

R-14086

T. 1052

INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES
Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA
C.S.I.C.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE
FARMACOLOGÍA

**ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN ORGANOARCILLAS:
POSIBILIDADES DE SU USO EN FORMULACIONES DE
LIBERACIÓN CONTROLADA**

por
Maria José Carrizosa Vila

Visado en Sevilla, a de del 2000

LA DIRECTORA

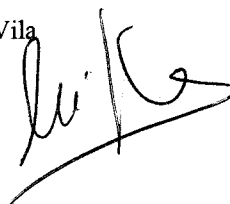
Dra. M^a CARMEN HERMOSÍN GAVIÑO
Investigador Científico del C.S.I.C.



EL TUTOR

Dr. LUIS BRAVO DÍAZ
Catedrático de Farmacología de la
Universidad de Sevilla

Memoria que presenta D. Maria José Carrizosa Vila
para optar al grado de Doctora en Farmacia



LBS 1345793

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
NEGOCIADO DE TESIS

Queda registrado este Título de Doctor al
folio 31 número 385 del libro
correspondiente.

Sevilla, 12 SET. 2000

El Jefe del Negociado

Alfonso R. López

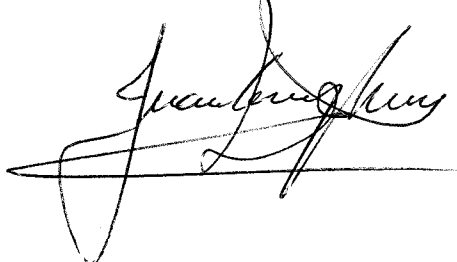
PROFESOR DOCTOR D. LUIS BRAVO DÍAZ, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO FARMACOLOGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA,

CERTIFICA: Que la Lda. Maria José Carrizosa Vila ha realizado bajo la dirección de la Dra. María del Carmen Hermosín Gaviño, el trabajo titulado **“ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN ORGANOARCILLAS: POSIBILIDADES DE SU USO EN FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA”**, para optar al grado de Doctora en Farmacia, cumpliendo los requisitos exigidos por la legislación vigente, y para que conste, firma la presente en Sevilla, a 26 de 7 del 2000

A handwritten signature in black ink, consisting of a long vertical stroke on the left that curves to the right and ends in a horizontal flourish.

PROFESOR DOCTOR **D. JUAN CORNEJO SUERO**, Director del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CERTIFICA: Que la presente Memoria de Investigación titulada **“ADSORCIÓN DE PESTICIDAS EN ORGANOARCILLAS: POSIBILIDADES DE SU USO EN FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA”**, presentada por D. Maria José Carrizosa Vila para optar al grado de doctora en Farmacia, ha sido realizada en el Departamento de Biogeoquímica y Dinámica de Contaminantes, bajo la dirección la Dra. Maria del carmen hermosín Gaviño, reuniendo todas las condiciones exigidas a los trabajos de Tesis Doctorales.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Juan Cornejo Suero', written over a horizontal line.

En Sevilla, a 26 de 7 del 2000

INDICE

I. INTRODUCCIÓN

Dinámica de los plaguicidas en el suelo	4
1. Procesos de transferencia	6
A. Procesos de adsorción-desorción	6
* Importancia de las características físicas y químicas del plaguicida en la adsorción	8
* Relevancia de la fracción coloidal	10
- Componentes orgánicos	10
- Componentes minerales	14
* Predicción de la adsorción en función de la composición coloidal	17
B. Transporte por escorrentía y lixiviación	18
* Escorrentía	18
* Lixiviación	19
C. Volatilización	22
D. Adsorción por plantas y microorganismos	22
2. Procesos de transferencia	23
A. Degradación biótica	23
B. Degradación abiótica	25
* Reacciones hidrolíticas y de sustitución	25
* Reacciones fotolíticas	26

II. OBJETIVOS

28

III. ANTECEDENTES	31
1. Arcillas naturales	32
* Estructura de las arcillas naturales	32
* Propiedades adsorbentes de las arcillas naturales: adsorción de contaminantes orgánicos	34

