

## Intercalación de Ácido Oxálico en Compuestos tipo Hidrotalcita

Fernandez, C. A.\* <sup>(1)</sup>, Eguaras, M. <sup>(2)</sup> Ponzi M. <sup>(1)</sup> Comelli N. <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> INTEQUI (CONICET-UNSL). 25 de Mayo 384. V. Mercedes (5730), San Luis, Argentina. \*fz.ceci@gmail.com <sup>(2)</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata. Funes 3350. Mar del Plata (7600), Buenos Aires, Argentina.

Palabras clave: Nanomateriales, Oxálico, Hidrotalcita

### INTRODUCCIÓN

Las arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares son aquellos que se asemejan en estructura al mineral natural hidrotalcita, de manera general se denominan compuestos tipo hidrotalcita (HT), son considerados una clase importante de sólidos laminares iónicos. Por sus dimensiones pertenecen al grupo de nanomateriales. Presentan la ventaja de alta capacidad de adsorción, estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica. Son materiales muy versátiles por lo que se las usa como adsorbentes, catalizadores, soportes de catalizadores y como intercambiadores de iones. Pueden ser descriptos con la fórmula general:  $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2] (Am^-)_{x/m} \cdot nH_2O$ , donde M(II) y M(III) pueden ser iones metálicos divalentes y trivalentes (con radio iónico similar a  $Mg^{2+}$ ), x es la relación de metal  $M(III)/(M(III) + M(II))$  y  $Am^-$  es el anión de carga de compensación interlamina. Esta última propiedad puede aprovecharse para liberación controlada de productos iónicos con fines específicos. Químicamente en la estructura tipo HT cuando iones divalentes son remplazados por otros trivalentes en el arreglo original se produce una descompensación de cargas y el arreglo laminar de la HT adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que se intercalare residirá en la zona interlamina. La ventaja de estas estructuras es que ese anión interlamina encargado de la estabilidad luego puede ser intercambiado por otros de interés. Un posible campo de aplicación para estas estructuras nanométricas es dentro del sector apícola aprovechando a las HTs como futuros sistemas de liberación controlada de acaricidas orgánicos para ser utilizados en el control de *Varroa destructor*, ectoparásito obligado de *Apis mellífera*. *V. destructor* constituye la plaga que más daño ha causado a los apicultores en los últimos años, causa una considerable mortalidad en la población de abejas y en consecuencia disminuciones de los niveles productivos. Entre uno de los tratamientos efectivos y considerado dentro de los tratamientos amigables con el medio ambiente en torno a la reducción de acaricidas sintéticos se encuentra el ácido oxálico. El mismo es un ácido orgánico que se encuentra de forma natural en la miel, aunque la cantidad está en función del origen botánico de la misma, ya que es un compuesto muy común en plantas del género *Oxalis* y *Rumex*, ha demostrado tener una alta actividad acaricida en ensayos de campo realizados durante los periodos en los que las colonias permanecen sin cría, habiéndose observado en estas condiciones eficacias superiores al 90%. Es un tratamiento barato y de fácil aplicación. Considerando los planteos expuestos previamente en el presente trabajo se propuso como objetivo estudiar el sistema planteando como hipótesis de este trabajo que el ácido oxálico ionizado (OX) puede intercalarse en la región interlamina de la estructura de HT para producir un producto HT-OX.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En la parte experimental se procedió a la intercalación de OX en HT comerciales conteniendo  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  como aniones a intercambiar. Se prepararon soluciones de OX 0,1 M y 0,15 M, y solución de 0,5 g de HT calcinada en 20 ml de agua tridestilada y descarbonatada (agua tridestilada hervida para eliminar el dióxido de carbono disuelto y evitar la presencia de aniones carbonato, que se incorporan fácilmente al espacio interlamilar). Las soluciones obtenidas se mezclaron y agitaron durante 1 día a 70 °C en baño de glicerina según el método de intercambio aniónico. Luego de transcurrido el tiempo estipulado para cada muestra, los sólidos se filtraron y se lavaron 2 veces con agua tridestilada y descarbonatada y se secaron en una mufla 10hs a 90 °C para los análisis posteriores de caracterización por DRX, FT-IR, y TGA. Además se propuso mediante un sistema de bioensayos evaluar la inocuidad de este sistema en larvas a las 24, 48 y 72 hs para en ensayos futuros poder ensayar la potencialidad acaricida sin riesgos.

## RESULTADOS

Los resultados observados sugieren la intercalación del ácido orgánico propuesto, en las comparaciones independientes de patrones de FTIR y DRX de Ac. Oxálico (Ox), hidrotalcita (HT) y la combinación de Ox-HT se observan las señales características de Ox y HT y en el tercer patrón se observa una nueva señal que indicaría la presencia de una nueva estructura. En los bioensayos no se observó diferencia en la mortalidad de larvas con respecto al control lo que sugiere la inocuidad de los tratamientos y su potencial uso como acaricidas de liberación controlada.

## BIBLIOGRAFÍA

- Arculeo, P. (2000) Ácido oxálico. Experiencia realizada en el sur de Italia. *Vida apícola* 102, 44-48.
- Cavani, F., Trifiro, F. y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 11, 173-301.
  - Higes, M., Sanz, A., Llorente, J., Suárez, M., Pérez, J.L. (1998) Influencia del método de aplicación en la eficacia acaricida del ácido oxálico frente a *Varroa jacobsoni*. *Medicina Veterinaria* 15, 592-595.
- Sumio Aisawa, Yuuki Ohnuma, Kimihiro Hirose, Satoshi Takahash Hidetoshi Hirahara, Eiichi Narita. Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction. *Applied Clay Science* 28 (2005) 137– 145.
- S Bravo, M Páez, S Oyama. Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach. *Quim. Nova*, 27, 601-614 (2004).
- F Bergaya. Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 107, 141-148 (2008).
- L. Tammaro, U. Costantino, A. Bolognese, G. Sammartino, G. Marenzi, A. Calignano, S. Tetè, F. Mastrangelo, L. Califano, V. Vittoria. Nanohybrids for controlled antibiotic release in topical applications. *International Journal of Antimicrobial Agents* 29 (2007) 417–423
  - Costantino, U., Nocchetti, M., en *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (V. Rives, Ed.). Nova Sci. Pub. Co. Inc., cp 12, p. 3836 Nueva York (2001).
- Alicia F. Diez. Inclusión de Aines en distintas matrices inorgánicas. Estudios de solubilidad y liberación. Tesis Universidad de Salamanca 2008.