

ADSORCION- DESORCION DE PICLORAM POR ARCILLAS Y OXIDOS

E. A. Ferreiro y S. G. de Bussetti

*Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur.
8000 - BAHIA BLANCA, Argentina.*

RESUMEN

Se estudia la adsorción-desorción de picloram sobre montmorillonita, caolinita, gibbsita, bayerita, óxido de aluminio anhidro amorfo, gel de silicio y hematita en función de la concentración del herbicida en la solución y del tiempo de tratamiento.

Se observa que la reacción de adsorción está fuertemente influenciada por la concentración inicial del herbicida. Las isotermas obtenidas se ajustan bien a la ecuación de Freundlich y las constantes obtenidas a partir de esta ecuación se usan como índices comparativos del proceso de adsorción-desorción del herbicida por un adsorbente sometido a distintos tratamientos. Se ha encontrado que el equilibrio de adsorción se alcanza en dos días, en todos los materiales con excepción de la hematita, en tanto que algunos materiales muestran que la desorción es función del tiempo. La reacción de adsorción es irreversible en mayor o menor grado en todos los adsorbentes estudiados.

La poca afinidad del picloram por la superficie de los materiales a bajas concentraciones y la irreversibilidad de la reacción, permiten suponer que existe adsorción cooperativa. Esta se confirma con las isotermas obtenidas por concentración de la solución de equilibrio mediante adición sucesiva de soluciones de herbicida.

Palabras clave: Adsorción. Arcillas. Desorción. Oxidos. Picloram.

SUMMARY

ADSORPTION-DESORPTION OF PICLORAM BY CLAYS AND OXIDES

Adsorption-desorption of picloram on soil components like montmorillonite, kaolinite, gibbsite, bayerite, amorphous aluminium oxide, silica gel and hematite is studied as a function of herbicide concentration.

The adsorption reaction is strongly influenced by the initial herbicide concentration. The isotherms obtained follow the Freundlich equation fairly well and the Freundlich constants obtained are used as a comparative index of the adsorption-desorption process when the relation is studied as a time function or equilibrium concentration decrease function. The adsorption reaction is irreversible for all adsorbents under study to a different extent.

We may assume that there is cooperative adsorption considering piclorams low affinity for the surfaces at low concentrations and the irreversible nature of the reaction.

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de la República Argentina.

This is confirmed by the isotherms obtained with the increase of solution concentration through successive additions of herbicide.

Key words: Adsorption. Clays. Desorption. Oxides. Picloram.

INTRODUCCION

La persistencia de un agroquímico en el suelo depende principalmente de las reacciones de adsorción-desorción que tienen lugar con los constituyentes del mismo. Además de la fracción orgánica, que se sabe participa activamente en la adsorción de moléculas orgánicas y en especial del picloram (Biggar *et al.*, 1978; Farmer y Aochi, 1974; Grover, 1971; Duseja, 1973) se encuentran en el suelo arcillas, óxidos e hidróxidos, que conforman la fracción mineral, que deben tenerse en cuenta debido tanto a su abundancia en el suelo como a las propiedades superficiales que poseen. Se encuentran en la literatura pocas citas relativas a la adsorción del picloram sobre minerales primarios y secundarios (Kuo, 1973; Terce y Calvet, 1977, 1978; La Fleur, 1979) y no hay sobre la desorción. Es importante determinar si hay o no histéresis por la importancia que tienen estos fenómenos en la contaminación de los suelos.

Uno de los factores que afectan la adsorción-desorción de moléculas por los minerales del suelo es la concentración del soluto en la solución del suelo (Harter, 1977). Si la aplicación se hace a un suelo que tiene un cultivo, llega al suelo solamente una parte del herbicida agregado, pero cualquiera que sea la cantidad que llegue a tomar contacto con el

suelo, lo hace a la concentración de aplicación. La Fleur (1979), encuentra una relación entre las cantidades adsorbidas y aplicadas cuando se trabaja con concentraciones de picloram de 2 a 20 mg L⁻¹ en sustratos inorgánicos, pero no se han encontrado en la bibliografía datos que informen lo que ocurre con las concentraciones relativamente altas de las aplicaciones prácticas.

