

INTERACCION DE CLORDIMEFORM CON VERMICULITA Y MONTMORILLONITA SATURADAS CON  
CACIONES ALQUILAMONIO

E. MORILLO<sup>\*</sup>, J.L. PEREZ RODRIGUEZ<sup>\*</sup>, M.C. HERMOSIN<sup>\*</sup>, C. MAQUEDA<sup>\*</sup> y A.  
JUSTO<sup>\*\*</sup>

\* Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. C.S.I.C. Aparta-  
de 1052. 41080 Sevilla.

\*\* Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Sevilla

ABSTRACT

The interaction of decylammonium-montmorillonite and decylammonium-vermiculite with chlordimeform in butanolic and aqueous medium has been carried out. The interaction of decylammonium-vermiculite with chlordimeform in aqueous medium produce the pesticide degradation, remaining the alkylammonium cation in the interlayer space, while in butanol medium, it's produce the C-N rupture in the alkylammonium ions, yielding  $\text{NH}_4^+$ -vermiculite. The interaction of decylammonium-montmorillonite occurs through a cation exchange mechanism of alkylammonium ions by the chlordimeform cations, with different exchange rate in water than in butanol. The results show the effect of the mineral type and solvent on the mechanism of interaction between organic cations and alkylammonium-clays.

INTRODUCCION

La adsorción de cationes orgánicos en los espacios interlaminares de los minerales de la arcilla, por un proceso de cambio catiónico, es actualmente bien conocido (Mortland, 1970; Then, 1974). Los plaguicidas catiónicos pueden también ser adsorbidos en los espacios interlaminares de minerales de la

arcilla, mediante un proceso de cambio catiónico con los iones inorgánicos inicialmente saturados de dichos minerales (Weber et al., 1965; Hayes et al., 1978; Pérez Rodríguez y Hermosín, 1979; Hermosín y Pérez Rodríguez, 1981; Morillo et al., 1983). Sin embargo, la interacción de plaguicidas con minerales de la arcilla, saturados previamente con cationes orgánicos, y la influencia que puede tener el empleo de distintos disolventes sobre dicha interacción ha sido poco estudiado.

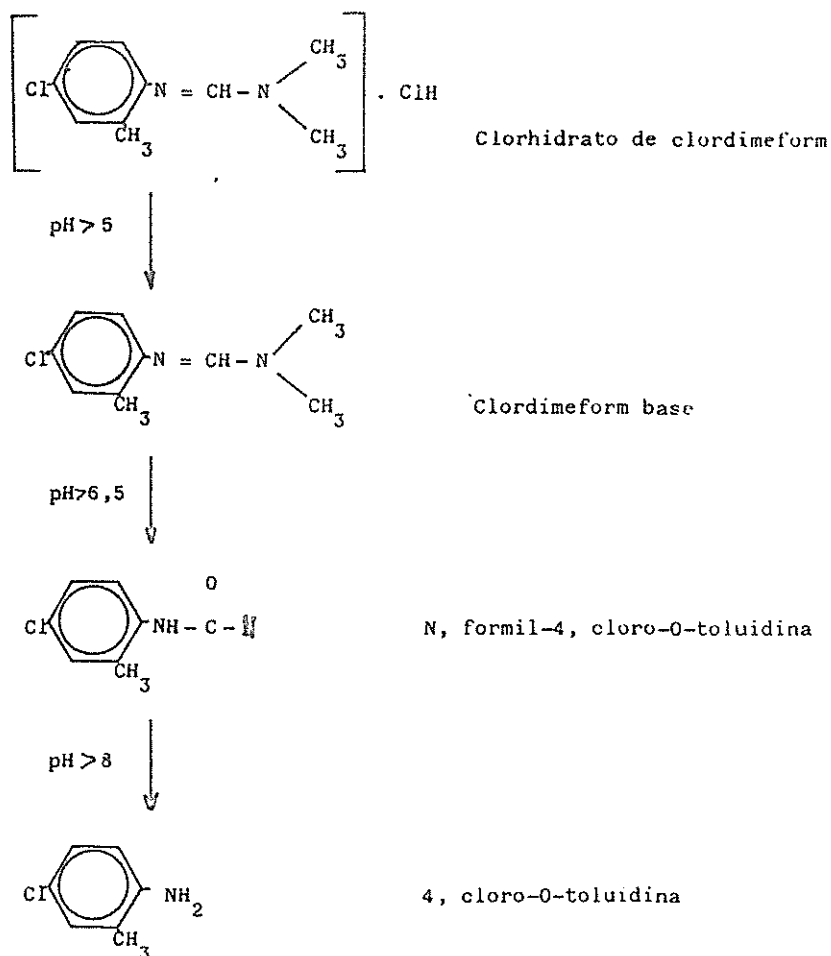
En este trabajo se estudia el comportamiento de los minerales de la arcilla, montmorillonita y vermiculita saturados en el catión decilamonio, cuando se trata con soluciones acuosas y en butanol de plaguicida clordimeform. Con ello, se pretende determinar la influencia de las características del mineral, así como del disolvente utilizado.

## MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

### Materiales

La vermiculita empleada procede de Santa Olalla (Huelva) y fue previamente saturada en sodio. La montmorillonita usada es de Wyoming en forma sódica. Los complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio han sido preparados siguiendo el método propuesto por Lagaly y Weiss (1969).

El plaguicida empleado en el presente trabajo es el clordimefor: clorhidrato de N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilmetano-imidamida. Este plaguicida es soluble en agua al 50 % y se ioniza completamente obteniéndose el catión clordimeform ( $C_9H^{+}$ ) y el anión cloruro. El clordimeform es muy estable en solución acuosa hasta pH=6.5, por encima del cual se hidroliza según las siguientes etapas:



### Métodos experimentales

Los complejos vermiculita-decilamonio y montmorillonita-decilamonio se trataron con soluciones de 25 mg/ml de clordimeform en agua ( $\text{pH} = 4,8$ ), o de clordimeform en butanol. Se calentaron a  $60^{\circ}\text{C}$  y se agitaron frecuentemente. Las soluciones de clordimeform se cambiaban semanalmente.

Periódicamente se retiraba una parte de la arcilla de la mezcla de reacción, se centrifugaba, lavaba y se analizaba por difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojos.

Los diagramas de difracción de rayos X se realizaron sobre agregados orientados. Los espaciados interlaminares se determinaron usando varios órdenes de las reflexiones (001).

Los espectros de infrarrojo de las muestras se realizaron sobre pastillas de KBr. La zona barrida fue de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Tratamiento de los complejos arcilla-alquilamonio con solución acuosa de clordimeform

El tratamiento de la muestra vermiculita-alquilamonio con solución acuosa de clordimeform, durante una semana, da lugar a un complejo, cuyo estudio por difracción de rayos X muestra un incremento del espaciado basal  $d_{001}$  inicial de 21,21 Å (vermiculita-decilamonio) a 27,98 Å. Este incremento de casi 7 Å indica una importante variación del espacio interlaminar, que no puede atribuirse a un proceso de cambio catiónico, entre el clordimeform del medio y los cationes decilamonio del espacio interlaminar, para dar lugar a un complejo vermiculita-clordimeform el cual presentaría un espaciado basal de 14,6 Å (Morillo et al., 1983).

El estudio por espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre las especies presentes en el espacio interlaminar de la vermiculita. El espectro correspondiente al complejo obtenido tras el tratamiento de la muestra saturada con alquilamonio con solución acuosa de clordimeform se muestra en la figura 1b. De su observación se deduce que no aparecen bandas de absorción correspondientes al clordimeform (Fig. 1a), pero sí las pertenecientes a las vibraciones de los iones decilamonio (grupo  $-\text{CH}_3$ , 2950 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo  $-\text{CH}_2$  a 2920, 2850 y 1460  $\text{cm}^{-1}$ ; grupo  $-\text{NH}_3^+$ , 3100, 1625, 1570 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ ). Aparecen nuevas bandas de absorción a 1675, 1523 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  que no corresponden a los cationes clordimeform, sino a las de un producto de su hidrólisis que se produce cuando el pH que se alcanza es superior a 6,5 (Pérez Rodríguez et al., 1984). Las tres bandas anteriores corresponden a las bandas I, II y III de la amida secundaria N,formil-4-cloro-ortotoluidina, descrita en el apartado de materiales.

