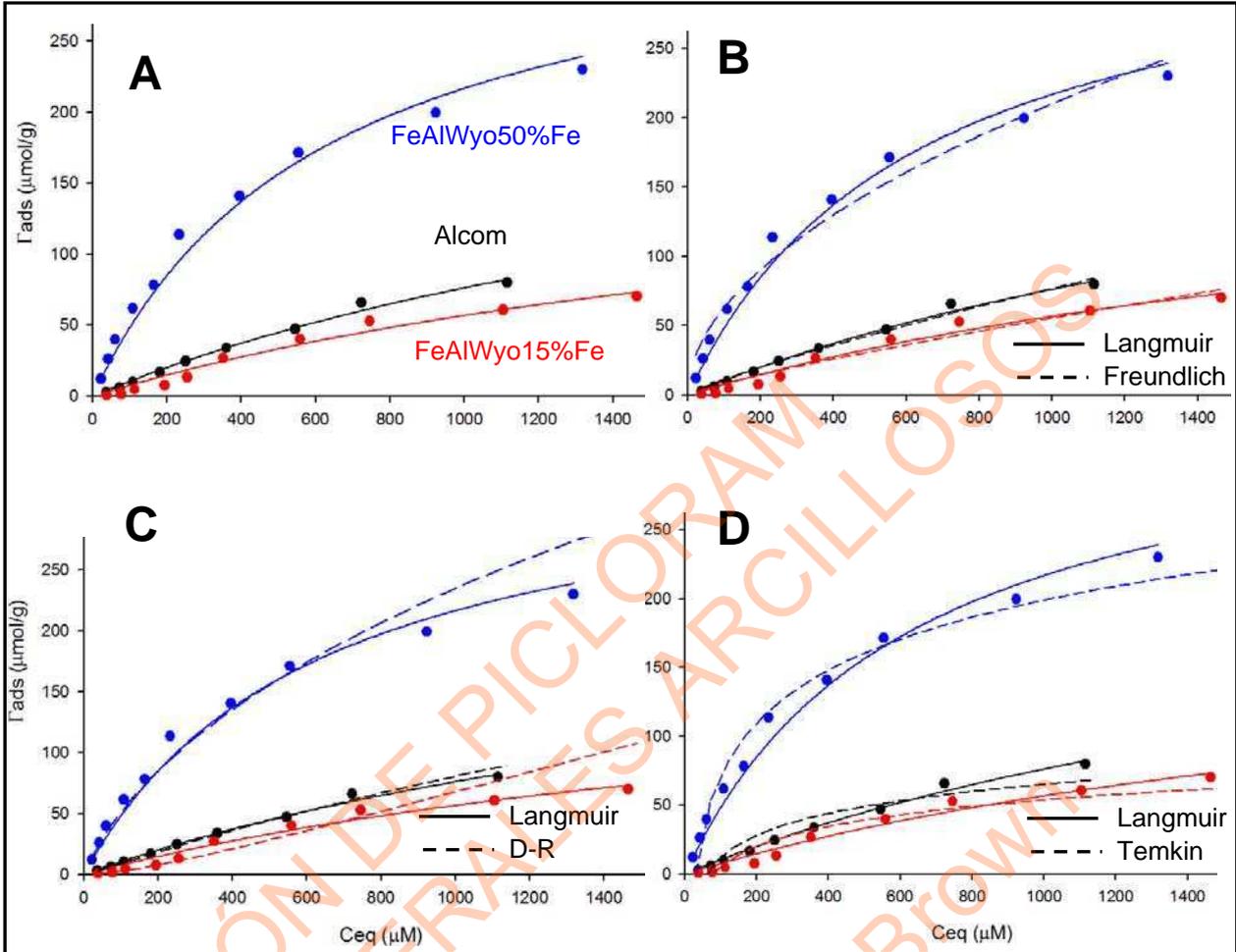


Figura 7.1.- Isothermas de adsorción de PCM sobre Alcom (negro), FeAlWyo15%Fe (rojo) y FeAlWyo50%Fe (azul). Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

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 obtenida previamente para la adsorción de PCM sobre nont, illi, kao y FeWyo. 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 7.1). 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 (1) 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 (2, 3).

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 7.1 y los obtenidos para los modelos de D-R y Temkin en la Tabla 7.2. 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.

Tabla 7.1.- 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

Tabla 7.2.- Parámetros de ajuste por D-R y Temkin para las isothermas 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/ μ mol)	R^2
Alcom	$9,7 \times 10^{-9}$	1,40	7,17	0,9977	23,0	0,017	0,8903
FeAlWyo15%Fe	$1,4 \times 10^{-8}$	4,24	5,96	0,9752	21,0	0,013	0,8916
FeAlWyo50%Fe	$6,7 \times 10^{-9}$	1,66	8,67	0,9796	55,4	0,036	0,9697

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 .

Los valores de E determinados por D-R varían entre 6 y 9 kJ/mol lo que indica que el proceso de adsorción del PCM está en el límite entre una quimisorción y una

fisorción (4) al igual que para procesos de adsorción sobre minerales arcillosos y FeWy, tal como se vio en los apartados 4.2, 5.2, y 6.2.

7.3 Estudio de solubilidad de complejos picloram-ciclodextrinas

Se estudió la solubilidad de PCM en agua a 25° C en presencia de las ciclodextrinas β -CD, α -CD, R-CD y H β -CD tal como se explica en el apartado 2.6. Los resultados que se muestran en la Figura 7.2, indican un aumento en la solubilidad del PCM con el agregado de CD por la formación de un complejo de inclusión picloram-ciclodextrina, PCM-CD, en el cual el herbicida se encuentra alojado en la cavidad apolar de la CD, tal como se explicó en el apartado 1.9. Según Higuchi y Connors (5), el aumento de la solubilidad del PCM con el agregado de CD tal como se observa para β -CD, R-CD y H β -CD, donde los datos experimentales pueden ser ajustados mediante una línea recta, indica la presencia de un complejo de inclusión sin límite de solubilidad, al menos en el intervalo de concentraciones de trabajo. Las curvas de solubilidad que pueden ser representadas por una recta, como es el caso de β -CD, R-CD y H β -CD, indican la formación de complejos de inclusión con estequiometría 1:1. En el caso de la ciclodextrina α -CD, donde se observa que a partir de $[\alpha\text{-CD}]=70$ mM disminuye la solubilidad del PCM, lo que ocurre es que el complejo de inclusión posee un límite de solubilidad, por encima del cual precipita. Sin embargo, se puede considerar que en la primera parte de la curva, en el intervalo donde se puede ajustar con una recta, existe una estequiometría 1:1.

