

**Adsorción de Tiabendazol en montmorillonita y ODTMA-
montmorillonita: efecto del Cu²⁺.**

**Thiabendazole adsorption in montmorillonite and ODTMA-
montmorillonite: Cu²⁺ effect.**

M. Gamba^a, F. Yarza^a, M. I. Cunci^b y R.M. Torres Sánchez^a

^aCentro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CCT-La Plata, Argentina.
martina.gamba@cetmic.unlp.edu.ar

^bServicio Geológico Minero Argentino, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El Tiabendazol (TBZ) es un fungicida post-cosecha de amplia aplicación en Argentina, con capacidad de coordinarse a través de sus átomos de nitrógeno a iones metálicos como el Cu²⁺. En estudios previos se observó un aumento de adsorción de TBZ en montmorillonita (Mt) y organo-montmorillonita (OMt, sintetizadas por intercambio catiónico con octadeciltrimetilamonio, ODTMA) intercambiadas con Cu²⁺ (MtCu y OMtCu, respectivamente) asignada a la formación de complejos estables del Cu²⁺ con el TBZ. Continuando este estudio, en el presente trabajo se evalúan los mecanismos de adsorción del TBZ y los adsorbentes a través de isothermas de adsorción en distintas relaciones adsorbente/solución y análisis de FTIR y pérdidas de masa (TG) de los productos de adsorción.

El ajustaron los datos experimentales con el modelo General Langmuir-Freundlich el cual indicó un aumento de q_{max} en todas las muestras, con la disminución de la relación sólido/solución, evidenciando mayores q_{max} y Ks las muestras con Cu. En la muestra MtCu, de mayor contenido en TBZ, la adsorción del fungicida produjo corrimientos de las bandas asignadas a los estiramientos C=N del anillo tiazol e imidazol, estiramiento C=C y deformación C-H de la estructura aromática (1578, 1481, 1407 y 1306 cm⁻¹, respectivamente) indicando la existencia de interacciones entre los átomos de N del TBZ y el Cu.

La pérdida de masa de 3,4 y 2,2 % para las muestras MtCu-TBZ y Mt-TBZ respectivamente, correspondiente a la descomposición de los compuestos orgánicos, fue coherente con las isothermas. El análisis de los datos de ATD-TG para las muestras OMt y OMtCu, se vio dificultado por el solapamiento de la temperatura de descomposición del surfactante con la del fungicida.

Palabras clave: cobre, montmorillonita, tiabendazol.

Introducción

El tiabendazol es un compuesto derivado del bencimidazol, utilizado principalmente en la agricultura para controlar el moho, el tizón y otras enfermedades causadas por hongos en frutas y verduras.¹ Su gran uso en los tratamientos postcosecha de frutas provoca la contaminación de aguas superficiales² y conduce a la necesidad de su remoción de dichos efluentes.

La adsorción es un proceso ampliamente aplicado en la eliminación de contaminantes de efluentes acuosos. En particular, la capacidad de adsorción de montmorillonitas (Mt) de diferentes contaminantes ha sido vastamente reportada.³⁻⁵ Para mejorar la compatibilidad de las Mt con matrices menos polares, se ha

propuesto la utilización de organo-Mt (OMt), producidas por intercambio catiónico con cationes orgánicos, generalmente de aminas cuaternarias. Este intercambio modifica tanto las propiedades químicas como estructurales de las Mt.⁶

El tiabendazol se adsorbe en Mt en su forma protonada e interactúa con sus superficies externa e interna electrostáticamente.⁷ Además este fungicida forma complejos estables con metales de transición, coordinándose a través de los átomos de nitrógeno presentes en los anillos imidazol y tiazol.⁸

El Cu está presente en aguas de escorrentías de operaciones mineras y de efluentes industriales y aunque en bajas concentraciones es esencial para la vida, a concentraciones altas puede ser perjudicial para la salud. Su adsorción en Mt, reemplazando a los iones metálicos de la intercapa o moviéndose hacia las cavidades hexagonales de la lámina tetraédrica,⁹ genera un material con una reactividad diferente, con sitios de adsorción de distinta energía respecto del material original y plantea la posibilidad de utilizar un mismo adsorbente en el tratamiento de efluentes de origen tanto mineros/industriales, como agrícolas.