El objetivo de este trabajo es demostrar:

a) La participación de la fracción inorgánica del suelo en los procesos de adsorción-desorción del herbicida picloram.

b) El efecto de la concentración de las soluciones en los mencionados procesos, cuando se emplean soluciones de picloram de concentraciones habituales de uso y aún mayores. Pueden tomar contacto con el suelo soluciones más concentradas que las recomendadas, por la necesidad de atacar alguna maleza muy resistente, o debido a que se puede concentrar por la hidrofiliadad de los coloides del suelo que producirán adsorción positiva del agua y negativa del picloram, o por la evaporación del agua de sus soluciones, debido a la diferencia en las respectivas presiones de vapor (presión de vapor de picloram 6.2×10^{-7} mm de Hg a 35 °C).

MATERIALES Y METODOS

Los minerales que se usaron como adsorbentes del picloram fueron los siguientes:

1) Montmorillonita procedente de Cerro Bandera, Neuquén, Argentina, que posee una capacidad de intercambio catiónica de $9.2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y un área superficial de $808\,000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ determinada mediante adsorción de glicerol (Peinemann *et al.*, 1972) y de $34\,800 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ determinada por adsorción de p-nitrofenol de su solución de xileno (Giles, Trivedi, 1969). Las partículas menores de $2 \mu\text{m}$ se saturaron con Ca^{2+} mediante tres tratamientos con CaCl_2 , 0.5 M y el exceso de sales se eliminó lavando con agua destilada comprobándose después de centrifugar reacción negativa de cloruros en el líquido sobrenadante.

2) Caolinita de Birch Pit, Macon, Georgia, U.S.A. que posee una capacidad de intercambio catiónico de $0.6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y un área superficial de $7\,900 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ determinada por adsorción de p-nitrofenol (Giles, Trivedi, 1969). Las partículas menores de $2 \mu\text{m}$ se saturaron con K^+ a partir de KCl 1 M, por un procedimiento similar al usado para montmorillonita.

3) Gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) de Rosenfeld, S. A., Argentina. El análisis de difracción de rayos X indica que es un compuesto bien cristalizado. La superficie específica es de $1.300 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, determinada por la adsorción del ácido láurico (De Boer *et al.*, 1962).

4) Bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) preparada en nuestro laboratorio a partir de la mezcla de 820 mL de NH_4OH 2 M

con 200 mL de solución que contenía 50 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El análisis de difracción de rayos X del precipitado lavado y seco muestra que es una bayerita bien cristalizada. La superficie específica determinada por el método del ácido láurico (De Boer *et al.*, 1962) es de $18\,500 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

5) Oxido de Aluminio anhídrido amorfo, grado cromatográfico, de Carlo Erba, Milan, Italia. El análisis de difracción de rayos X muestra que es un compuesto amorfo. El área superficial es de $74\,000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, determinada por adsorción de ácido láurico (De Boer *et al.*, 1962).

6) Gel de Silicio ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) de Davison Chemicals, Baltimore, U.S.A., que tiene un área superficial de $600\,000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ determinada por adsorción de N_2 , y un diámetro medio de poros de 6.7 nm. El valor de la superficie específica determinada por adsorción de p-nitrofenol (Giles y Trivedi, 1969) es de $27.000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

7) Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de May and Baker Ltd., Dagenham, Inglaterra. Tiene una superficie específica de $25.300 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, según la adsorción de p-nitrofenol (Giles, Trivedi, 1969).

Las soluciones de picloram se prepararon a partir de una formulación comercial del herbicida TORDON 22 K, que contiene 24.4 % de picloram potásico. Debido a que las soluciones presentaban una ligera turbidez se les agregó 10 mmoles L^{-1} de CaCl_2 para favorecer la floculación de los coloides, filtrándolas con papel ban-

da azul quince días después de preparadas. La concentración de picloram se determinó por espectrofotometría UV a 285 nm con ayuda de una curva estandar, en el rango de concentraciones de 10 a 100 mg L⁻¹. Todas las mediciones se realizaron a pH = 12, pues se ha encontrado que la absorbancia es independiente del pH, si este es alcalino.