2. Organoarcillas	39
* Síntesis de organoarcillas	39
* Propiedades adsorbentes de las organoarcillas: adsorción de contaminantes orgánicos	44
3. Métodos para minimizar la contaminación	48
* Técnicas de descontaminación: inmovilización de contaminantes	49
* Técnicas de liberación controlada de plaguicidas	51
* Papel de las organoarcillas en la remediación medioambiental	55
IV HIPÓTESIS DE TRABAJO	59
V. MATERIALES Y MÉTODOS	61
1. Materiales	62
* Herbicidas	62
- Bentazona	62
- Dicamba	63
- Picloram	63
- Hexazinona	64
* Suelo	65
* Adsorbentes	66
- Arcillas naturales	66
- Organoarcillas	67
2. Metodología experimental	68
Caracterización de adsorbentes	68
- Análisis elemental	68
- Difracción de rayos X	68
- Espectroscopía de IR	69
Estudios de adsorción-desorción	71
- Isotermas de adsorción-desorción	71
Isotermas de adsorción	71
Isotermas de desorción	72
- Medida de la adsorción	73

- Clasificación de las isotermas de adsorción	74
- Ecuaciones de adsorción	76
- Reversibilidad	78
- Análisis de los herbicidas	79
- Influencia del pH en la adsorción	80
- Saturaciones sucesivas	80
Cinética de inmovilización	80
Complejos herbicida-arcilla	81
Cinéticas de liberación	82
Estudios de movilidad	83
- Diseño experimental de las columnas	83
- Aplicación del herbicida y los complejos herbicida-arcilla	85
- Aplicación de agua y análisis de los lixiviados	85
- Extracción de las muestras de suelo	86
Bioensayos	86
- Planta utilizada como test	86
- Preparación de las macetas	86
- Aplicación del herbicida y los complejos	87

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 88

1. Bentazona 89

* Adsorción de bentazona en acillas orgánicas	90
- Cinética de adsorción	90
- Isotermas de adsorción	92
- Desorción	99
- Efecto del pH en la adsorción	102
* Estudio por difracción de RX y espectroscopía IR de los complejos bentazona-organoarcilla	104
* Aplicación de organoarcillas como agentes inmovilizantes de bentazona en suelos	114
* Aplicación de bentazona en formulaciones de liberación controlada de organoarcillas	120
- Cinética de liberación	120
* Lixiviación en columnas de suelo	124

2. Dicamba	128
* Adsorción de dicamba en acillas orgánicas	129
- Cinética de adsorción	129
- Isotermas de adsorción	130
- Desorción	136
- Efecto del pH en la adsorción	138
* Estudio por difracción de RX y espectroscopía IR de los complejos dicamba-organoarcilla	139
* Aplicación de organoarcillas como agentes inmovilizantes de dicamba en suelos	147
* Aplicación de dicamba en formulaciones de liberación controlada de organoarcillas	149
- Cinética de liberación	149
* Lixiviación en columnas de suelo	153
* Bioensayos	155
3. Picloram	157
* Adsorción de picloram en acillas orgánicas	157
- Isotermas de adsorción	157
- Desorción	162
* Estudio por difracción de RX y espectroscopía IR de los complejos picloram-organoarcilla	164
4. Hexazinona	172
* Adsorción de bentazona en acillas orgánicas e inorgánicas	173
- Adsorción de hexazinona en arcillas inorgánicas	173
- Adsorción de hexazinona en arcillas orgánicas	178
* Estudio por difracción de RX y espectroscopía IR de los complejos bentazona-arcilla	183
* Aplicación de arcillas naturales y orgánicas como agentes en formulaciones de liberación controlada	194
- Cinética de liberación	194
Liberación de hexazinona de complejos hexazinona-arcilla inorgánica	194
Liberación de hexazinona de complejos hexazinona-arcilla orgánica	197