En este trabajo, el objetivo es estudiar la adsorción del compuesto TBZ en Mt y una Omt, ambas intercambiadas con Cu^{2+} , caracterizando los productos obtenidos por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y análisis térmico.

Materiales y métodos

Se usó una Mt proveniente de Río Negro, proporcionada por Castiglioni Pes y Cia. Presenta punto isoeléctrico (IEP)=2,7, área de superficie específica (SSA)=34,0 m^2/g , área total de superficie específica (TSSA)=621 m^2/g , capacidad de intercambio catiónico (CIC)=0,825 mmol/g de arcilla, conteniendo Na-montmorillonita (> 99%), con cuarzo y feldespato como fases menores.⁴

El TBZ [2- (tiazol-4-il) bencimidazol] con peso molecular = 201,3 g/mol, pKa 2,5, 4,7 y 12,0 y solubilidad en agua = 0,16 g/L a pH 4 y 0,03 g/L a pH 7-10 (20 °C)¹⁰ fue de grado analítico, provisto por Sigma-Aldrich y utilizado sin purificación adicional

Las sales: Bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA) y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ fueron provistas por Fluka y Sigma-Aldrich, respectivamente y utilizadas sin previo tratamiento.

La Omt, se obtuvo por intercambio catiónico de Mt con ODTMA al 55% de la CIC, se nombró Omt55 y se caracterizó en trabajos anteriores.⁴

Las muestras intercambiadas con Cu, se obtuvieron mezclando una suspensión de 10g de arcilla en 500 mL de agua, con Cu^{2+} en una cantidad de 1,5 veces la CIC de la arcilla, durante 12 hs a 25 °C. Los productos se lavaron con agua destilada, se secaron a 80 °C y se molieron manualmente en un mortero de ágata. El contenido de cobre en las muestras (determinado por absorción atómica) fue de 0,371 y 0,127 mmol g^{-1} para MtCu y Omt55Cu, respectivamente.

Las isothermas de adsorción de TBZ se realizaron empleando una solución acuosa de 25 mg/L. Los experimentos se realizaron en batch, con un tiempo de contacto de 2 h, a 20 °C. Se utilizaron dos relaciones sólido/solución: 0,5 y 1 mg/mL, y un intervalo de concentraciones TBZ de 0,5 a 25 mg/L. Después del tiempo de equilibrio, las suspensiones se centrifugaron a 14.000 rpm durante 15 min. Las fases sólidas correspondientes a la concentración más alta de TBZ (25 mg/L) se lavaron con agua destilada, se secaron al aire, y se almacenaron para su posterior análisis. Las muestras con TBZ adsorbido se denominaron colocando TBZ luego del nombre del adsorbente, por ejemplo Mt-TBZ. La concentración de TBZ en los sobrenadantes se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplada con

detección UV-Visible ($\lambda = 298$ nm) y fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm y $\lambda_{\text{em}} = 350$) usando una columna Shimadzu HPLC C18 (4,6 mm \times 250 mm, 4,6 mm). El intervalo lineal de concentraciones de TBZ presentó un $R^2 = 0,999$ para los dos sistemas de detección. La fase móvil fue una mezcla 70/30 metanol/agua a un flujo de 0,9 mL/min. El volumen inyectado fue de 10 μ L. La cantidad adsorbida de TBZ, q_e , (mg de TBZ/ g de adsorbente) se determinó como la diferencia entre la concentración inicial TBZ (C_i) y la del equilibrio (C_e).

Se utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich y General Langmuir-Freundlich (GLF) para ajustar los datos experimentales. La ecuación GLF tiene la forma:

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} (K_S C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (C_e K_S)^{\frac{1}{n}}}$$

donde $1/n$ refleja la no-linealidad de la curva, K_S la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente y q_{max} la máxima capacidad de adsorción.¹¹

Los espectros Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) fueron realizados en un Espectrómetro Nicolet 6700 de Thermo Scientific. Se utilizó la técnica de pastilla KBr (2,5 mg de muestra y 500 mg de KBr). Los espectros se obtuvieron por co-adición de 256 exploraciones a una resolución de 4 cm^{-1} .