Tal como se explicó en el apartado 1.9, la formación del complejo de inclusión es un proceso de equilibrio dinámico y según Higuchi y Connors (4) se puede expresar mediante la ecuación 7.1:



donde S es el sustrato (PCM), L es el ligando (CD), S_mL_n es el complejo de inclusión y $K_{m:n}$ es la constante de estabilidad aparente del complejo de inclusión y puede ser calculada mediante la ecuación 7.2.

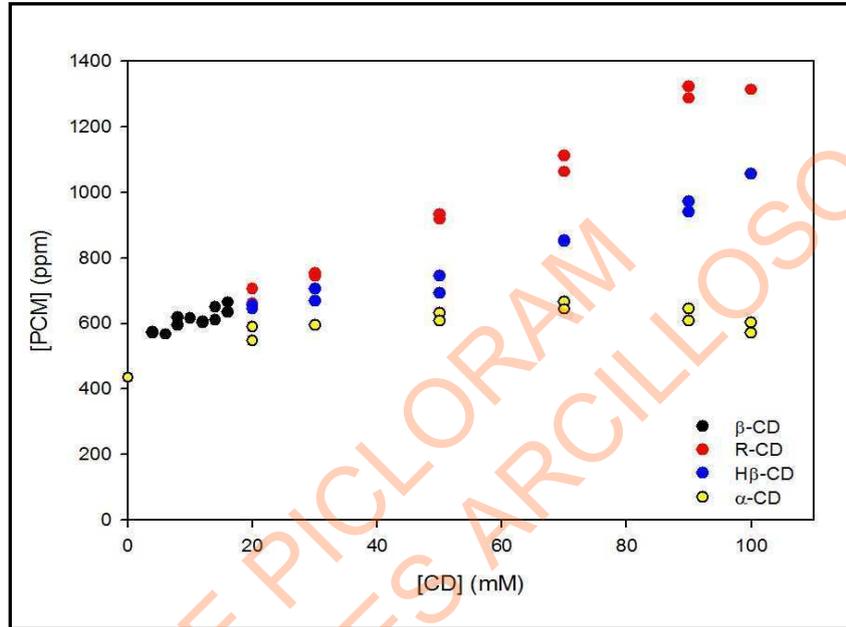


Figura 7.2.- Solubilidad del PCM en agua a 25°C en presencia de las ciclodextrinas β-CD, α-CD, R-CD y Hβ-CD. La solubilidad del PCM en ausencia de CD es de 430 ppm.

$$K_{m:n} = \frac{[S_mL_n]}{[S]^m[L]^n} \quad (\text{ec. 7.2})$$

donde:

$$[S] = S_0 \quad (\text{ec. 7.3})$$

$$[L] = L_t - n[S_mL_n] \quad (\text{ec. 7.4})$$

$$[S_mL_n] = \frac{S_t - S_0}{m} \quad (\text{ec. 7.5})$$

donde S_0 es la concentración del sustrato S en ausencia del ligando L y en presencia de PCM sólido, es decir la solubilidad de S en agua, S_t es la concentración del sustrato en solución y L_t es la concentración total de ligando agregado al sistema.

Combinando esas ecuaciones y aplicándolas para concentraciones conocidas ($n=1$ y $m=1$) se llega a la expresión:

$$S_t = S_0 + \frac{K_{1:1} S_0 L_t}{1 + K_{1:1} S_0} \quad (\text{ec. 7.6})$$

Mediante la representación gráfica de S_t respecto a L_t se obtiene una línea recta con ordenada al origen igual a S_0 y cuya pendiente queda definida por la ecuación 7.7.

$$\text{pendiente} = \frac{K_{1:1} S_0}{1 + K_{1:1} S_0} \quad (\text{ec. 7.7})$$

Por lo tanto, la constante de estabilidad estará dada por la ecuación 7.8.

$$K_{1:1} = \frac{\text{pendiente}}{S_0(1 - \text{pendiente})} \quad (\text{ec. 7.8})$$