- Lixiviación en columnas de suelo	199
Lixiviación de complejos hexazinona arcilla inorgánica	199
Lixiviación de complejos hexazinona arcilla orgánica	202
- Bioensayos	204
VII. CONCLUSIONES	208
VIII. BIBLIOGRAFÍA	215

I. INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo tecnológico producido en la agricultura en los últimos años, ha favorecido la mejora tanto en las prácticas agronómicas como en el perfeccionamiento de las formulaciones de plaguicidas, contribuyendo de esta manera al aumento de la producción agrícola. Un dato significativo en el uso de los plaguicidas es el incremento del volumen de ventas entre 1945 y 1975, periodo de tiempo en el que pasó de las 100.000 Tm a 1.800.000 Tm (Navarro et al, 199). Hoy en día supera ampliamente los 2.000.000 de Tm. Según datos de la Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas (AEPLA, 2000), en España el volumen de ventas durante los últimos 5 años (1995-1999) se ha mantenido bastante estable en torno a las 35.000 Tm de materia activa anuales, de las cuales el 31 % empleado fueron herbicidas, el 36 % en insecticidas, acaricidas y nematocidas, el 21 % a fungicidas, correspondiendo el 20,5 % restante a diversos productos.

La FAO ha calculado que el cese del empleo de estos productos fitosanitarios en los EEUU, reduciría en rendimiento de las cosechas y del ganado en un 30-40% y aumentaría el precio de los productos agrícolas en un 50-70% (Green, 1984). Un informe del Comité Internacional sobre problemas de Medioambiente (SCOPE, 1993) recoge que actualmente se utilizan en el mundo entre 5 y 10 millones de toneladas de compuestos plaguicidas integrados en unas 1.000 formulaciones y con un valor aproximado de 16.3 billones de dólares, aproximadamente el 70% se utiliza en la agricultura y el resto en otros ambientes como el doméstico. A pesar del uso de plaguicidas, de acuerdo con informes de la FAO gran parte de las cosechas se pierden, siendo estas pérdidas más palpables en el caso de los países en vías de desarrollo donde llegan a ser prácticamente del 50%, mientras que en los países con agricultura desarrollada disminuye hasta una tasa del 25 %. Uno de los motivos de estas pérdidas es que sólo entre un 1 y un 10 % del producto aplicado alcanza la plaga contra la que pretende actuar y por tanto, más del 80 % de estos productos se dispersan en el ambiente presentando un grave riesgo tanto para el ecosistema como para

aquellos organismos sobre los cuales no tendría que incidir (Pimentel y Levitan, 1986). Ello pone de manifiesto que el uso correcto de los plaguicidas ha de atender no sólo a la mejora en el rendimiento de las cosechas sino también ha de dar una importancia primordial a minimizar el impacto ambiental asociado a ellos.

Uno de los aspectos negativos del empleo de plaguicidas es su efecto nocivo o tóxico sobre los seres vivos y en especial en el hombre. En informes de la OMS (1990) se afirma que en los años 80 se habían producido en el mundo entre 1 y 3 millones de intoxicaciones agudas por plaguicidas, que han producido más de 20.000 muertes, principalmente en países en vía de desarrollo. Ferrer y Cabral (1994) clasifican este tipo de intoxicaciones según los tipos de afectados: operarios en la síntesis y formulación, aplicadores, cosechadores y personas que ingieren aguas o alimentos contaminados. Uno de los aspectos más preocupantes actualmente en relación al empleo de herbicidas es su ya más que constatada presencia en aguas tanto superficiales como subterráneas (Ritter et al., 1985; Leistra y Boesten, 1989; Koterba et al. 1993, Moorman 1999). En nuestro país donde la mayor parte del agua de consumo humano procede de pantanos este problema adquiere mayor importancia.

El límite del contenido de contaminantes orgánicos o plaguicidas en las aguas establecido por la comunidad europea es de 0,1 µg/l para un compuesto individual o de 0,5 µg/l para un conjunto de compuestos (Van Linden, 1994).