El experimento de adsorción de picloram por los minerales arriba mencionados se realizó agregando 10 mL de solución de picloram de diferentes concentraciones (1 a 5 g L⁻¹) a frascos de 40 mL que contenían 0.5 g de los adsorbentes (con excepción de caolinita que contenía 1 g). Cada frasco se tapó y se agitó ocasionalmente en forma manual, dejándolo en reposo a temperatura constante y en la oscuridad el tiempo indicado en cada caso para alcanzar el equilibrio. Luego se filtró y se determinó la concentración del picloram en el sobrenadante. Simultáneamente se realizó un blanco sobre cada adsorbente con CaCl₂ 0.01 M en idénticas condiciones de adsorción. Debido a que el picloram es retenido por el papel de filtro (Farmer y Aochi, 1974) se calculó un factor de corrección que fue aplicado hasta concentraciones de 0.5 g L⁻¹.

A mayores concentraciones el efecto de filtración es despreciable.

La cantidad de picloram adsorbida se calculó a partir de las concentraciones iniciales y finales teniendo en cuenta el blanco con CaCl₂ y la corrección por filtración.

La reversibilidad de la reacción se estudió a partir del experimento de adsorción, reemplazando la mitad del sobrenadante por igual volumen de CaCl₂ 0.01 M. Después de agitarlo, se le permitió alcanzar un nuevo equilibrio en iguales condiciones de adsorción. Este procedimiento se repitió dos veces. La cantidad adsorbida-desorbida se calculó a partir del balance del material en el sistema.

El efecto del tiempo de contacto del adsorbente con el herbicida tanto en la reacción de adsorción como de desorción se estudió a partir de los experimentos realizados tomando un tiempo de equilibrio de 2 y 14 días.

Otro aspecto de la reacción de adsorción se estudió mediante un procedimiento similar al utilizado en el estudio de la desorción. Consistió en reemplazar la mitad del sobrenadante por una solución de picloram más concentrada. La solución de equilibrio se renovó cinco veces.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las isothermas de adsorción del picloram por las arcillas, óxidos e hidróxidos a 28 °C y después de un tiempo de equilibrio de 2 días se muestran en la figura 1. La ecuación empírica de Freundlich

$$x \cdot m^{-1} = k \cdot c^{1/n} ,$$

describe bien las isothermas de adsorción. En esta ecuación x: picloram adsorbido (mg); m: masa del adsorbente (g); c: concentración de picloram en el equilibrio (g L⁻¹) y k, 1/n: constantes dependientes del sistema.