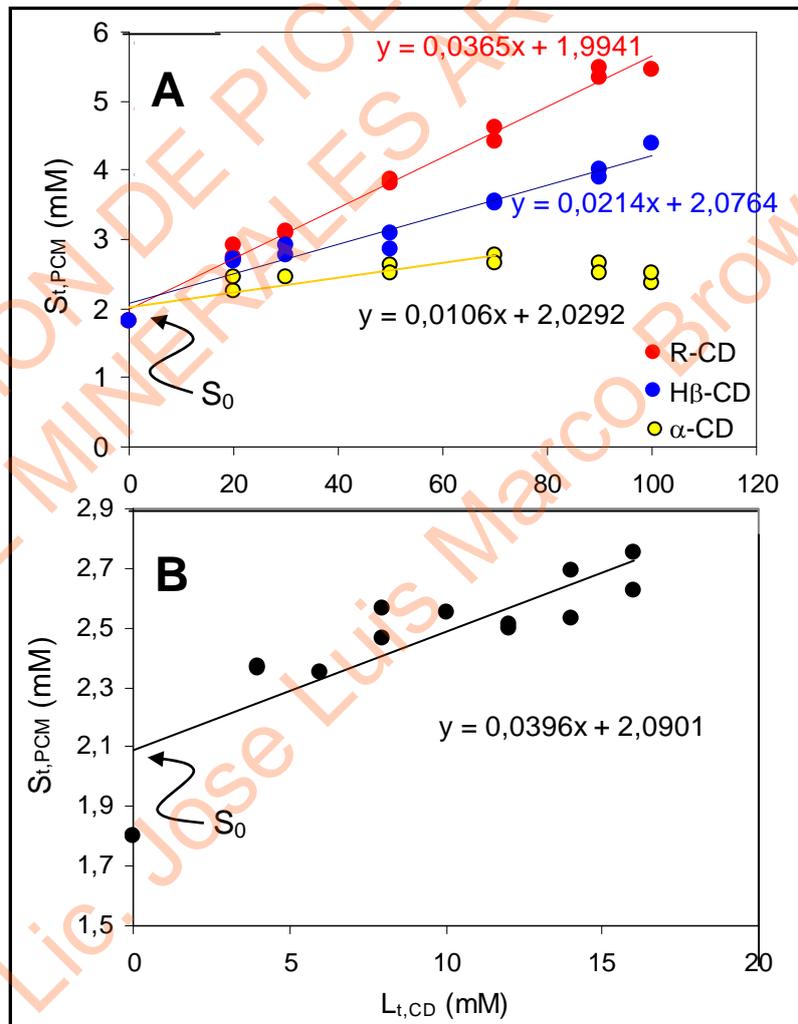


Figura 7.3.- Cálculo de la pendiente de la recta que indica la formación del complejo de inclusión PCM-CD con estequiometría 1:1 para (A) R-CD, H β -CD y α -CD y (B) β -CD.

Tal como se dijo anteriormente, la existencia, en la representación gráfica de la solubilidad del PCM con el agregado de CD, de una zona que puede ser ajustada mediante una recta, indica la formación de complejos 1:1. Por lo tanto, las curvas de solubilidad obtenidas se ajustaron a una recta mediante una regresión lineal, tal como se muestra en la Figura 7.3, con la finalidad de obtener la constante de estabilidad K_c ($K_{1:1}$) para los complejos de inclusión picloram-ciclodextrinas, PCM-CD, a través de la ecuación 7.8.

En la Tabla 7.3 se muestran los valores de K_c obtenidos para los complejos PCM-CD usando las ciclodextrinas R-CD, H β -CD, α -CD y β -CD. El complejo de inclusión del PCM con β -CD presentó el valor más alto de K_c , sin embargo, debido a la baja solubilidad de β -CD, la concentración total de PCM en solución a la cual se puede llegar con el agregado de β -CD es baja comparada con la que se puede llegar con el agregado de R-CD ó H β -CD.

Tabla 7.3.- Constante de estabilidad K_c de los complejos de inclusión PCM-CD para cada una de las ciclodextrinas utilizadas.

	R-CD	H β -CD	α -CD	β -CD
K_c (L/mmol)	$1,90 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$5,28 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-2}$

K_c está calculada en función de la concentración de las especies en equilibrio y no en función de las actividades, lo que queda indicado por las unidades entre paréntesis.

7.4 Adsorción de PCM sobre el mineral de arcilla pilareado FeAlWy050%Fe en presencia de las ciclodextrinas R-CD y H β -CD

En la síntesis de materiales dosificadores ó formulados de liberación lenta resulta conveniente lograr que la relación contenido de ingrediente activo/masa del formulado tenga un valor que sea adecuado a la finalidad del mismo. En la preparación de formulados de liberación lenta de plaguicidas se busca optimizar la cantidad del substrato adsorbido logrando de esta manera la disminución de la masa del material que se pretende dispersar en el suelo.

Debido a la relativamente baja solubilidad del PCM, en la preparación de formulados de liberación lenta de este herbicida, basados en minerales de arcilla pilareados con óxidos de aluminio y hierro, resulta útil aumentar la cantidad de PCM en solución mediante el agregado de un ligando que lo estabilice como puede ser el agregado de ciclodextrinas para la formación de complejos de inclusión tal como los estudiados en el apartado anterior.