La amida secundaria se encuentra en el espaciado interlaminar como molécula neutra junto a los cationes decilamonio, lo que da lugar a que el espaciado basal que presenta el complejo final (27,98 Å) sea superior al del complejo vermiculita-decilamonio de partida (21,21 Å).

El estudio por difracción muestra que no existe prácticamente variación

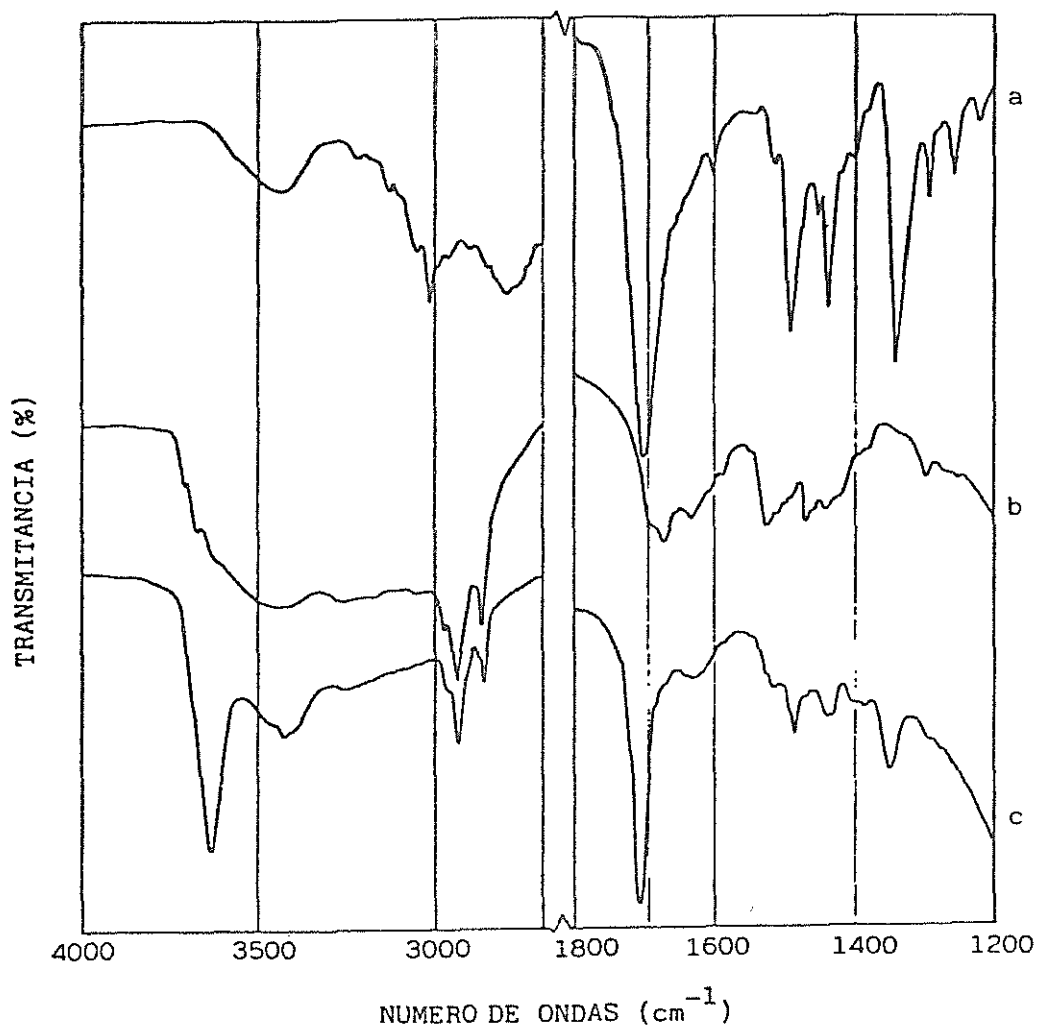


Fig. 1- Espectros de infrarrojos. a) Clordimeform. b) Vermiculita-decilamonio tratado con solución acuosa de clordimeform. c) Montmorillonita-decilamonio tratado con solución acuosa de clordimeform.

del espaciado  $d_{001}$  en los diagramas del complejo montmorillonita-decilamonio tratado y sin tratar con solución acuosa de clordimeform.

En el espectro de infrarrojo del complejo montmorillonita-decilamonio con solución acuosa de clordimeform (Fig. 1c) se aprecia claramente que aparecen las bandas pertenecientes al clordimeform (cuyo espectro se da en la Fig. 1a), el cual se encuentra en el espacio interlamilar. Las bandas del clordimeform que se observan son:  $1710\text{ cm}^{-1}$ , vibración de tensión del enlace C=N;  $1440\text{ cm}^{-1}$ , vibración de deformación del enlace C-H del grupo  $-\text{N}-\text{CH}_3$ ;  $1352\text{ cm}^{-1}$ , vibración de tensión del enlace C-N del nitrógeno de ti

po amónico. Además de las bandas del clordimeform, se observan también las correspondientes a los iones decilamonio, pero en este caso parte de los mismos han debido ser sustituidos, mediante un mecanismo de cambio catiónico, por los iones clordimeform que han entrado al espacio interlaminar, ya que el espaciado basal inicial del complejo montmorillonita-decilamonio ( $13,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ ) no aumenta tras el tratamiento con clordimeform en solución acuosa, lo que se debe a que el tamaño del ión decilamonio y del clordimeform, son bastante similares, por lo cual, la entrada de clordimeform y la salida del alquilamonio no modifica apenas la distancia interlaminar.