Cuando se representa la relación

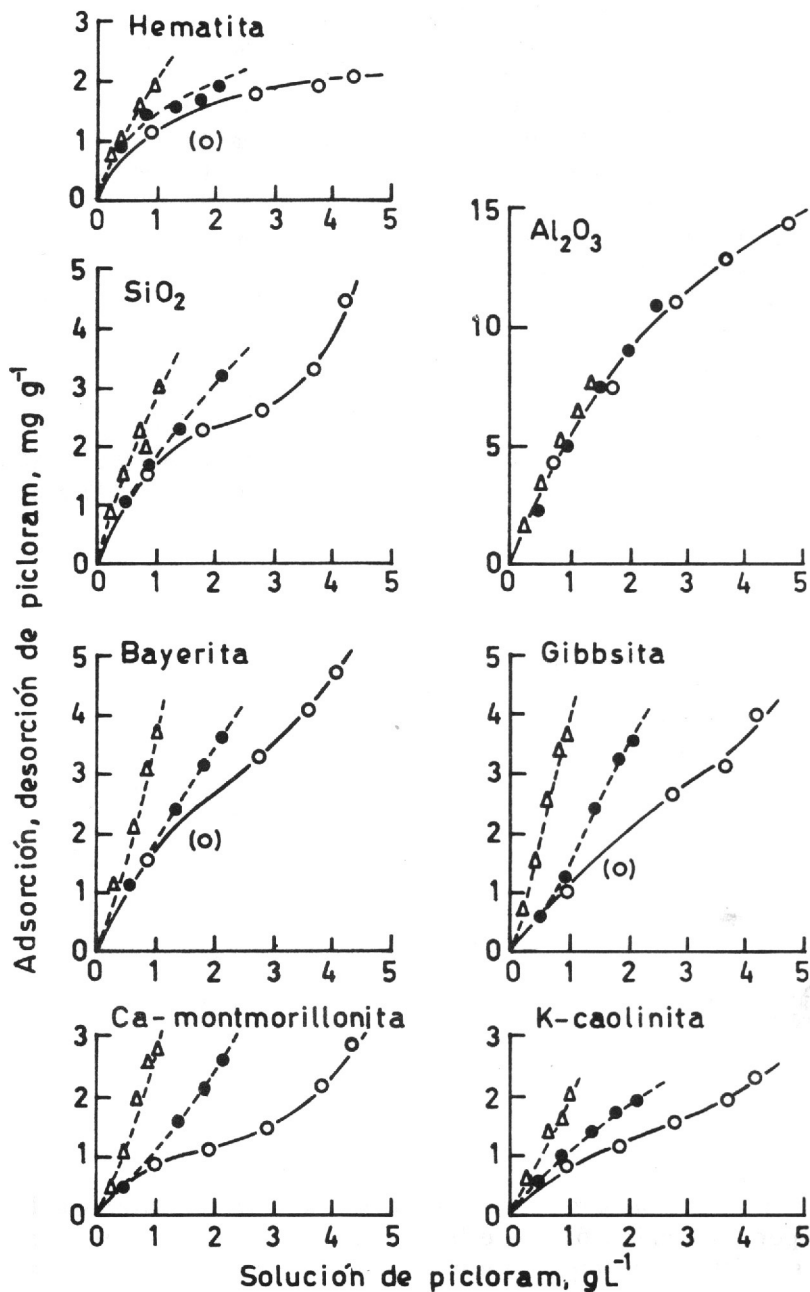


FIG. 1.—Isotermas de adsorción-desorción de picloram por arcillas y óxidos a 28 °C después de 2 días de equilibrio (○-adsorción; ●primera desorción; △segunda desorción).

log ($x \cdot m^{-1}$) en función de log c , se obtiene una línea recta cuya pendiente es $1/n$. El valor de log ($x \cdot m^{-1}$) para la concentración de equilibrio igual a la unidad es igual a log k . Estas constantes (k , $1/n$) se consideran índice de adsorción e índice del comportamiento de la reacción respectivamente, y resultan de utilidad para comparar los diferentes tratamientos de un mismo sistema. Los valores de estas constantes, determinadas a partir de la gráfica se muestran en la Tabla 1. El primer subíndice en las constantes indica los días de equilibrio (2 y 14) y el segundo el tratamiento del sistema (0 para la adsor-

ción, 1 y 2 el número de desorciones).

Con el fin de evaluar el efecto del tiempo, se analizó la reacción de adsorción a los 14 días de equilibrio. Las isotermas obtenidas a 28 °C se muestran en la figura 2. Estas se ajustan bien a la ecuación de Freundlich, con excepción de la montmorillonita. Los valores de $k_{14,0}$ y $(1/n)_{14,0}$ obtenidos se muestran en la Tabla 1, junto a los de 2 días de equilibrio.

En función de los $k_{2,0}$ y $k_{14,0}$ y de los $(1/n)_{2,0}$ y $(1/n)_{14,0}$ obtenidos se considera que la adsorción no depende del tiempo, con excepción de la

TABLA 1

Constantes de Freundlich para la adsorción-desorción de picloram por distintos adsorbentes.

