



ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE IMAZALIL EN ORGANOARCILLAS MONTMORILLONITA ARGENTINA.

Autores: Julio C. Arroyo y Graciela N. Avila

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta.

Avenida Bolivia 5150, A4408FVY Salta, Argentina.

INIQUI – CONICET. Salta, Argentina.

julioarroyo@exa.unsa.edu.ar



Universidad Nacional de Salta

RESUMEN

La aplicación de biocidas con efecto antibacteriano o antifúngico post cosecha es la forma más usual de disminuir pérdidas, estos pueden aplicarse directamente al producto vegetal o a los materiales de embalaje (1). Este trabajo propone el estudio de la intercalación de imazalil (IMZ) en montmorillonitas argentinas naturales y modificadas con alquilamonio como medio de transporte para reducir la dosis de fungicida preservando la actividad del mismo (2). Los materiales obtenidos podrán utilizarse para preparar dispersiones acuosas o en ceras utilizadas para el tratamiento de cítricos. La arcilla de partida, montmorillonita natural, fue purificada y homoionizada. Las organoarcillas sintetizadas con hexadeciltrimetilamonio, fueron resuspendidas en una concentración 0,2 % m/v para estudiar los procesos fisicoquímicos de adsorción del fungicida Imazalil determinando el tiempo de equilibrio y las isothermas de adsorción para cada material.

INTRODUCCIÓN METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todos los productos vegetales sin procesar sufren procesos de degradación microbiana por parte de hongos y bacterias. Las frutas frescas en particular, y las hortalizas con alto contenido de humedad y de nutrientes, son los más susceptibles de sufrir este tipo de degradación. Esto provoca grandes pérdidas por descomposición durante su comercialización. Biocidas con efecto antibacteriano o antifúngico post cosecha pueden aplicarse directamente al producto vegetal o a los materiales de embalaje. Por otra parte, el uso de biocidas afecta al medioambiente y a la salud humana por lo que en los últimos años se ha buscado desarrollar materiales con la menor carga posible de biocida preservando un efecto de protección adecuado. Una forma de lograr este objetivo es el desarrollo de materiales de transporte del principio activo. En estos sistemas el agente tóxico se introduce en una matriz adecuada a partir del cual el principio activo se mantiene, permaneciendo en el material, o bien este se libera, generalmente en un ambiente acuoso, lentamente en el tiempo. Las arcillas han resultado ser una matriz inerte, biocompatible que, además, permite la estabilidad y protección de activos con potencial aplicación en diversos campos industriales. Por lo tanto, la inmovilización y protección de los principios activos en arcillas de tipo Bentonita u organobentonitas constituyen desarrollos innovadores ya que reúnen ventajas adicionales respecto a los principios activos libres.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis de organoarcillas

A partir de arcillas bentoníticas suministradas por la empresa Castiglione, Pes y Cía., de calidad alimenticia, se procedió a su purificación y homoionización mediante saturación con NaCl y a la separación de la fracción menor a 2µm. La suspensión de Montmorillonita sódica (Mt-Na) obtenida se puso en contacto con volúmenes de solución acuosa de HDTAM-Br 0,005M suficiente para lograr una carga de surfactante de 25%, 50%, 75%, y 100% de la capacidad de intercambio catiónico (CIC = 83,5 meq/100g) del material, obteniéndose así las organoarcillas OMtX, donde X representa el porcentaje de CIC con el que estuvo en contacto el sólido. Estos materiales obtenidos fueron secados por liofilización y almacenados para el estudio de adsorción frente a soluciones del fungicida Imazalil (IMZ).

Estudios de adsorción. Cinéticas e isothermas

Los materiales obtenidos fueron resuspendidos en una concentración 0,2% m/v para estudiar los procesos de adsorción del fungicida. Para la determinación del tiempo de equilibrio se prepararon suspensiones de cada material en sistemas batch utilizando una concentración inicial de IMZ de 350 ppm. Las suspensiones se colocaron en agitación, en baño termostático a 25°C y fueron retiradas a diferentes tiempos de contacto. Luego se centrifugaron, filtraron y la concentración del fungicida en el sobrenadante fue determinada mediante HPLC. Las isothermas de adsorción de IMZ se obtuvieron suspendiendo cada material y poniendo en contacto, en sistemas batch, con concentraciones crecientes del fungicida, desde una concentración inicial de 20 ppm hasta una concentración final de 1000 ppm, con agitación constante y un tiempo de contacto de 24hs. Las suspensiones luego fueron centrifugadas, filtradas y la concentración del sobrenadante fue determinada mediante HPLC.