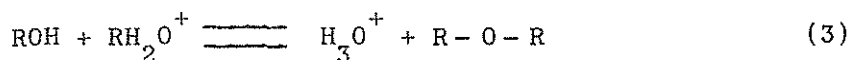
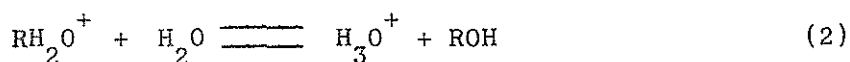
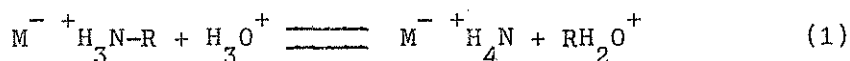
De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos se deduce la formación de dos complejos totalmente distintos, según que el tratamiento con solución acuosa de clordimeform se realice sobre el complejo vermiculita-decilamonio o sobre montmorillonita-decilamonio, lo que indica la influencia de la propia naturaleza de los minerales. En el caso de la montmorillonita los cationes alquilamonio se sitúan paralelos a la lámina del mineral (Lagaly y Weiss, 1969), pero en la vermiculita, que posee una carga laminar más alta que el otro mineral, los cationes decilamonio se sitúan con una cierta inclinación en el espacio interlaminar, de forma que la carga positiva que portan en uno de sus extremos, interaccionan con la carga negativa de la superficie del mineral más fuertemente que en el caso de la montmorillonita. Ha de tenerse en cuenta, además, que la localización de las cargas en la vermiculita es diferente al de la montmorillonita, en el primer mineral mencionado se encuentran en la capa tetraédrica de la lámina, es decir, en contacto directo con las cargas positivas de los cationes decilamonio, lo que produce una mayor atracción que en el caso de la montmorillonita, donde la carga laminar se localiza en gran parte en la capa de octaedros y por tanto más alejada del espacio interlaminar. La interacción más intensa en la vermiculita produce, por tanto, una mayor dificultad al desplazamiento de los cationes interlaminares, permaneciendo en el espacio interlaminar junto con las moléculas neutras de amida secundaria. En la montmorillonita el desplazamiento de los cationes interlaminares está siendo menos impedido, por lo que la entrada de los cationes clordimeform en el espacio interlaminar, desplaza a los cationes decilamonio.