Constantes Freundlich*	Mont: Ca	Caolin: K	Gibbsita	Bayerita	Oxido de aluminio	Gel de silicio	Hematita
$k_{2,0}$	0.72	0.65	1.12	1.51	4.27	1.45	1.26
$k_{2,1}$	1.45	1.02	1.48	1.70	4.90	1.78	1.29
$k_{2,2}$	2.88	1.90	3.98	3.24	5.62	2.40	1.79
$k_{14,0}$	—	0.65	1.12	1.51	4.27	1.45	1.35
$k_{14,1}$	—	1.02	1.48	1.70	4.90	1.55	1.66
$k_{14,2}$	—	1.90	2.19	2.82	5.62	1.86	2.14
$k_{14,c}$	0.81	0.83	1.35	1.66	3.98	1.66	1.07
$(1/n)_{2,0}$	0.88	0.83	0.85	0.83	0.89	0.69	0.39
$(1/n)_{2,1}$	1.02	0.83	1.27	1.03	0.97	0.72	0.47
$(1/n)_{2,2}$	1.34	0.83	1.29	1.40	1.01	0.79	0.60
$(1/n)_{14,0}$	—	0.83	0.85	0.83	0.88	0.69	0.39
$(1/n)_{14,1}$	—	0.83	1.00	1.03	0.97	0.72	0.44
$(1/n)_{14,2}$	—	0.83	1.08	1.58	1.01	1.03	0.56
$(1/n)_{14,c}$	1.00	0.83	0.91	0.89	0.97	0.74	1.09

* El primer subíndice en las constantes indica los días de equilibrio (2 y 14) y el segundo el tratamiento del sistema, (0, adsorción; 1 y 2, número de desorción y c , concentrado de la solución de equilibrio).