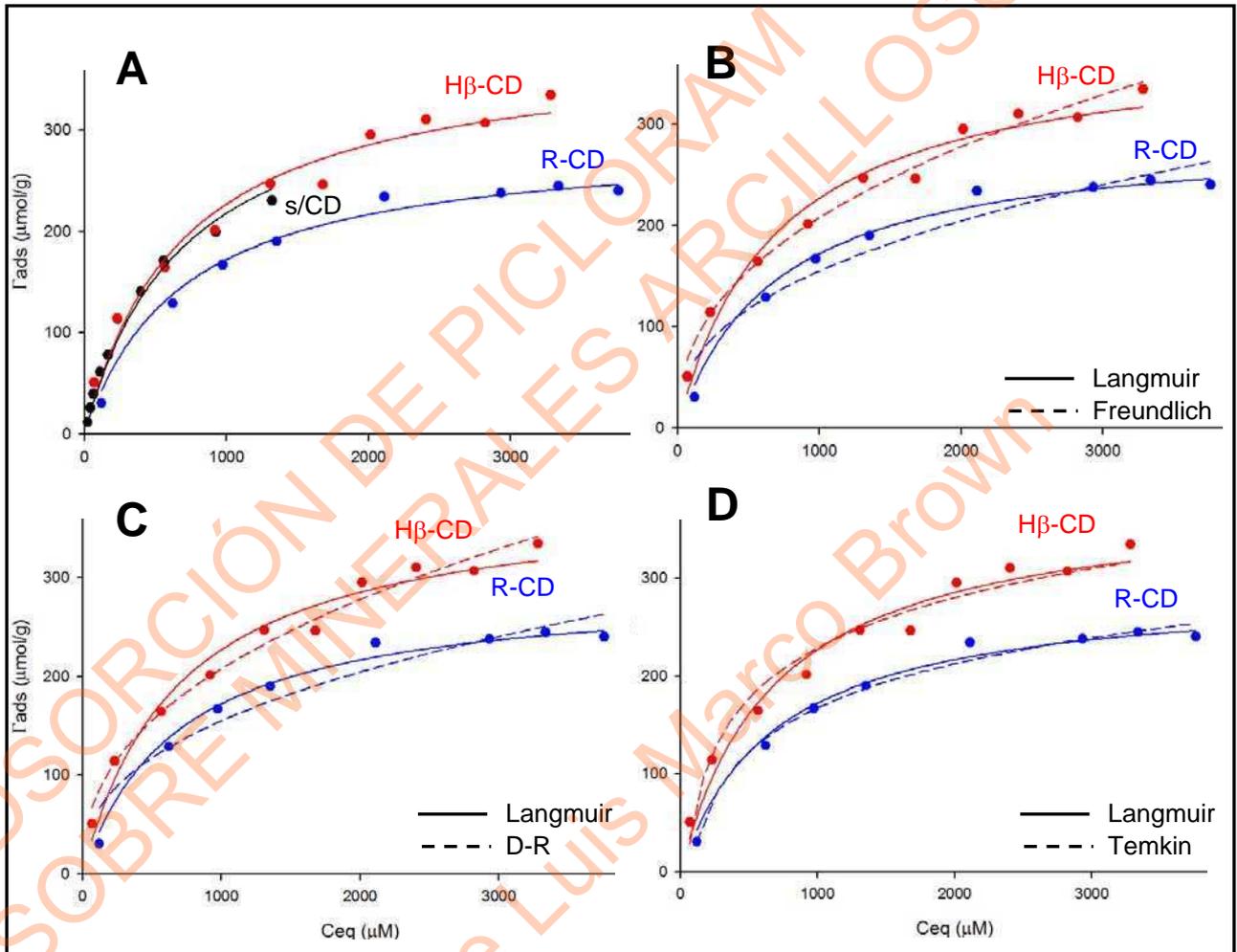


Figura 7.4.- Isotermas de adsorción de PCM sobre FeAlWy050%Fe en presencia de R-CD y H β -CD y en ausencia de CD (s/CD en A). Se compara el ajuste por Langmuir (A) con los ajustes por Freundlich (B), D-R (C) y Temkin (D).

En este sentido, la adsorción de PCM sobre el mineral de arcilla pilareado FeAlWy050%Fe se estudió en presencia de las ciclodextrinas R-CD y H β -CD, las cuales, resultaron ser las más efectivas para la maximización de la concentración de PCM en solución. La elección de FeAlWy050%Fe como material adsorbente se

basó en los resultados obtenidos en el apartado 7.2. Las isotermas de adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de R-CD y H β -CD, obtenidas según el procedimiento descrito en el apartado 2.7.2, se muestran en la Figura 7.4, así como también el ajuste de los datos experimentales mediante los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin. En esa misma figura se muestra, además, la isoterma de adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en ausencia de CD, a modo de comparación.

Los valores de los parámetros de ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de R-CD y H β -CD obtenidos mediante el modelado por Langmuir, Freundlich, D-R y Temkin, se muestran en las Tablas 7.4 y 7.5.

Tabla 7.4.- Parámetros de ajuste por Langmuir y Freundlich para las isotermas de adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de R-CD y H β -CD.

CD	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mmol)	Γ_{max} (mmol/g)	R^2	K_F	n	R^2
R-CD	1,46	0,29	0,9862	9,97	2,52	0,9253
H β -CD	1,46	0,38	0,9714	15,49	2,62	0,9725

Tabla 7.5.- Parámetros de ajuste por D-R y Temkin para las isotermas de adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de R-CD y H β -CD.

CD	D-R				Temkin		
	β	Γ_{max} (mmol/g)	E kJ/mol	R^2	B	K_T (L/ μ mol)	R^2
R-CD	$6,7 \times 10^{-9}$	1,04	8,61	0,9591	64,7	0,013	0,9851
H β -CD	$5,0 \times 10^{-9}$	0,93	10,00	0,9858	72,7	0,025	0,9651

Los valores del coeficiente de correlación R^2 obtenidos, indican en general un buen ajuste de los datos experimentales por los modelos de adsorción estudiados. La constante K_L correspondiente al ajuste por el modelo de Langmuir está relacionada con el tipo de sitios de adsorción en la superficie del adsorbente. El valor de K_L obtenido es el mismo para la adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en ausencia de ciclodextrinas y en presencia de R-CD y H β -CD (1,46 L/mmol) lo que indica que la presencia de las ciclodextrinas no modifica la superficie del mineral de arcilla pilareado.

Las curvas correspondientes al ajuste por Langmuir de las isothermas de adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en ausencia de ciclodextrinas (s/CD) y en presencia de H β -CD que se observan en la Figura 7.4A son muy similares lo que se corrobora por la similitud de los valores de K_L (1,46 L/mmol) y la semejanza del recubrimiento máximo Γ_{max} (0,368 y 0,383 mmol/g respectivamente). Estos resultados indican que la presencia de H β -CD permite aumentar la concentración de PCM en solución sin participar del proceso de adsorción, logrando valores mayores Γ_{ads} que en ausencia de CD.

El proceso de adsorción del PCM sobre estos materiales está representado por una quimisorción, dado que la E determinada por D-R en presencia de H β -CD aumenta 2 kJ/mol respecto de la misma en ausencia de H β -CD, y que la presencia de CD no modifica la superficie ni el proceso de adsorción.

El valor del recubrimiento máximo Γ_{max} obtenido por Langmuir es alrededor de un 30% menor en presencia de R-CD que en presencia de H β -CD ó en ausencia de ciclodextrinas, tal como se observa en la Figura 7.4 y en la Tabla 7.4, resultado que indicaría que la ciclodextrina R-CD se adsorbe sobre la superficie del adsorbente, compitiendo con el PCM por la ocupación de los mismos sitios ó impidiendo estéricamente el acceso del PCM a los sitios de adsorción del mineral pilareado. En este sentido, Jozefaciuk y colaboradores (6) reportaron una fuerte interacción de R-CD con la superficie de los minerales arcillosos bentonita, illita y caolinita, produciendo una disminución del área superficial, del volumen de micro y mesoporo y un aumento de la energía de adsorción del mineral. Además, indican que el cambio de estas propiedades está fuertemente relacionado con la concentración de la CD.