## Tratamiento de los complejos arcilla-alquilamonio con solución de clordimeform en butanol

El diagrama de difracción de rayos X del complejo vermiculita-decilam<sub>10</sub>onio presenta un espaciado basal de 21,21 Å, que disminuye hasta 12,6 Å tras ser tratado con la solución de clordimeform en butanol durante una semana. Este brusco decrecimiento del espaciado basal sugiere que ha ocurrido una alteración importante en las especies ocupantes del espacio interlam<sub>10</sub>inar.

El espectro de infrarrojo correspondiente al complejo vermiculita-deci<sub>10</sub>lamonio tratado con solución de clordimeform en butanol se muestra en la figura 2b. Se observa que no están presentes las bandas correspondientes al clordimeform (Fig. 2a). La absorciones que aparecen a 3250, 3040, 2800 y 1430 cm<sup>-1</sup> se pueden asignar a la presencia del ión amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en el espacio interlam<sub>10</sub>inar. También aparecen bandas a 2900, 2800 y 1470 cm<sup>-1</sup> del enlace C-H de los grupos CH<sub>2</sub> o CH<sub>3</sub>. Estos datos muestran la presencia de compuestos de cadena alifática junto a iones amonio en el espacio interlam<sub>10</sub>inar (Pérez Rodríguez et al., 1984), por lo que el espaciado basal del com<sub>10</sub>plejo final obtenido (12,6 Å) es algo mayor que el que corresponde al com<sub>10</sub>plejo vermiculita-ión amonio (10,5 Å) para la muestra estudiada.

Este comportamiento sugiere una descomposición de los iones decilamo<sub>10</sub>nio, por un proceso similar al descrito por Duran et al. (1972) para la al<sub>10</sub>teración de iones alquilamonio en el espacio interlam<sub>10</sub>inar de minerales de la arcilla en atmósfera inerte:



La causa de la ruptura del enlace C-N en el caso que se estudia se atribuye al alto grado de disociación de las escasas moléculas de agua que pudieran estar presentes en el espacio interlam<sub>10</sub>inar, ya que el disolvente em<sub>10</sub>pleado es butanol. Por esta razón, la movilidad del protón es grande, pro<sub>10</sub>