Los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos se realizaron en un equipo Rigaku 8121, utilizando crisoles y referencia de alúmina. Se analizaron muestras de 20 mg, en un rango de temperatura desde 20 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, con una rampa de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta los 200 $^{\circ}\text{C}$ y luego de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta los 1000 $^{\circ}\text{C}$, en todos los casos la atmósfera fue de aire.

Resultados y discusión

En trabajos previos, se caracterizaron a través de difracción de rayos X (DRX) y medidas de potencial zeta, los adsorbentes (Mt, MtCu, OMT55 y OMT55Cu) y sus productos de adsorción de TBZ. En el caso de Mt, estos estudios permitieron concluir que el Cu y el TBZ se unen en la superficie externa e interlaminar de la muestra. El TBZ, se incorpora en la zona interlaminar de MtCu, pero la similitud del signo y valor de las cargas eléctricas superficiales antes y después de la adsorción del fungicida sugirieron que: (i) el TBZ no se une en la superficie externa de esta muestra; ó (ii) la interacción entre ellos no es electrostática. En el caso de la muestra OMT55, la adsorción de Cu provocó cambios en el pico d001, indicando que el catión también se encuentra en los "huecos" generados por el surfactante. Además, se vio un aumento de cargas externas negativas, que se asignó a la co-adsorción del contraión SO_4^{2-} en la superficie externa. La posterior adsorción de TBZ no modificó la curva de potencial zeta vs pH, lo que indicaría coincidencia con los comportamientos referidos previamente.

El bajo grado de ajuste ($R^2 < 0,8$) de los datos experimentales con los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir, llevó a realizar su ajuste al modelo General Langmuir-Freundlich (GLF) dando un $R^2 > 0,92$ para todos los adsorbentes. Los parámetros (R^2 , q_{max} , K_S y $1/n$) obtenidos para las muestras empleando las distintas relaciones adsorbente/solución se resumen en las Tablas 1 y 2.

Los valores de q_{max} indican mejor adsorción de TBZ cuando se incorpora Cu en la estructura de las muestras, sugiriendo que éste interviene en la adsorción del fungicida. Además, para todas las muestras se observa un aumento de q_{max} con la

disminución de la relación sólido/solución. Este aumento es de 3,1 y 7,8 veces para Mt y MtCu, respectivamente, mientras que es de 1,4 y 1,2 veces para OMt55 y OMt55Cu, respectivamente. Esto podría indicar que los sitios de adsorción en las OMt se saturan a cantidades más bajas de sólido, respecto de las muestras Mt.

Tabla 1. Parámetros de GLF. Condiciones: adsorbente/solución= 0,5 mg/mL.

Muestra	R^2	q_{max} (mg/g)	K_s (L/mg)	$1/n$
Mt	0,967	44,0 ± 7,7	1,7 ± 1,0	0,8 ± 0,2
MtCu	0,997	152,1 ± 80,7	2,1 ± 1,0	1,8 ± 0,3
OMt55	0,928	20,5 ± 5,6	0,6 ± 0,7	0,7 ± 0,3
OMt55Cu	0,952	32,7 ± 2,8	12,5 ± 6,3	0,7 ± 0,2

Tabla 2. Parámetros de GLF. Condiciones: adsorbente/solución= 1 mg/mL.

Muestra	R^2	q_{max} (mg/g)	K_s (L/mg)	$1/n$
Mt	0,920	14,1 ± 2,4	1,7 ± 0,8	1,2 ± 0,7
MtCu	0,983	19,6 ± 4,3	7,1 ± 3,1	1,4 ± 0,3
OMt55	0,989	14,3 ± 1,9	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1
OMt55Cu	0,970	26,9 ± 1,8	13,3 ± 2,3	1,7 ± 0,4

Si el ODTMA estuviera vinculado en la adsorción del fungicida, se esperaría una mejoría en la adsorción (valores de q_{max} más elevados, Tablas 1 y 2) en la muestra OMt55 respecto a Mt. Esto no ocurre para ninguna de las dos condiciones experimentales. Más aún, la afinidad adsorbente/adsorbato, (K_s) es mayor para Mt que para OMt55, lo cual podría asignarse a la interacción del fungicida con la superficie siloxánica de la arcilla y a que las cadenas alifáticas de ODTMA disminuyen la superficie de la arcilla habilitada para la adsorción del TBZ, en coincidencia con lo descrito para el fungicida imazalil.⁴