Para un uso eficiente de los plaguicidas que conlleve un mínimo riesgo de impacto ambiental, es necesario un mayor conocimiento de los procesos que afectan a estos compuestos en el medio ambiente, para poder conseguir actuando sobre ellos aunar los criterios o al menos un compromiso de máxima eficacia y mínimo impacto.

A continuación analizaremos los procesos más relevantes que afectan a los plaguicidas en el suelo, con especial atención a aquellos implicados en la contaminación de suelos y aguas. posteriormente se analizará el estado actual del empleo de arcillas en sistemas de descontaminación y prevención de la misma en relación con el empleo de plaguicidas en sistemas de liberación lenta o controlada. Este aspecto del empleo de plaguicidas es el objetivo principal de este trabajo, que tratará de determinar la capacidad de adsorción de arcillas

naturales y modificadas para herbicidas de tipo ácido y polares, con el fin de su posible aplicación para descontaminación de zonas limitadas del suelo y para ser empleadas como soporte en preparaciones de liberación controlada de herbicidas.

Dinámica de los plaguicidas en el suelo.

La presencia de plaguicidas en el suelo se produce por diversas vías que se encuentran resumidas en la figura 1.

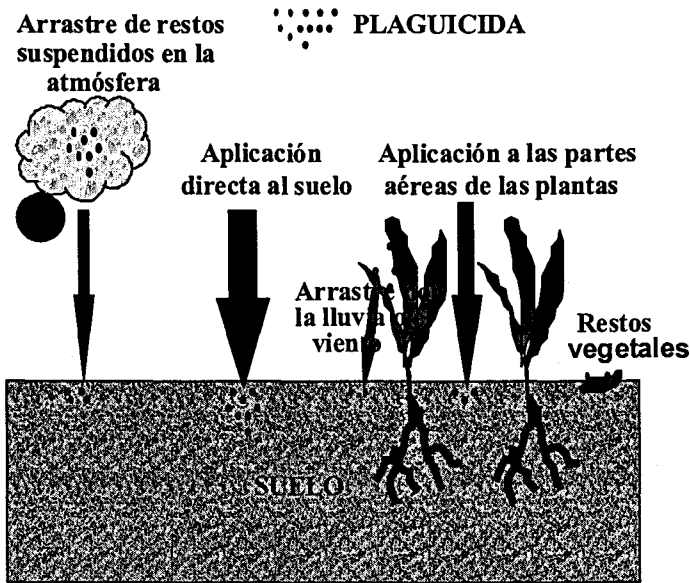


Figura 1: Origen de los herbicidas en el suelo.

Una vez que los plaguicidas son incorporados al suelo, entran a formar parte de un sistema dinámico en el que intervienen una serie de fenómenos físicos, químicos y microbiológicos todos ellos relacionados entre sí y que se representan de forma global en la figura 2. Estos procesos se dividen en dos grandes grupos: de transferencia y de transformación.