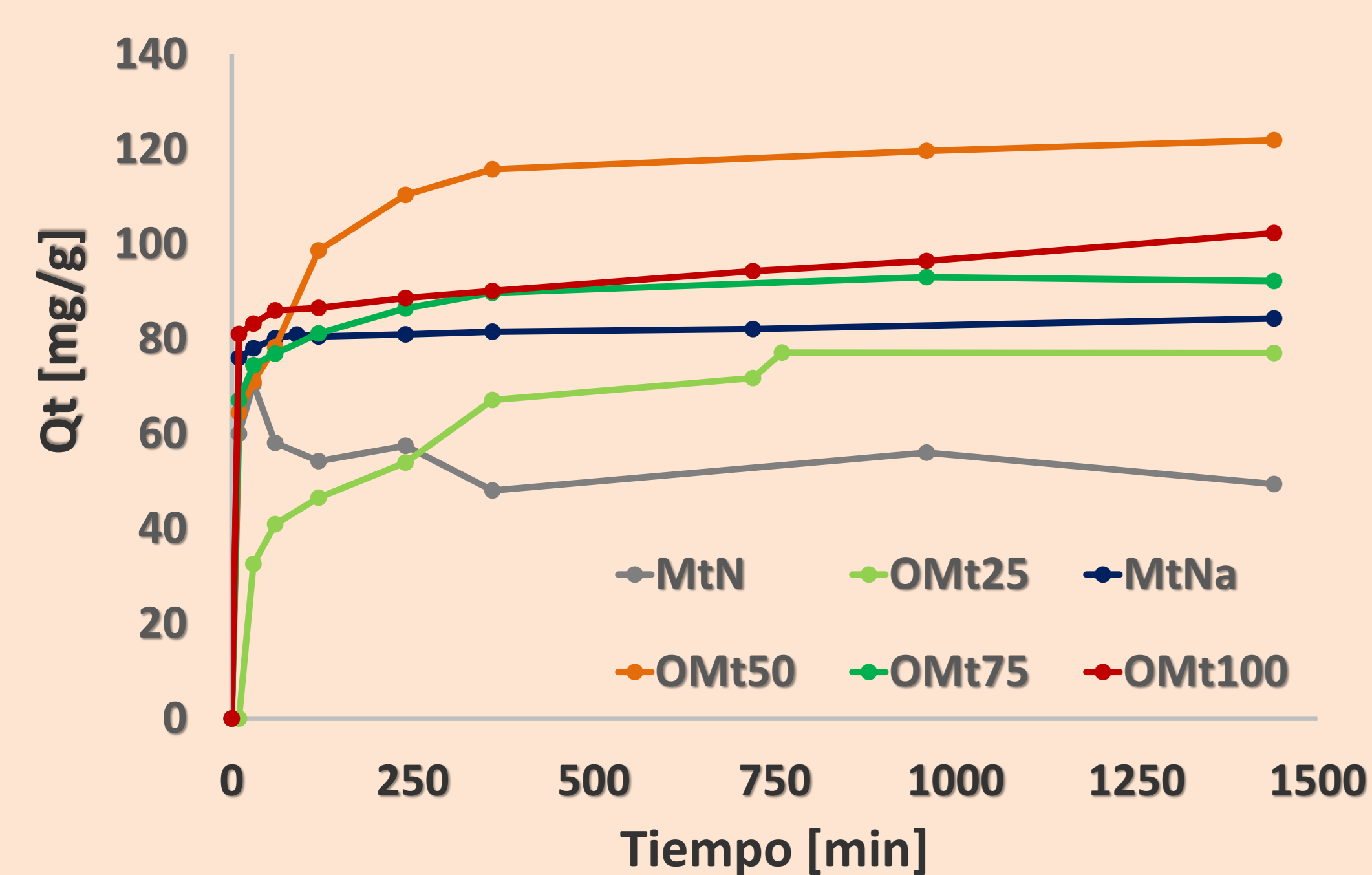


Figura 1. Cinética de adsorción de IMZ

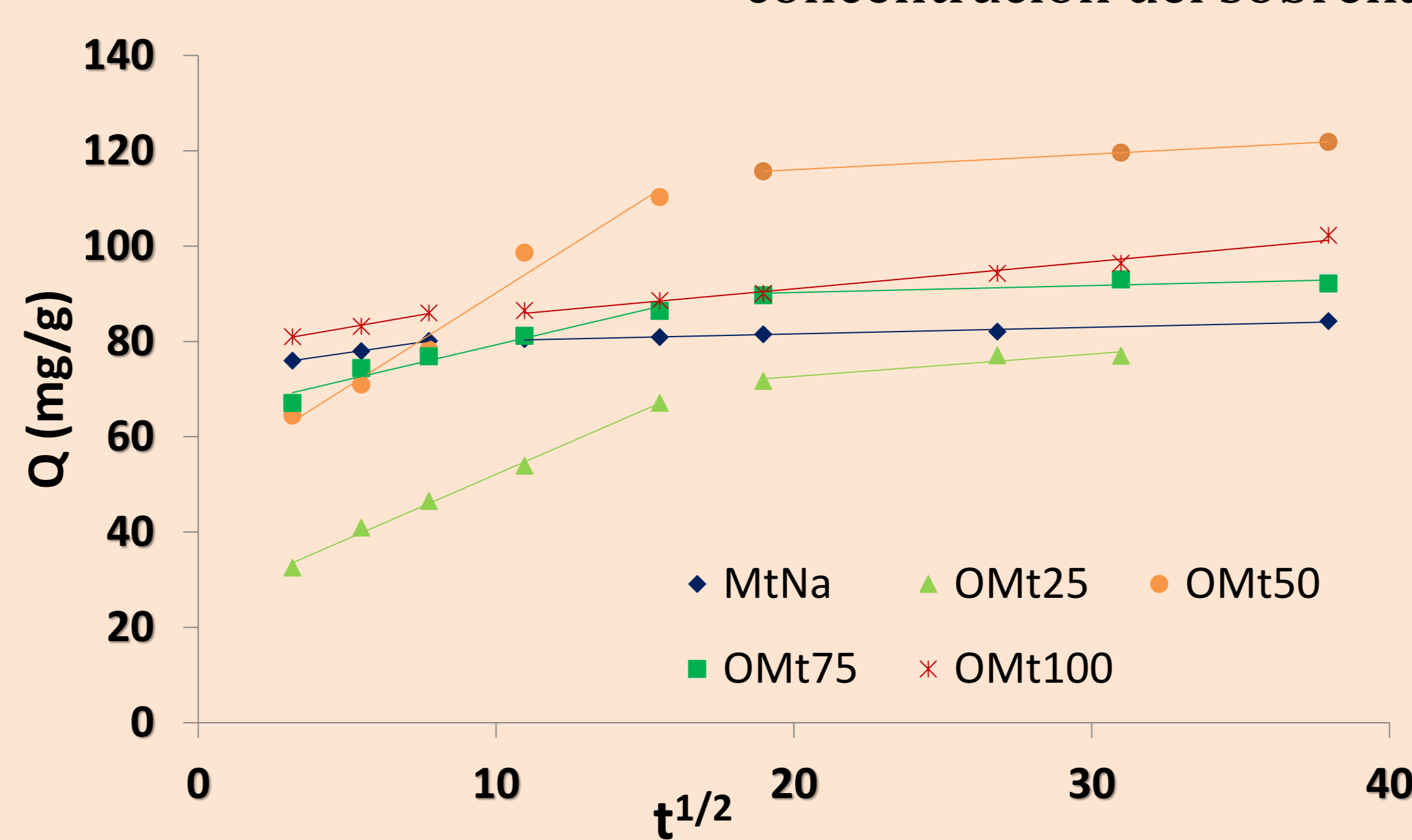


Figura 2. Ajuste del Modelo Weber y Morris

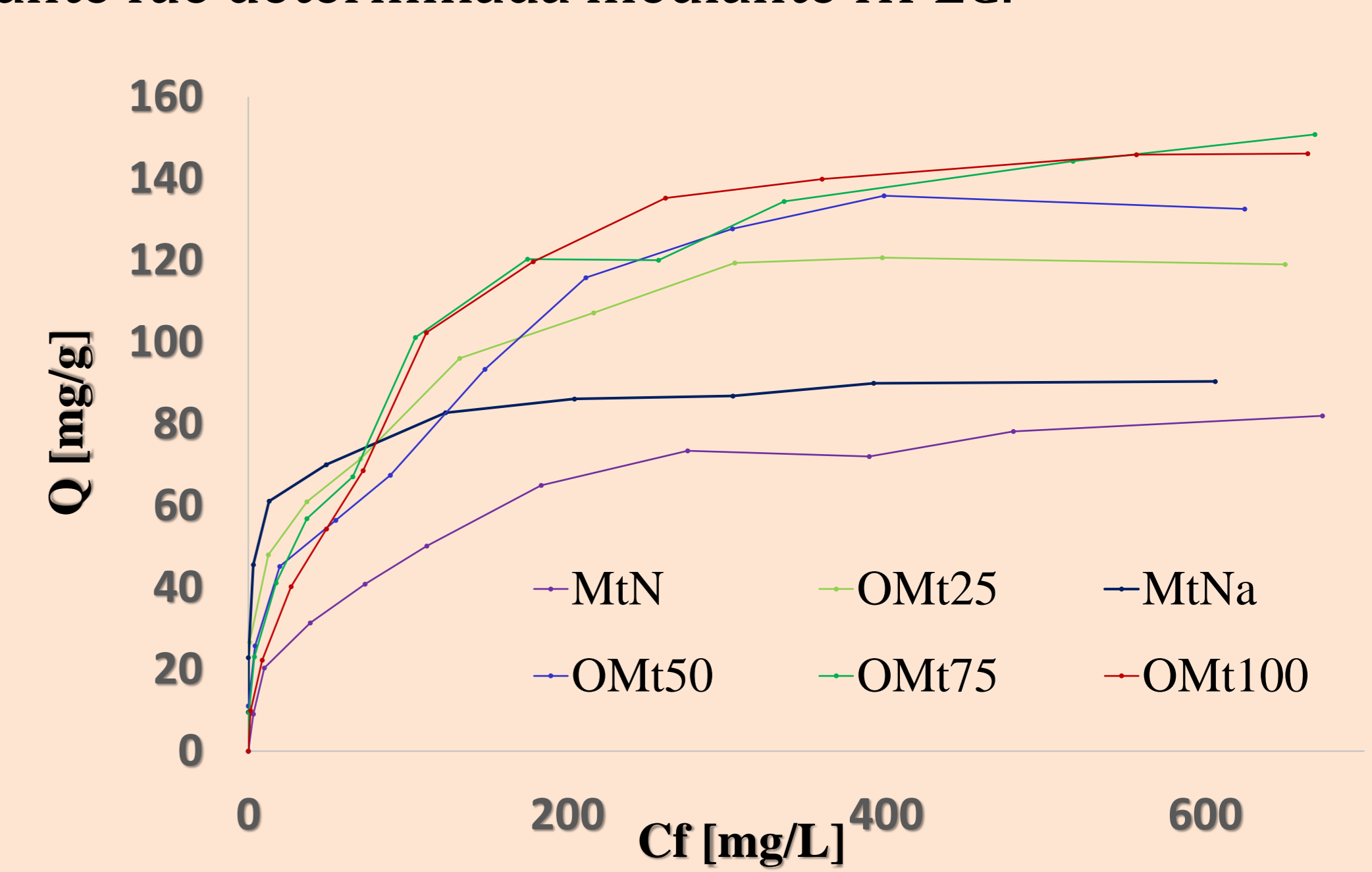


Figura 3. Isothermas de Adsorción de IMZ

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La cinética del proceso (Figura 1) se ajustó utilizando diferentes modelos matemáticos teóricos, pseudo primer orden y pseudo segundo orden, siendo este último, el que mejor ajusta. Otro de los modelos ajustados a los resultados obtenidos, fue el de difusión intraparticular de Weber y Morris (Fig. 2), con el cual puede determinarse la naturaleza de la etapa controlante de la velocidad y el tipo de mecanismo de sorción. Cada material, presenta multilinealidad observándose claramente dos rangos lineales bien definidos, lo