Por lo tanto, es posible que el aumento de q_{max} obtenido para Mt y MtCu respecto de OMt55 y OMt55Cu al bajar la relación sólido/solución, se deba a que al disminuir la cantidad de sólido a la mitad, la superficie accesible para el TBZ es mucho menor en las muestras OMt55 y OMt55Cu que en las muestras Mt y MtCu, ya que las últimas presentan un menor valor de Dapp respecto a las primeras (700 contra 2000 nm) y consecuentemente una superficie específica más grande. En particular en la muestra OMt55Cu, la presencia del ion SO_4^{2-} podría dificultar formación de un enlace de coordinación entre el fungicida y el metal en la superficie externa. El valor de K_s de la muestra OMt55Cu, un orden de magnitud mayor que el del resto de los adsorbentes, podría asignarse a la formación de un entorno hidrofóbico más favorable para la formación de un enlace de coordinación entre el TBZ y el metal.

El tipo de isoterma según la clasificación de Giles et. al. 1974,¹² es indicado por el parámetro $1/n$, correspondiendo a isotermas tipo L ó H, cuando $1/n < 1$, isotermas tipo C (lineales) cuando $1/n = 1$ e isotermas tipo S cuando $1/n > 1$. La muestra Mt, presenta isotermas tipo L en las dos condiciones de trabajo.² La incorporación de Cu en la Mt modifica su isoterma al tipo S, donde la presencia de fuerzas de atracción adsorbato-adsorbato generan un efecto cooperativo,¹³ y por lo tanto, un aumento en la afinidad adsorbente-adsorbato con el aumento de C_e . En el presente sistema de

estudio, probablemente el desarrollo de interacciones π - π entre las moléculas de TBZ en la superficie del adsorbente, sean las responsables de la forma S de las isothermas.¹¹ La muestra OMT55 presenta isothermas tipo L en las dos condiciones experimentales, mientras que para OMT55Cu, el tipo de isoterma depende de la relación sólido/solución, siendo tipo L cuando dicha relación es 0,5 y es tipo C ó S cuando ésta es 1 mg/mL.

Las curvas de ATD-Tg, se analizaron en distintos rangos de temperatura.

Mt mostró en el rango entre 35-200 °C dos picos endotérmicos correspondientes a la desorción de agua fisisorbida (76,7 °C) y del agua unida a los cationes interlaminares (112,4 °C). El intercambio de los cationes Na⁺ con el Cu²⁺, generó el corrimiento a mayores temperaturas del segundo pico (de 112 a 139 °C) debido a distintas esferas de hidratación de los metales. La adsorción de TBZ en Mt y MtCu, originó el corrimiento del pico a 70 °C hacia menores temperaturas (69,7 y 57,1 °C, respectivamente), y disminuyó el contenido de agua total (de 10,7 a 9,2 % en Mt y de 11,7 a 10,6 % en MtCu).

La muestra OMT55 presentó un porcentaje de pérdida de agua menor (3,6 %), que la Mt, por el carácter hidrofóbico de las cadenas ODTMA y no mostró cambios importantes al incorporarse el Cu y/o el TBZ.

En el rango de temperaturas entre 200-500 °C (combustión del contenido orgánico) se observó que al adsorber TBZ en Mt aparece un pico exotérmico en el ATD centrado a 328 °C, mayor al punto de fusión de TBZ (304 °C,¹⁵ lo cual confirma su interacción con la arcilla) y un incremento en el porcentaje de pérdida de masa de 0,9 a 2,2 %. En el caso de OMTCu-TBZ, el porcentaje de pérdida de masa en esta región fue de 3,4%. Esta diferencia se correlaciona con los valores de adsorción de TBZ en ambas muestras. La muestra OMT55 presentó un pico exotérmico a 308 °C asignado a la combustión del ODTMA⁴ con un porcentaje de pérdida de masa de 7,8 %. La incorporación de Cu y/o TBZ no modifica la temperatura de este pico, aumentando el porcentaje de pérdida de masa a 8,1 y 8,2 % para la OMT55-TBZ, y OMT55Cu-TBZ, respectivamente, mientras que bajó a 7,2 % para la muestra OMT55Cu.