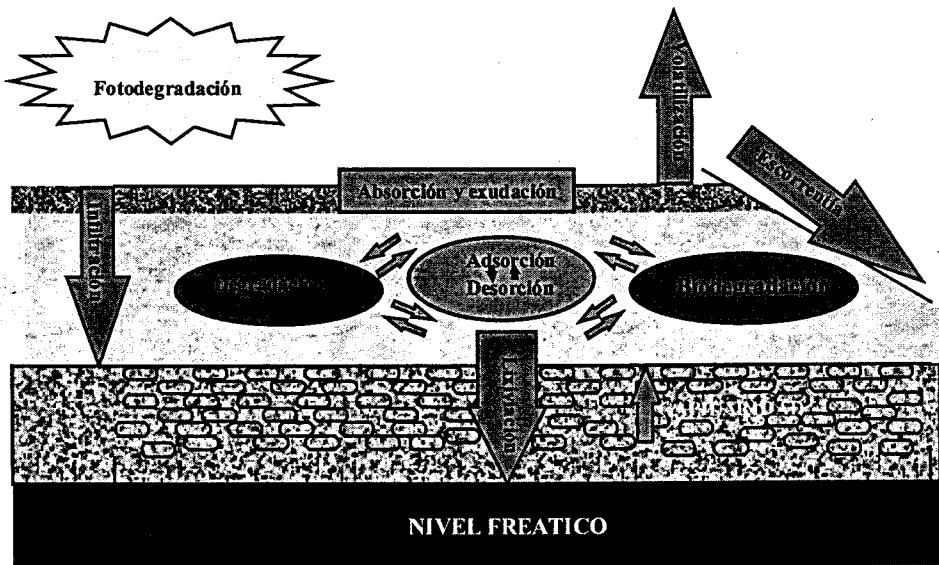


Figura 2: procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Los procesos de transferencia son aquellos por los que el plaguicida pasa de un medio a otro sin experimentar transformación química, por tanto conservan la “carga contaminante”. Los procesos de transformación son aquellos en los que la molécula de plaguicida se transforma o degrada en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor toxicidad.

1. Procesos de transferencia:

- Adsorción y desorción.
- Transporte por escurrimiento y percolación
- Volatilización.
- Adsorción por plantas y microorganismos.

2. Procesos de transformación.

- Degradación biótica
- Degradación abiótica
 - Reacciones hidrolíticas o de sustitución

- Reacciones fotolíticas
- Reacciones redox.

Tal y como refleja la figura 2, la mayor parte de estos procesos actúan de forma simultánea, influyéndose mutuamente, siendo el proceso de adsorción el más fundamental de todos ellos, puesto que al determinar la cantidad de plaguicida disponible en solución influirá en todos los demás (Bayley y White 1970); por ejemplo la volatilización, lixiviación y biodisponibilidad disminuyen con la adsorción (Day et al 1968 y Guenzi y Beard 1974) mientras que otros como la degradación química o el transporte en suspensión (escorrentía), se verían favorecidos (Armstrong et al 1967, McCarthy y Zachara, 1989).

Todos los procesos implicados en la dinámica de los plaguicidas en el suelo, a excepción de la adsorción por la planta o insecto, que es la finalidad perseguida, no sólo suponen una pérdida de eficacia sino que además tienen como consecuencia final la presencia de estos compuestos como contaminantes, no ya en el suelo, sino en las aguas superficiales y subterráneas, incluso lejos del sitio de aplicación.

1. PROCESOS DE TRANSFERENCIA

A. Procesos de adsorción-desorción

El proceso de adsorción es el paso de un soluto desde una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin producir cambios en la composición de esta última (Osgerby, 1970); al soluto adsorbido a la fase sólida se le llama adsorbato y al sólido se le denomina adsorbente. Los procesos de adsorción ocurren más frecuentemente entre la fase sólida y la solución del suelo, puesto que la fase sólida del suelo siempre está rodeada de una fina capa de agua, sólo en casos de extrema aridez se produciría la adsorción sólido-gas (Pignatello, 1989). Según Calvet (1989) el adsorbato puede ser tanto una especie iónica