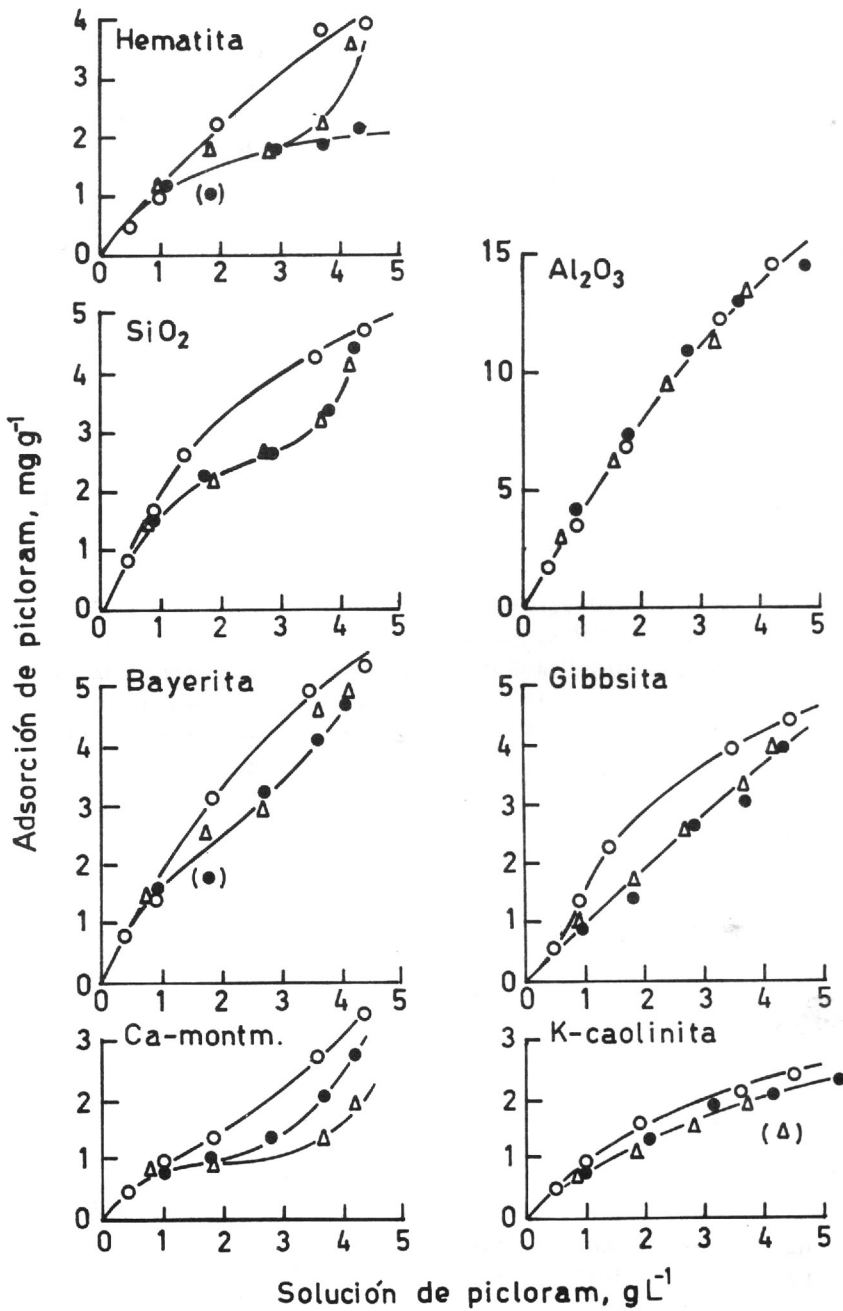


FIG. 2.—Isotermas de adsorción de picloram por arcillas y óxidos a 28 °C en función del tiempo (● 2 días; △ 14 días) y de la adición consecutiva de solución de herbicida (○- 2 días).

hematita, en la cual no se ha completado la adsorción en 2 días.

Los resultados obtenidos para la desorción de picloram, para un tiempo de equilibrio de 2 días y una temperatura de 28 °C, se muestran en la figura 1, junto a los correspondientes a adsorción en iguales condiciones. Las isothermas se ajustan bien a la ecuación de Freundlich en todos los materiales con excepción de la montmorillonita.

Los valores de $k_{2,1}$ y $k_{2,2}$ y los correspondientes $(1/n)_{2,1}$ y $(1/n)_{2,2}$ se dan en la Tabla 1. Comparando los $k_{2,0}$ y $k_{2,1}$ se puede observar que la reacción de adsorción es irreversible, dando valores de k mayores en el proceso de desorción. También los valores de $(1/n)_{2,0}$ y $(1/n)_{2,1}$ indican que la reacción es irreversible, ya que este parámetro que representa la relación adsorbido-solución del herbicida aumenta en la primera desorción, a excepción de la caolinita. A medida que aumenta el número de diluciones, la reacción se hace más irreversible, como lo muestran la comparación de los valores de $k_{2,1}$ y $k_{2,2}$ y $(1/n)_{2,1}$ y $(1/n)_{2,2}$.

Los resultados obtenidos para la desorción de picloram después de un tiempo de equilibrio de 14 días cumplen también la ecuación de Freundlich dando una recta la representación de $\log(x \cdot m^{-1})$ en función de $\log c$. No responde a dicha ecuación la montmorillonita. Los valores de $k_{14,1}$ y $k_{14,2}$ y $(1/n)_{14,1}$ y $(1/n)_{14,2}$ se dan en la Tabla 1 junto con los correspondientes a 2 días. Como se puede observar de comparar los $k_{2,1}$ y $k_{14,1}$, la caolinita, la gibbsita, la bayerita y el óxido de aluminio no muestran dependencia con el tiempo en la primera desorción. El gel de

silicio y la hematita, sí la muestran, pero en tanto que en el primero disminuye el valor de k , en la última aumenta. Esta observación confirma que después de 2 días no se ha alcanzado la adsorción máxima en la hematita.

El análisis de los resultados obtenidos en la segunda etapa de desorción indica que la reacción de adsorción-desorción en la caolinita y en el óxido de aluminio, sigue siendo independiente del tiempo, y que en la hematita no se ha completado el proceso de adsorción. En los demás materiales se manifiesta marcadamente el efecto del tiempo sobre la desorción al dar mayores valores de $k_{2,2}$ que $k_{14,2}$. El aumento de las constantes k a medida que se efectúa la desorción, indica la irreversibilidad, pues no vuelve a la solución lo que ya está adsorbido, aunque se disminuya considerablemente la concentración de equilibrio de la solución de picloram.

La solubilidad del picloram es función del pH, (Cheung y Biggar, 1974). A las concentraciones estudiadas la acidificación del sistema producirá la precipitación del H-picloram enmascarando el proceso de adsorción. Por esta razón, no se estudió el efecto del pH sobre la reacción de adsorción. El pH final de la reacción de adsorción para 0.5 y 3.0 g L⁻¹ de picloram de concentración inicial a 28 °C y 2 días de equilibrio se da en la Tabla 2.