En el rango de temperaturas entre 500-800 °C (deshidroxilación y oxidación de restos carbónicos) Mt muestra una pérdida de masa de 3,2 %, con un pico endotérmico en ATD centrado en 654 °C. La posterior adsorción de TBZ, incrementa la pérdida de masa a 4,2 %, la MtCu no lo modifica y en la MtCuTBZ este valor es de 5,3 %, coincidiendo con el aumento de adsorción observado para la muestra MtCu respecto Mt. En el caso de OMT55, la presencia de ODTMA se manifiesta también en el corrimiento del pico de deshidroxilación a 594 °C y la aparición de un segundo pico a 748 °C. El porcentaje de pérdida de masa de 9,9 % para OMT55 aumenta a 10,7 % para OMT55-TBZ. La incorporación de Cu y/o TBZ, provoca un corrimiento del pico de deshidroxilación a 601,0 °C y del segundo a 734,2 °C y un incremento de la pérdida de masa a 11,4 y 12,8 % para OMT55Cu y OMT55Cu-TBZ, respectivamente.

El espectro FTIR de MtCu fue modificado tras la adsorción de TBZ, generando corrimientos de las bandas del espectro del TBZ puro a 1578, 1481, 1407 y 1306 cm⁻¹, asignadas a los estiramientos C=N del anillo tiazol e imidazol, estiramiento C=C y deformación C-H de la estructura aromática, respectivamente.^{14,15} Esto podría indicar una interacción entre los átomos de N de los anillos y el Cu.

Conclusiones

Las isotermas de adsorción realizadas a distintas condiciones experimentales, evidenciaron la importancia de la formación del complejo Cu-TBZ en la adsorción del fungicida, lo cual se corresponde con los análisis por espectroscopía infrarroja, que indicaron la interacción entre los átomos de N de los anillos y el Cu. Mientras que los análisis térmicos, en particular la pérdida de masa en el rango de temperatura 200-500 °C para las muestras Mt y OMtCu se correlacionaron con los valores de adsorción de TBZ.

Referencias

- 1-Amin M., Malik A.U., Khan A.S., Javed N. Potential of fungicides and plant activator for postharvest disease management in mangoes. *Int. J. Agric. Biol.* 13 (2011) 671-676.
- 2-Roca Jalil M.E., Vieira R.S., Azevedo D. et al. Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Appl. Clay Sci.* 71 (2013) 55-63.
- 3-Zhu R., Chen Q., Liu H. et al. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. *App. Clay Sci.* 88-89 (2014) 33-38.
- 4-Gamba M., Flores F.M., Madejová J., Torres Sánchez R.M. Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1529-1538.
- 5-Hocine O., Boufatit M., Khouider A. Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants. *Desalination.* 167 (2004) 141-145.
- 6-de Paiva L.B., Morales A.R., Valenzuela Díaz F.R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *App. Clay Sci.* 42 (2008) 8-24.
- 7-Lombardi B., Baschini M., Torres Sánchez R.M. Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *App. Clay Sci.* 24 (2003) 43-50.
- 8-Grevy J.M., Tellez F., Bernés S. et al. Coordination compounds of thiabendazole with main group and transition metal ions. *Inorg. Chim. Acta.* 339 (2002) 532-542.
- 9-He H.P., Guo J.G., Xie X.D., Peng J.L. Location and migration of cations in Cu²⁺-adsorbed montmorillonite. *Environ. Inter.* 26 (2001) 347-352.
- 10-Tway P.C., Love L.J. Effects of excited-state prototropic equilibria on the fluorescence energies of benzimidazole and thiabendazole homologues. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5227-5230.
- 11-Vasudevan D., Arey T.A., Dickstein D.R., et al. Nonlinearity of cationic aromatic amine sorption to aluminosilicates and soils: Role of intermolecular cation- π interactions. *Environ. Sci. Tec.* 47 (2013) 14119-14127.
- 12-Giles C.H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Theor. J. Colloid Inter. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- 13-Hinz C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma.* 99 (2001) 225-243.
- 14-Oliveira Macêdo R.O., Do Nascimento T.G. Quality control of thiabendazole pre-formulation and tablets by TG and DSC coupled to the photovisual system. *Thermochim. Acta.* 392-393 (2002) 85-92.
- 15-Madejová J., Pálková H., Jankovič L. Near-infrared study of the interaction of pyridine with acid-treated montmorillonite. *Vib. Spec.* 76 (2014) 22-30.