como una molécula neutra y este proceso podría llevarse a cabo tanto en los macroporos como en los microporos del suelo. El concepto adsorbente-adsorbato puede ser aplicado al caso de los plaguicidas, de modo que se puede producir una atracción molecular entre estos adsorbatos, y los componentes del suelo (adsorbentes). Los procesos de adsorción-desorción vienen determinados en gran medida por la cantidad de superficie de contacto del sólido que como es inversamente proporcional al tamaño, resulta evidente que los principales componentes del suelo implicados en la adsorción sean los constituyentes de las fracciones más finas o fracción coloidal en sus dos vertientes: orgánica e inorgánica (Bayley y White, 1970). El proceso por el cual las moléculas adsorbidas vuelven a la solución de suelo o a su fase gaseosa se denomina desorción, que puede ser total, en cuyo caso hablamos de adsorción reversible (Wauchope y Miers 1985), o puede que no lo sea en gran medida (Koskinen y Cheng, 1983, Cox et al, 1994), y en este caso hablamos de adsorción irreversible. La irreversibilidad o histéresis es otro aspecto de gran importancia en lo que respecta a la dinámica de los plaguicidas en el suelo. Aunque algunos han apuntado que la histéresis frecuentemente encontrada en las isothermas de adsorción-desorción de plaguicidas en suelos puede deberse a artefactos experimentales (Koskinen et al, 1979), los fenómenos de histéresis pueden reflejar también la presencia de plaguicida fuertemente adsorbido o atrapado en los poros de la materia orgánica o de las partículas de arcilla y, por tanto, irreversiblemente adsorbido a los coloides del suelo (diToro y Horzempa, 1982; Wauchope y Miers, 1985). Recientemente se ha presentado un método basado en el intercambio isotópico capaz de cuantificar la fracción del plaguicida adsorbido de forma irreversible en un experimento de adsorción y que podría tener una gran utilidad en su incorporación a modelos que tienen en cuenta la irreversibilidad (Celis y Koskinen, 1999 a y b).

Los procesos de adsorción-desorción tienen gran importancia, puesto que al determinar la cantidad de herbicida presente en la solución de suelo, controlará todos los demás procesos que le afectan: por ejemplo, la adsorción del plaguicida pueden producir una disminución de: la volatilización (Chester et al, 1989); la biodisponibilidad (Walker et al. 1989); el transporte por escorrentía (Jamet, 1993); y el movimiento vertical de los plaguicidas a lo largo del perfil

del suelo, disminuyendo así el riesgo de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (Beck, 1993). Por otro lado los procesos de adsorción pueden catalizar procesos de degradación química (Mortland, 1970; Chester et al, 1989 Cox et al 1994) pero pueden proteger a los plaguicidas adsorbidos de la degradación biótica y fotoquímica. Por el contrario los procesos de desorción incrementan la volatilización, la biodisponibilidad y el transporte de plaguicidas.

Importancia de las características físicas y químicas del plaguicida en la adsorción.

El conocimiento de las propiedades físico-químicas de los plaguicidas puede permitir una estimación acerca de su posible comportamiento de cara al proceso de adsorción. Entre las características que parecen más determinantes destacan:

A.- Estructura molecular. Es una de las características que más influyen en el proceso de adsorción. Bailey y White (1970) han sugerido distintos factores estructurales que determinan el carácter químico de los plaguicidas:

1. La naturaleza de los grupos funcionales, tales como carboxilo (-COOH), carbonilo (C=O), hidroxilo (-OH) y amino (-NH₂), puesto que le confieren el carácter ácido, básico o anfótero, en definitiva su carácter polar, iónico ó ionizable y neutro.
2. Naturaleza de otros grupos sustituyentes, los cuales pueden alterar el comportamiento de los grupos funcionales. Por ejemplo la presencia de grupos captadores o dadores de electrones cercanos a un grupo carbonilo, alteran su tendencia para formar enlace de H.
3. Posición del grupo sustituyente respecto del funcional, puesto que puede aumentar o impedir su adsorción. Así por ejemplo, sustituyentes muy voluminosos próximos a un grupo funcional pueden dificultar por impedimento estérico la accesibilidad de

dicho grupo funcional a la superficie del adsorbente (Koskinen y Harper, 1990)

4. La presencia y la magnitud de las insaturaciones en la molécula, que puede afectar al balance liofílico-liofóbico.

B. Carga molecular. La carga del plaguicida y su distribución son factores muy importantes en el fenómeno de adsorción. Algunos plaguicidas son catiónicos y otros aniónicos, pudiendo adsorberse por enlace iónico. En otros la carga puede ser débil, produciéndose entonces una simple polaridad de la molécula. Pero si la carga del plaguicida es relativamente fuerte se origina la disociación de la molécula y por tanto una mayor adsorción siempre proporcional a su densidad de carga. En este caso la adsorción depende del pH del suelo (Weber 1982; Che et al, 1992; Weber y Swain, 1993).