A partir del valor de la constante de Langmuir se puede estimar la energía libre estándar para el proceso de adsorción obteniéndose un valor de ΔG° de -18 kJmol^{-1} , lo que muestra que el proceso es espontáneo.

7.5 Ensayos de elución de PCM en el suelo. Formulados de liberación lenta

Ensayos de elución de PCM a través del suelo CR, a partir de la dispersión de un formulado de liberación lenta sobre el suelo, se realizaron mediante el procedimiento explicado en el apartado 2.9 y se compararon con la dispersión de una solución de PCM sobre el suelo. El formulado de liberación lenta utilizado fue PCM-FeAlWyo, el cual se preparó según lo visto en el apartado 2.8.

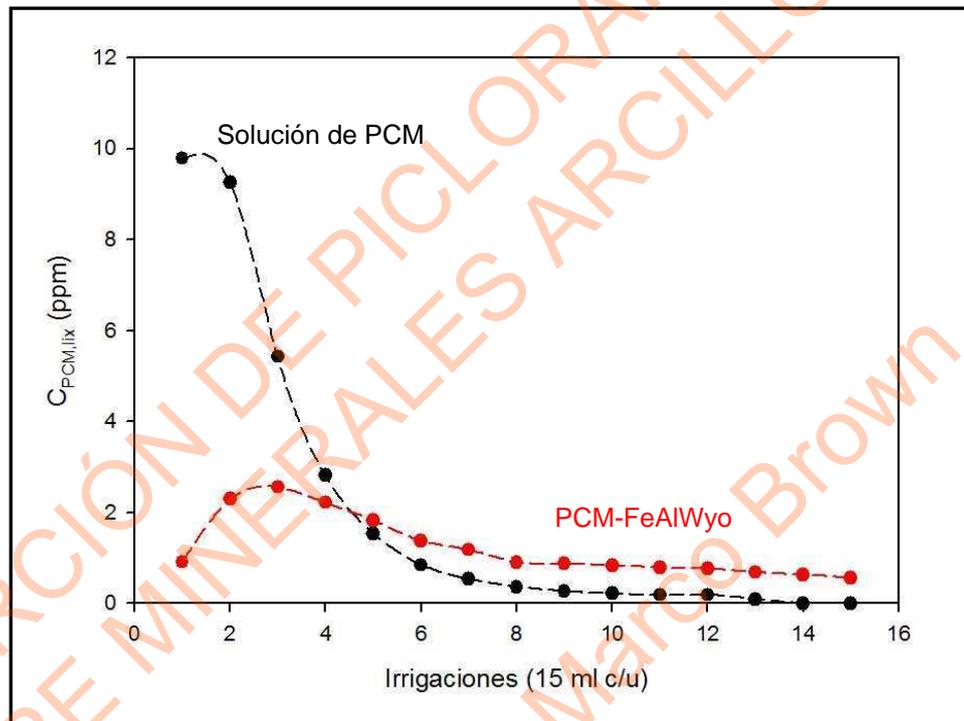


Figura 7.5.- Diagramas de elución de PCM a través del suelo CR después de la aplicación de una solución del herbicida y del formulado de liberación lenta PCM-FeAlWyo.

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 7.5. 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.

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.

El estudio de diagramas de elución de PCM a partir de la dispersión sobre el suelo de formulados de liberación lenta preparados en presencia de CD, se proyecta para la optimización de este tipo de sistemas. La adsorción de una cantidad mayor de PCM en la superficie del sólido podría producir una concentración más alta de PCM en los últimos lixiviados, aumentando así la disponibilidad del herbicida.

7.6 Adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de diferentes electrolitos

La dependencia de la adsorción de PCM sobre FeAlWyo50%Fe en presencia de los aniones cloruro, sulfato y fosfato se estudió siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.7.1. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 7.6, 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^- , NO_3^- , Br^- y ClO_4^- 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 (7).

La adsorción de iones fosfato ha sido bien estudiada (5, 8) 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.

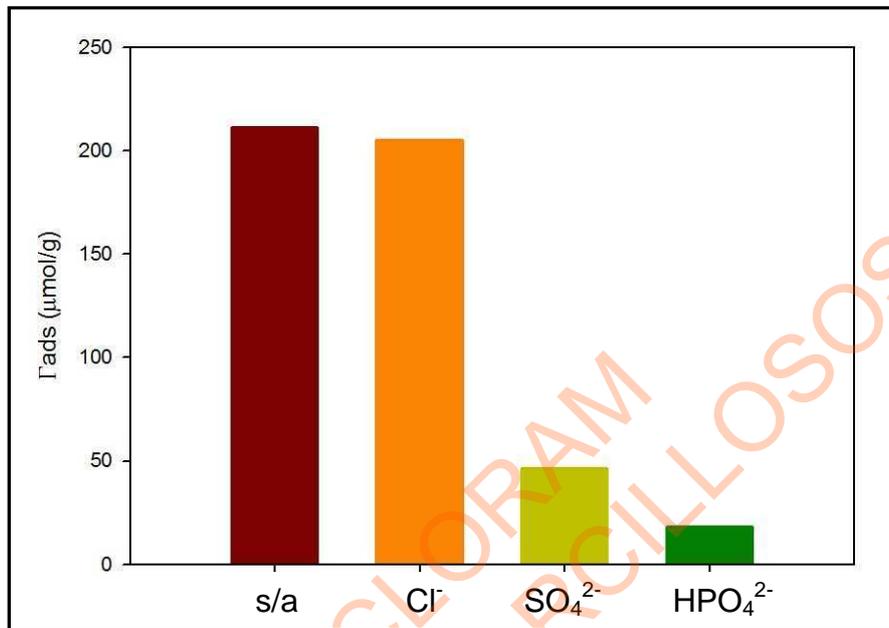


Figura 7.6.- Adsorción de PCM sobre FeAlWy0.50%Fe en ausencia (s/a) y presencia de una concentración 1,65 mM de los aniones indicados.