que indica que el proceso adsorptivo ocurre en dos etapas. La primera, con mayor pendiente es atribuida a la adsorción superficial externa o adsorción instantánea que se debe a la inmediata cobertura de los sitios de adsorción más disponibles sobre la superficie del sólido. La siguiente, con una pendiente menor, puede atribuirse a una adsorción gradual, probablemente debida a una difusión lenta del adsorbato desde los sitios.

En las isothermas de adsorción (Figura 3), a fin de describir el equilibrio fueron ensayados los modelos de Langmuir, Freundlich. Ambos modelos ajustaron relativamente bien a los datos experimentales (Tabla 1). Puede observarse que para estos sistemas la cantidad máxima adsorbida de imazalil aumenta considerablemente a medida que aumenta la presencia de surfactante en el material. Lo que nos indica que la presencia y la cantidad de este es fundamental para una mayor adsorción de fungicida.

BIBLIOGRAFIA

- Muñoz, A., López-García, B., Veyrat A., González-Candelas, L. y Marcos, J., Phytopathol. Mediterr, 2011, 50, 392-407.
- Erasmus, A., Lennox, C., Smilanick, J., Lesar, K. y Fourie, P., Postharvest Biology and Technology, 2013, 77, 43-49.

AGRDECIMIENTOS

A CONICET por la beca doctoral. A la Universidad Nacional de Salta.

	Freundlich			Langmuir		
	K_F (L/g)	n	R^2	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
MtNa	38,6	6,4	0,8305	90,91	0,15	0,9993
OMt25	1,3	0,3	0,972	121,95	0,05	0,9967
OMt50	3,3	2,9	0,9717	151,52	0,02	0,9846
OMt75	14,4	2,6	0,9892	158,73	0,02	0,9884
OMt100	8,9	2,1	0,9749	161,29	0,02	0,9912

Tabla 1. Parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción (Langmuir y Freundlich)