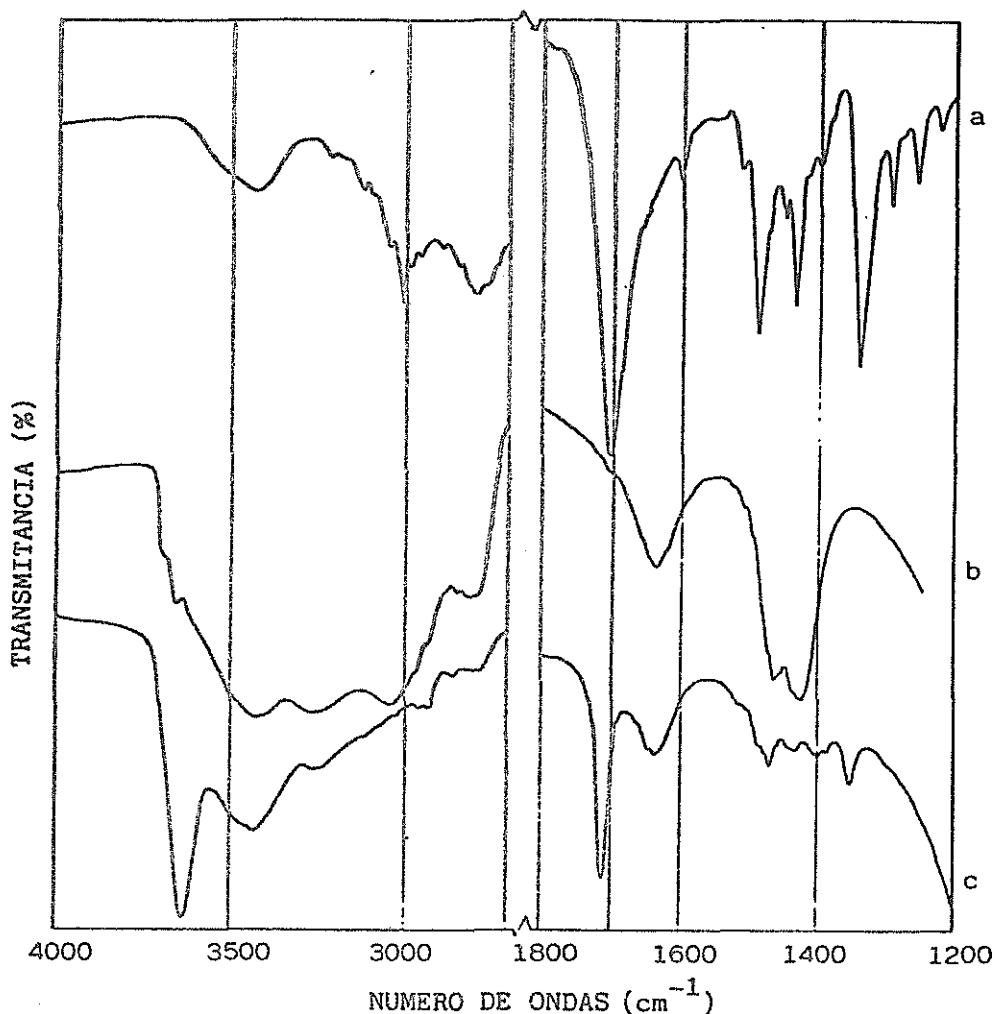


Fig. 2- Espectros de infrarrojos. a) Clordimeform. b) Vermiculita-decilamonio tratada con solución de clordimeform en butanol. c) Montmorillonita-decilamonio tratada con solución de clordimeform en butanol.

duciéndose un alto grado de acidez superficial, lo que daría lugar al proceso anteriormente descrito.

El complejo montmorillonita-decilamonio tratado con solución de clordimeform en butanol presenta resultados experimentales diferentes a los obtenidos en el caso de la vermiculita-decilamonio.

Los diagramas de difracción de rayos X de la muestra vermiculita-decilamonio tratada y sin tratar con solución de clordimeform en butanol presentan difracciones  $d_{001}$  muy similares.

El espectro de infrarrojos de la muestra vermiculita-decilamonio trata



da con solución de clordimeform en butanol (Fig. 2c) presenta las bandas de absorción correspondientes al clordimeform (Fig. 2a), inditando que se ha obtenido el complejo montmorillonita-clordimeform por intercambio catiónico con los iones decilamonio del espacio interlaminar, al igual que ocurría en el caso del tratamiento de montmorillonita-decilamonio con solución acuosa de clordimeform, pero con la diferencia de que al tratar con solución en butanol llega a conseguirse un desplazamiento total de cationes decilamonio.

El comportamiento diferente de la vermiculita-decilamonio o de montmorillonita-decilamonio al tratarlas con solución de clordimeform en butanol se debe a la naturaleza de los minerales. La ruptura del enlace C-N que se produce en el caso de la vermiculita puede estar facilitado, además de por la disociación de moléculas de agua, tal como se indicó anteriormente, por la superficie del silicato, en la cual los grupos  $-NH_3^+$  de los iones decilamonio se encuentran introducidos en los "huecos" hexagonales de la capa tetraédrica, lo que se conoce como efecto llave, y por tanto fuertemente atraídos por ésta, de forma que el enlace del grupo  $-NH_3^+$  con la parte alquílica del ión decilamonio se vería debilitado.