Por otro lado, la adsorción de aniones sulfato sobre la superficie de minerales ha sido discutida. He y colaboradores (6) encontraron un buen ajuste mediante modelos de complejación de esfera externa para la adsorción de SO_4^{2-} sobre γ -alumina y caolinita. Por el contrario, Kooner y colaboradores (9) 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. Al igual que para la adsorción de fosfato, Sarbak (10) propone que la adsorción de sulfato sobre minerales arcillosos ocurre a través de la formación de complejos de esfera interna mediante la interacción del anión con un centro aluminio ó silicio, a través de uno ó dos enlaces ó interaccionando con dos centros metálicos adyacentes mediante la formación de un complejo puente. La adsorción de sulfato sobre hematita también ha sido estudiada previamente y en ese sentido Eggleston y colaboradores (11), a través de estudios de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) y microscopía de efecto túnel (STM, Scanning Tunneling Microscope) proponen que la interacción del sulfato con la superficie de la hematita ocurre mediante la formación de complejos de esfera interna.

Los resultados obtenidos para la adsorción de PCM sobre FeAlWy_{50%}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 obtenido en los capítulos 4, 5 y 6 para la adsorción de PCM sobre minerales arcillosos y minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro.

7.7 Conclusiones

La variación en la solubilidad del PCM en agua a 25° C con la presencia de diferentes ciclodextrinas se estudió, encontrándose un aumento de la solubilidad debido a la formación de complejos de inclusión PCM-CD.

La adsorción de PCM sobre minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro y aluminio aumenta con la cantidad de hierro en la estructura del sólido. Por otro lado, se observó que con la presencia de H β -CD se puede aumentar la cantidad de PCM adsorbido respecto a cuando el ensayo se realiza en ausencia de la CD.

Estudios de elución de PCM a través de un suelos mostraron que la utilización de formulados de liberación lenta aumenta la disponibilidad del herbicida en el suelo.

El PCM se adsorbe sobre la superficie de los minerales de arcilla pilareados con óxidos de hierro y aluminio a través de procesos de complejación de esfera interna lo cual concuerda con lo encontrado en los capítulos 4, 5 y 6.

En la preparación de formulados de liberación lenta, es importante maximizar la cantidad de ingrediente activo adsorbido en la superficie del adsorbente, por lo cual la utilización de H β -CD permite alcanzar dicho objetivo tal como queda indicado por los resultados obtenidos.

7.8 Bibliografía

- 1 Mishra, T., Mohapatra, P. y Parida, K.M., Synthesis, characterisation and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 279-285, 2008.
- 2 Gil, A. , Korili, S. A. y Vicente, M. A. Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts, *Catalysis Reviews*, 50, 153-221, 2008.
- 3 Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Talsi, E.P., Panchenko, V.N., Golovin, A.V., Dashinamzhilova, E.Ts. y Tsybulya, S.V., 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, 2009.
- 4 Zhao-Tie, L., Ping, S. y Zhong-Wen, L., Chemically modified chicken feather as sorbent for removing toxic chromium(VI) ions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 6882-6889, 2009.
- 5 Higuchi, T. y Connors, K.A., Phase solubility techniques, *Adv. Anal. Chem. Instrum.*, 4, 117-212, 1965.
- 6 Jozefaciuk, G., Muranyi, A. y Fenyvesi, E., Effect of cyclodextrins on surface and pore properties of soil clay minerals, *Environmental Science and Technology*, 35, 4947-4952, 2001.
- 7 Essington, M. E., *Soil and Water Chemistry, An Integrative Approach*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2004.
- 8 He, L. M., Zelazny , L. W., Martens, D. C., Baligar, V. C. y Ritchey, K. D., Ionic Strength Effects on Sulfate and Phosphate Adsorption on γ -Alumina and Kaolinite: Triple-Layer Model, *Soil Science Society of America Journal*, 61, 784-793, 1995.
- 9 Kooner, Z.S., Jardine, P.M. y Feldman, S., Competitive surface complexation reactions of sulfate and natural organic carbon on soil, *Journal of Environmental Quality* 24, 656-662, 1995.
- 10 Sarbak, Z., Structural and surface properties of anion-activated clay, *Materials Chemistry and Physics*, 39, 91-97, 1994.
- 11 Eggleston, C. M., Hug, S., Stumm, W., Sulzberger, B. y dos Santos Afonso, M., Surface Complexation of Sulfate by Hematite Surfaces: FTIR and STM Observations, *Geochim et Cosmochim Acta*, 62, 585-593, 1998.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

ADSORCIÓN DE BICLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS
Lic. Jose Luis Marco Brown

8. CONCLUSIONES

Los minerales arcillosos empleados en este trabajo de investigación se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía Mössbauer, análisis químico elemental y termogravimétrico, determinación de: composición química superficial mediante el análisis de energía dispersiva de rayos X, dependencia del potencial zeta con el pH, punto isoeléctrico, área superficial, y capacidad de intercambio catiónico. El conocimiento de las características y propiedades electrocinéticas, estructurales, de carga superficial, composición química y capacidad de intercambio iónico de los minerales arcillosos es determinante para la utilización de los mismos en ensayos y estudios de adsorción debido a que sus propiedades juegan un rol importante en los mecanismos de adsorción de especies orgánicas e inorgánicas.

Los minerales arcillosos empleados presentaron estabilidad estructural ante la modificación del pH en el intervalo entre los valores de 3 y 9 por lo que es consistente la utilización de estos minerales en estudios de adsorción de picloram en ese intervalo de pH.

El proceso de pilareado del mineral arcilloso wyo con óxidos de hierro produjo una transformación importante en la estructura superficial del mineral de partida, obteniéndose un aumento en el área superficial y una modificación de los sitios activos superficiales, permitiendo aumentar la capacidad de adsorción de picloram respecto al mineral sin modificar.

La adsorción de picloram sobre los minerales arcillosos estudiados se produce a través de un intercambio aniónico con un grupo saliente oxhidrilo ó agua lo que conduce a un aumento del PCM adsorbido con la disminución del pH. El mecanismo de adsorción puede ser representado por las ecuaciones 1.4 y 1.5.