C. Tamaño molecular. El peso molecular tiene un notable efecto sobre la magnitud de la adsorción y sobre su posibilidad de adsorberse en la superficie externa de las arcillas expansibles como es el caso de las esmectita. Experimentalmente se ha demostrado que las grandes moléculas son mucho menos fijadas sobre esta arcilla que las de menor tamaño (Sanchez y Sanchez, 1977 a y b; 1980 a y b). Además el tamaño de la molécula influye en la solubilidad en agua y por tanto de forma indirecta en la adsorción.

D. Solubilidad en agua. En algunos resultados publicados se muestra que la relación entre la solubilidad de un plaguicida y su grado de adsorción no están muy claras. Según Chiou y Kile (1994) existe una relación inversa entre la solubilidad en agua de un compuesto orgánico y su adsorción a la materia orgánica del suelo, pero esta relación variará considerablemente según la polaridad del compuesto. En el caso que se considere la adsorción por los componentes minerales, generalmente más abundantes, esta relación es precisamente la contraria, cuanto más polar y más soluble sea el herbicida más se adsorberá.

Relevancia de la composición coloidal del suelo en la adsorción.

La fracción arcilla o coloidal de los suelos se define como aquella que engloba las partículas de diámetro inferior a 2 μm . Debido a su elevada superficie específica y reactividad superficial, los componentes de la fracción arcilla se consideran los principales responsables de las interacciones que tienen lugar entre la fase sólida del suelo y los compuestos orgánicos que a él llegan, principalmente en solución. Los componentes coloidales no sólo determinan las propiedades adsorbentes sino también la mayoría de las propiedades físicas y químicas de los suelos, ya que éstas suelen estar relacionadas con las partículas de pequeño tamaño. De los distintos componentes del suelo, los minerales de la arcilla (principalmente del grupo de las esmectitas), los óxidos metálicos y la materia orgánica aportan gran parte de la superficie responsable de la adsorción de compuestos orgánicos. La importancia relativa de cada uno de estos componentes depende en gran medida de las características químicas y estructurales del compuesto orgánico en cuestión. La fracción arcilla o coloidal del suelo tiene dos componentes fundamentales: los componentes orgánicos y los minerales.

1. Componentes orgánicos

Los componentes orgánicos de la fracción coloidal del suelo se pueden dividir en dos grandes grupos: sustancias no húmicas y sustancias húmicas. Las *sustancias no húmicas* son un grupo de compuestos orgánicos formado por glúcidos, proteínas, lípidos, ácidos orgánicos y otros compuestos de bajo peso molecular procedentes de restos animales y vegetales. Son, por lo general, fácilmente atacados o degradados por los microorganismos, lo que hace que el tiempo de vida media de estas sustancias en el suelo sea relativamente corto (Khan, 1980). Las *sustancias húmicas* se forman a partir de las no húmicas a través de procesos de biodegradación y de síntesis. Son mucho más estables, por lo que constituyen el grueso de la materia orgánica de la mayoría de los suelos (Khan, 1980).

Las sustancias húmicas se caracterizan por tener una estructura química compleja y amorfa, carácter ácido, color oscuro y elevado peso molecular (Aiken et al, 1985). Se considera que están formadas por un esqueleto fundamentalmente aromático, a base de heterociclos nitrogenados, quinonas, fenoles y ácidos benzoicos, con cadenas alifáticas laterales. Estudios recientes parecen indicar que más que polímeros tridimensionales, las sustancias húmicas son predominantemente lineales con puentes de unión entre diferentes puntos de los tramos lineales (Oades, 1989). Una hipotética estructura se muestra en la figura 3a (Stevenson, 1982). La definición del tipo de sustancia húmica se hace clásicamente en función de su solubilidad en medio ácido o básico (Schnitzer y Khan, 1972), lo que constituye a su vez el método de separación y fraccionación a partir de los suelos. De acuerdo con este esquema de solubilización las sustancias húmicas se dividen en: a) Ácidos fúlvicos: solubles en medios ácido y alcalino; b) Ácidos húmicos: solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido y c) Huminas: insolubles en ambos