En el complejo montmorillonita-decilamonio, como ya se comentó anteriormente, el catión decilamonio se sitúa en el espacio interlaminar de forma paralela a las láminas del silicato, y, por tanto, no tiene lugar el efecto llave como ocurre en la vermiculita, siendo desplazados los cationes interlaminares con mayor facilidad.

De los datos anteriormente comentados destaca la gran importancia que tiene en este tipo de interacciones el disolvente empleado.

Al tratar el complejo vermiculita-decilamonio con solución acuosa de clordimeform, la hidrólisis que sufre este plaguicida para dar lugar a la amida secundaria, N,formil-4-cloro-O-toluidina, tiene lugar debido a una disminución de la acidez en el espacio interlaminar. Sin embargo, cuando el tratamiento de este mismo complejo vermiculita-decilamonio se realiza con clordimeform en medio butanol, es precisamente la alta acidez presente en el espacio interlaminar la que provoca la ruptura de los iones decilamonio, produciéndose iones amonio.

Cuando se trata del complejo montmorillonita-decilamonio, el tratamiento con clordimeform, en medio acuoso o en medio butanol, da lugar al mismo complejo final montmorillonita-clordimeform, por lo cual en este caso la influencia del disolvente empleado no afecta a los mecanismos de reacción, pero sí actúa sobre la velocidad de desplazamiento de los iones decilamonio del espacio interlaminar, ya que mientras que en el tratamiento con la solución de clordimeform en butanol este desplazamiento se realiza en 5 días, con la solución acuosa del plaguicida los cationes interlaminares se van desplazando muy lentamente, necesitando 45 días de tratamiento, y a partir de los cuales permanece una pequeña cantidad de ellos sin desplazar. La influencia del disolvente, sobre la velocidad de estas reacciones, es lógica si se tiene en cuenta que los iones decilamonio deben desplazarse más fácilmente en medio butano, por la afinidad de dichos cationes orgánicos por disolventes orgánicos, como el butanol, más que por el agua.

#### BIBLIOGRAFIA

- DURAND, D.; PELET, R. y FRIPIAT, J.J. 1972. Alkylammonium decomposition on montmorillonite surfaces in an inert atmosphere. *Clays and Clay Min.* 20, 21-35.
- HAYES, M.H.B.; PICK, M.E. y TOMS, B.A. 1978. The influence of organo-cation structure on the adsorption of mono and bipyridium cations by expanding lattice clay minerals. I and II. *J. Colloid Interface Sci.* 65, 254-275.
- HERMOSIN, M.C. y PEREZ RODRIGUEZ, J.L. 1981. Interaction of chlordimeform with clay minerals. *Clays and Clay Min.* 29, 143-152.
- LAGALY, G. y WEISS, A. 1969. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proc. Int. Clay Conf.*, Tokyo 1969, Vol. I: 234-277.
- MORILLO, E.; PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y HERMOSIN, M.C. 1983. Estudio del complejo interlaminar vermiculita-clordimeform. *Bol. Soc. Esp. Min.* 7, 25-30.
- MORTLAND, M.M. 1970. Clay organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* 22, 75-117.
- PEREZ RODRIGUEZ, J.L. y HERMOSIN, M.C. 1979. Adsorption of chlordimeform by montmorillonite. *Proc. Int. Clay Conf.*, Oxford 1978, 227-234.
- PEREZ RODRIGUEZ, J.L.; MORILLO, E. y HERMOSIN, M.C.: 1984. Interaction of chlordimeform with vermiculite-decylammonium complex in aqueous and butanol medium. *Mineralogical et Petrographica Acta.* (En prensa).

THENG, B.K.G. 1974. Interactions with positively charged organic species. The chemistry of clay organic reactions. Adam Hilger, London: 211-238.

WEBER, J.B.; PERRY, P.W. y UPCHURCH, R.P. 1965. The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2,4-D, and prometon by clays, charcoal, and an anion-exchanged resin. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29, 678-687.