- La interacción de la molécula de picloram con la superficie de los minerales ocurre a través del nitrógeno piridínico y grupo carboxílico del herbicida y uno ó dos centros metálicos en la superficie del mineral mediante la formación de un complejo de esfera interna.
- El picloram ingresa a la intercapa de las montmorillonitas estudiadas en forma planar a bajas concentraciones del herbicida y en forma perpendicular a la superficie de la intercapa a concentraciones altas.
- La solubilidad del picloram en agua a 25° C aumenta con la presencia de ciclodextrinas debido a la formación de complejos de inclusión entre el herbicida y la ciclodextrina.
- La adsorción de picloram sobre minerales arcillosos pilareados con óxidos de hierro y aluminio aumenta con el contenido de hierro en la estructura del material. Además, en los estudios de adsorción realizados en presencia de H β -CD se obtuvo un mayor recubrimiento respecto a los estudios en ausencia de la ciclodextrina.
- Los ensayos de liberación lenta de picloram sobre suelos determinaron que los formulados preparados a partir de FeAlWy_{0.5}Fe logran aumentar la disponibilidad del herbicida, por lo que podrían ser una pieza clave en el desarrollo de materiales dosificadores de picloram.

CAPÍTULO 9

ANEXOS

ADSORCIÓN DE PICLORAM
SOBRE MINERALES ARCILLOSOS

Lic. Jose Luis Marco Brown

9 ANEXOS

9.1 Método de Rietveld

El método de Rietveld (1,2) consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como los experimentales, que dependen de las condiciones de trabajo, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan, entre otros. El programa utilizado en este trabajo fue Fullprof (2).

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (9.1)$$

donde $w_i=1/y_i$, y_i es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los $|F_k|^2$, donde F_k son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo.

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad (9.2)$$

donde: s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector así como el arreglo óptico

dispuesto en el equipo, K representa el conjunto de índices de Millar: $h k l$, para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, φ es una función perfil para la reflexión, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación de ellas (pseudo – Voigt), entre otras, además contendrá el factor de asimetría. $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$, O_K es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción, y_{bi} es el valor del fondo para el i -ésimo punto. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano-Parrish de muestra gruesa, A es constante para todo el patrón y es usualmente incluido en el factor de escala, F_K es el factor de estructura para la K -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-B_j \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right] \quad (9.3)$$

donde: h, k, l son los índices para la K -ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También permite el refinamiento de varias fases de forma simultánea.

Puesto que la función S_y depende principalmente de parámetros estructurales e instrumentales (representados por el vector $\mathbf{P} = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$), una rutina de minimización es aplicada para calcular el mejor conjunto de parámetros (el vector $\mathbf{P}' = \{p'_1, p'_2, \dots, p'_n\}$) que harán la cantidad S tan pequeña como sea

posible. Esto significa que el método de Rietveld no es más que un proceso de minimización, así el método de Rietveld refina el vector \mathbf{P} al vector \mathbf{P}' , pero no agrega información de la que no fue originalmente ingresada.

9.2 Determinación del Punto isoelectrico (IEP_{pH}) de una arcilla

El punto isoelectrico (IEP_{pH}) se determinó mediante la medida del potencial de difusión. El equipo utilizado para medir el potencial de difusión de la muestra (ver Figura 9.1) se representa en el esquema que se muestra en la Figura 9.2, en la misma figura puede observarse los potenciales involucrados en la celda. Este equipo consta de dos celdas conectadas a través de un cilindro, en el cual se coloca la muestra sólida cuyo pH se ajusta, previamente, al valor deseado, mediante agregado, según corresponda, de ácido ó álcali (HCl ó KOH). Luego se realiza la medición de la diferencia de potencial que se establece entre las dos celdas, para cada una de las muestras. Finalmente se grafica el número de transporte t^+ , que se calcula a partir del potencial medido, respecto al pH de la muestra. El IEP_{pH} corresponde entonces al pH cuando $t^+=0,5$.

La medida de potencial a cada lado de la celda se realiza mediante el uso de electrodos de calomel. Estos electrodos conectados a un potenciómetro miden la diferencia de potencial que se produce entre las celdas, ya sea a partir de la resistencia a la difusión de cargas causada, por el sólido, entre las soluciones de diferente concentración o por la simple difusión de los iones de una solución a otra.



Figura 9.1.- Foto del equipo empleado para la medición del potencial de difusión en sólidos.

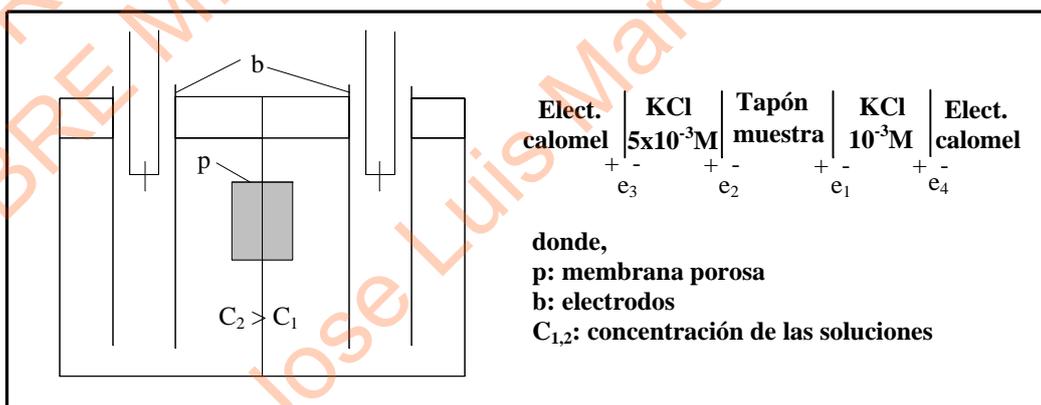


Figura 9.2.- Izquierda: Esquema simplificado de una celda de medición del potencial de difusión en sólidos coloidales. Derecha: comparación del sistema donde se muestran los distintos potenciales involucrados.