No existe relación entre la adsorción ($k_{2,0}$) y el pH (pH_{2,0}), en desacuerdo con las observaciones realizadas por Farmer, Aochi (1974) en suelos. Es de destacar que la diferencia entre las superficies especí-

TABLA 2

pH de equilibrio de las suspensiones para dos concentraciones iniciales de picloram.

Concentración Picloram g L ⁻¹	Mont: Ca	Caolin: K	Gibbsita	Bayerita	Oxido de aluminio	Gel de silicio	Hema- tita
0.5 (6.70)*	6.60	5.90	3.95	6.65	6.25	3.95	6.80
3.0 (7.00)*	6.55	6.10	3.95	6.65	6.25	4.25	6.65

* pH iniciales de las soluciones.

ficas de los materiales puede enmascarar el efecto del pH.

Como se puede observar en la Tabla 2, la reacción se verifica a $pH > pK$ ($pK = 3.4$) en el cual predomina en la solución la forma aniónica del picloram. A los pHs a los cuales se verifica la adsorción estos materiales presentan baja capacidad de intercambio aniónica y justificaría la poca afinidad por el picloram a bajas concentraciones de equilibrio, como se observan en la figura 1. A medida que la cantidad de picloram aumenta en la solución, también lo hace en la superficie. Este aumento indicaría que las fuerzas soluto-soluto en el sustrato superficial son mayores significativamente a las del soluto-sustrato. Este fenómeno se denomina adsorción cooperativa (Giles *et al.*, 1974). En el caso de moléculas aromáticas planas, esto implica asociación con los núcleos aromáticos cara a cara y perpendicular a la superficie.

Con el fin de establecer si la adsorción se lleva a cabo con adsorción cooperativa se estudió el efecto de algunas moléculas de picloram pre-adsorbidas en los adsorbentes, sobre la reacción de adsorción. La experiencia se llevó a cabo a 28 °C y 2 días de equilibrio, según el procedi-

miento de concentrado por adición consecutiva que se describe en el apartado de Materiales y Métodos. Las isotermas se presentan en la figura 2, junto con las obtenidas sin adsorción previa. Como se puede observar la presencia de algunas moléculas adsorbidas previamente favorece notablemente la adsorción en todos los adsorbentes con excepción del óxido de aluminio que muestra un ligero efecto de la adsorción cooperativa.

Los valores de adsorción obtenidos responden bien en todos los materiales a la ecuación de Freundlich. En la Tabla 1 se presentan los valores de $k_{2,c}$ y de $(1/n)_{2,c}$ obtenidos.

Los subíndices de las constantes indican 2 días de equilibrio y el procedimiento de concentrado por adición consecutiva (c). Los valores de $(1/n)_{2,c}$ son mayores a los $(1/n)_{2,0}$ indicando que la relación adsorbido-solución aumenta con la presencia de algunas moléculas adsorbidas con excepción de la caolinita. El aumento en la pendiente muestra que el efecto de la adsorción cooperativa es más marcado a medida que aumenta la concentración de equilibrio siendo menos significativo a bajas concentraciones.

CONCLUSIONES

En el rango de concentraciones comprendidas entre las habituales de uso para aplicaciones terrestres y aéreas, la adsorción de picloram por las arcillas y óxidos e hidróxidos está fuertemente influenciada por la concentración inicial del herbicida. Cuando las concentraciones de equilibrio son bajas, hay poca afinidad con los adsorbentes, pero a medida que aumentan también lo hace la magnitud de adsorción. Los valores de adsorción obtenidos se ajustan bien a la ecuación de Freundlich. Las constantes k y $1/n$ de dicha ecuación, se usan como índices comparativos entre tratamientos, en función del tiempo y de la concentración de equilibrio para cada sistema.

En el rango de concentraciones estudiado, la adsorción no es función del tiempo, habiéndose completado la misma a los 2 días en todos los materiales con excepción de la hematita.

La reversibilidad de la reacción se estudió por dilución de la solución de equilibrio con una solución de CaCl_2 0.01 M. Las isothermas de desorción se ajustan a la ecuación de Freundlich a excepción de la montmorillonita. Para la primera dilución no se observa reversibilidad, dando valores de k y $1/n$ mayores en la desorción en todos los materiales, con excepción de la caolinita, que muestra constancia en $1/n$. La irreversibilidad

se manifiesta a altas concentraciones de equilibrio, indicada por el valor en aumento de $1/n$. El óxido de aluminio muestra poca irreversibilidad y las curvas de adsorción-desorción son prácticamente coincidentes.