La diferencia de potencial (E_0) que se establece por diferencia de concentración entre dos soluciones puede determinarse a partir de la ecuación de Nernst. Como consecuencia del diferencial generado por el gradiente de concentración, se produce un flujo de iones de una solución a otra. La cantidad de iones que se desplazan se expresa en función del número de transporte de cargas.

Como los electrodos de calomel que se utilizan no tienen simetría perfecta, se debe considerar el potencial de asimetría entre ellos (midiéndolo en una solución de concentración 3M, de KCl).

Los electrodos de medida se colocan en contacto con las soluciones y se establece una diferencia de potencial mayor, en valor absoluto, que el potencial E_0 . Si a éste se le resta el potencial de asimetría se obtiene el valor del potencial de difusión de la muestra.

Si se realiza un análisis a partir de los potenciales parciales en cada interfase, se obtiene el potencial total:

$$E = e_3 + e_2 + e_1 + e_4 \quad (\text{ec. 9.4})$$

donde: $e_3 = e_4 =$ potenciales de unión líquida

Por lo tanto:

$$E = e_2 + e_1 \quad (\text{ec. 9.5})$$

Cuando la concentración de cualquier electrolito presente como film fino (coloide o membrana porosa) entre dos soluciones de KCl es mayor que la de las soluciones de KCl solas, el número de transferencia de los iones en el film puede ser obtenidos mediante las ecuaciones:

$$t^+ + t^- = 1 \quad (\text{ec. 9.6})$$

Reemplazando en la ecuación de Nernst

$$E = \frac{RT}{F} (2t^+ - 1) \left(\ln \frac{C_{\text{KCl}(2)}}{C_{\text{KCl}(1)}} \right) \quad (\text{ec. 9.7})$$

$$\frac{E}{E_{\text{máx}}} = 2t^+ - 1 \quad (\text{ec. 9.8})$$

Entonces se obtiene el número de transporte como:

$$-t_{H^+} = 0,5 + 0,5 E / E_{\text{máx.}} \quad -t_{H^+} = 0,5 + 0,5 \frac{E}{E_{\text{máx}}} \quad (\text{ec. 9.9})$$

Los valores obtenidos de potencial de difusión para cada pH de la muestra se calculan como número de transporte de los cationes mediante la siguiente ecuación:

$$t^+ = 0,5 + 0,0124 \cdot E_0 \quad (\text{ec. 9.10})$$

donde E_0 es el potencial de difusión determinado para cada pH de muestra dividido por el potencial que generan las dos concentraciones de KCl.

Para la obtención del IEP_{pH} , se calculó, con el uso de la ecuación 10, el valor de número de transporte correspondiente, y finalmente se graficó el número de transporte t^+ , que se calculó a partir del potencial medido, respecto al pH de la muestra. El IEP_{pH} corresponde entonces al pH cuando $t^+ = 0,5$.

9.3 Índice de Hinckley

Hinckley (3) propuso una relación empírica para estimar, en un sentido relativo, el grado de desorden presente en una caolinita dada. El numerador de dicha relación es la suma de las intensidades de los picos $1\bar{1}0$ (B) y $11\bar{1}$ (C) medidas sobre la línea que une el ruido de fondo entre los picos 020 y $1\bar{1}0$ y el ruido de fondo justo después del pico $11\bar{1}$; el denominador es la intensidad del pico $1\bar{1}0$ (A) medida sobre el ruido de fondo general. Al empeorar la perfección cristalina la resolución de los picos $1\bar{1}0$ y $11\bar{1}$ disminuye, principalmente por los desplazamientos al azar de las láminas según $\pm nb/3$. La menor resolución del pico $1\bar{1}0$ a su vez provoca que el fondo entre los picos 020 y $1\bar{1}0$ sea más alto, esto conlleva a una disminución de la altura de los picos $1\bar{1}0$ y $11\bar{1}$ sobre la línea que une el ruido de fondo entre los picos 020 y $1\bar{1}0$ y el ruido de fondo general. Así se obtiene un número adimensional, que normalmente varía entre »0.2 y »1.5; cuanto mayor es su valor mayor es la "cristalinidad". Esta es la relación más comúnmente utilizada y se la conoce como "índice de cristalinidad" o "índice de Hinckley"

9.4 Índice de Lietard

Lietard (4) propuso dos índices de cristalinidad diferentes: R1 y R2. El primero se define sobre los picos $\bar{1}30$, $13\bar{1}$, $\bar{1}3\bar{1}$ y el segundo sobre $\bar{1}3\bar{1}$ y 131 . Para el autor estos índices presentan la ventaja sobre el de Hinckley de no verse afectados por la interferencia del cuarzo, muy común en este tipo de materiales y que presenta un pico muy intenso en la zona en que se definen ambos índices. Por otro lado, al tratarse de picos con $k=3n$, $n \in \mathbb{N}$, no son sensibles al efecto de traslaciones del tipo $\pm nb/3$ o rotaciones de $\pm 2\pi/3$. Esta segunda característica hace que no sean útiles si se desea estudiar la cristalinidad total y no sólo la debida a defectos al azar.

9.5 Índice de Stoch

Stoch (5) presentó como índice de cristalinidad la relación entre la altura de los picos 020 y $1\bar{1}0$ medida sobre el fondo. Los valores se encuentran entre >1 para caolinitas desordenadas a $<0,7$ en las ordenadas.

9.6 Bibliografía

- 1 Rietveld, H. M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. J. Appl. Crystal., 2, 65, 1969.
- 2 Rodríguez-Caravajal, J., Fullprof, a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstracts XV of Congress of the IUCr, Toulouse, France, pp. 127, 1990.
- 3 Hinckley, D.N., Variability in "cristallinity" values among the kaolin deposits of coastal plain of Georgia and South Carolina, Clays Clay miner, 11: 229-235, 1963.
- 4 Lietard, P. Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques et morphologiques des kaolins. Tesis doctoral. Ecole National Supérieur de Géologie Appliquée et Prospection Minière (Nancy, Francia). 1977.
- 5 Stoch, L., Mineraly llaste (clay minnerals). War Geological Publishers, pp.: 186-193, 1974.