De la comparación de las constantes obtenidas a 2 y 14 días en el primer proceso de desorción, se puede afirmar que la desorción no es función del tiempo a excepción del gel de silicio y de la hematita. En el segundo proceso de desorción se manifiesta el efecto del tiempo en gibb-sita, bayerita y gel de silicio, siendo más irreversible a 2 que a 14 días. En la hematita se observa que la reacción no se ha completado, dando una adsorción mayor a 14 días.

La poca afinidad del picloram por la superficie de los materiales a bajas concentraciones y la irreversibilidad de la reacción, permiten suponer que existe adsorción cooperativa. Mediante la técnica del concentrado de la solución de equilibrio del herbicida, se confirma la adsorción cooperativa, por la cual la adsorción previa de algunas moléculas favorece la adsorción del picloram.

La adsorción cooperativa explica la mayor contaminación del suelo cuando se han realizado aplicaciones de este herbicida en años sucesivos, como se ha observado experimentalmente en cultivos implantados en el campo.

BIBLIOGRAFIA

- BIGGAR, J. W., MINGELGRIN, U. and CHEUNG, M. W., 1978. Equilibrium and kinetics of adsorption of picloram and parathion with soils. *J. Agr. Food Chem.*, 26: 1306-1312.
- CHEUNG, M. W. and BIGGAR, J. W., 1974. Solubility and molecular structure of 4-amino-3, 5, 6-trichloropicolinic acid in relation to pH and temperature. *J. Agr. Food Chem.*, 22: 202-206.
- DE BOER, J. H., HOUKEN, G. M. M., LIPPENS, B. C., MEIJS, W. H. and WALRAVE, W. K. A., 1962. Adsorption of lauric acid on aluminium oxides and hydroxides. *J. Catalysis*, 1: 1-7.
- DUSEJA, D. R., 1973. Adsorption-desorption and movement of picloram (4-amino-3, 5, 6-trichloropicolinic acid) in soils. *Diss. Abstr. Int. B.* 33: 40-71.
- FARMER, W. J. and AOCHI, Y., 1974. Picloram sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38: 418-423.
- GILES, C. H., D'SILVA, A. P. and EASTON, I. A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.*, 47: 766-778.
- GILES, C. H. and TRIVEDI, A. S., 1969. A rapid method for determination of specific surface of solids by dye adsorption. *Chem. Ind (London)* 1426-1427.
- GROVER, R., 1971. Adsorption of picloram by soil colloids and various other adsorbents. *Weed Sci.*, 19: 417-419.
- HARTER, R. D., 1977. Reactions of minerals with organic compounds in the soil. In: *Minerals in soils environments*. Dixon, J. B. and Weed, S. B. (Eds.). 709-739. Soil Science Society of America, Madison, U.S.A.
- KUO, E. C. Y., 1973. The reaction of picloram and 2, 4-D with montmorillonite clays and soils. *Diss. Abstr. Int. B.*, 34: 952-953.
- LA FLEUR, K. S., 1979. Sorption of pesticides by model soils and agronomic soils; rates and equilibria. *Soil Sci.*, 127: 94-101.
- PEINEMANN, N., FERREIRO, E. A. and HELMY, A. K., 1972. Estudio mineralógico de una montmorillonita de Cerro Bandera (Provincia del Neuquén, República Argentina). *Rev. Asoc. Geol. Argentina*, 27: 399-405.
- TERCE, M. and CALVET, R., 1977. Some observations on the role of Al and Fe and their hydroxides in the adsorption of herbicides by montmorillonite. *Z. Pfl-Krankh. Pfl. Schutz (Sonderheft VIII)* 237-243.
- TERCE, M. and CALVET, R., 1978. Adsorption of several herbicides by montmorillonite, kaolinite and illite clays. *Chemosphere*, 7: 365-370.

Recibido: 27-11-91.

Aceptado: 10-6-92.