Estructuralmente los ácidos húmicos, los ácidos fúlvicos y las huminas son muy similares, diferenciándose sólo en el peso molecular y en el contenido en grupos funcionales. La insolubilidad de las huminas parece ser debida a que están fuertemente adsorbidas o enlazadas a componentes inorgánicos del suelo (Khan, 1980). Los grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas son muy numerosos y variados e incluyen grupos carboxílicos, carbonilos, hidroxilos, sulfidrilos, aminos, sulfónicos, etc. Los grupos carboxilos e hidroxilos son los principales responsables de su elevada capacidad de intercambio catiónico, dependiente del pH, así como de su capacidad para complejar metales.

Por su naturaleza aromática y contenido en grupos funcionales polares, las sustancias húmicas tienen un doble carácter hidrófobo e hidrófilo, por lo que en solución acuosa podrían adoptar una conformación esférica (Fig. 3b) de forma que las regiones hidrófobas quedaran hacia el interior mientras que la mayoría de los grupos polares quedan próximos a la periferia (Wershaw, 1986; Oades, 1989). Los grupos periféricos polares son responsables del hinchamiento de las sustancias húmicas en solución acuosa, pudiendo adsorber de 2 a 6 veces su propio peso de agua (Ahlrichs, 1972). Existen, no obstante, grupos internos

responsables de una cierta capacidad de cambio iónico que ocurre lentamente en comparación con los grupos periféricos (Oades, 1989).

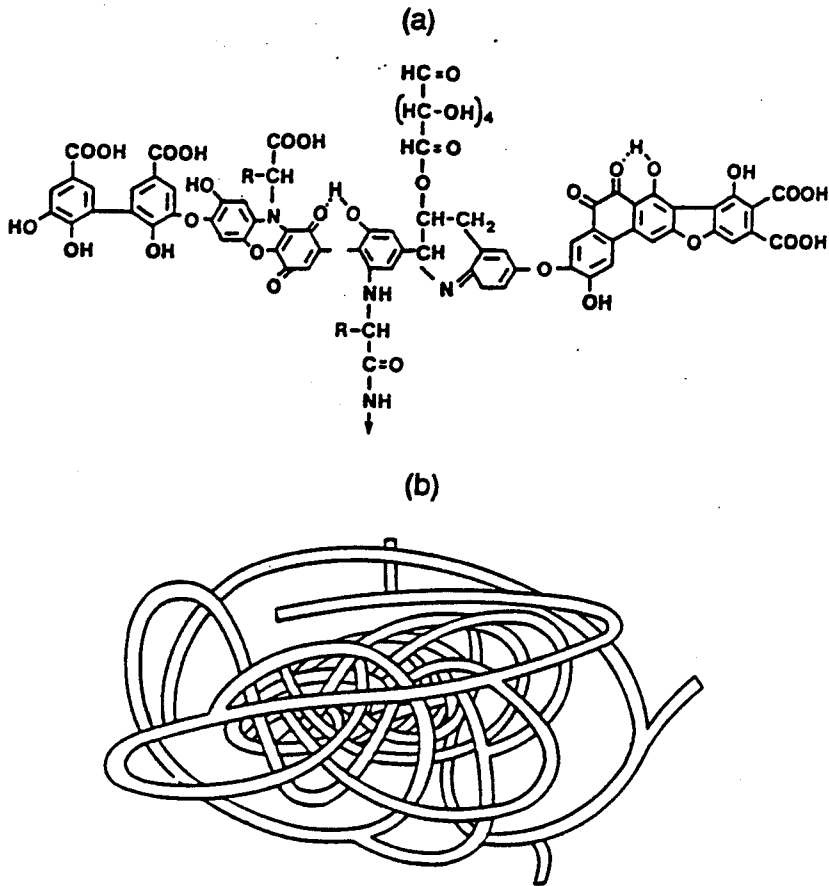


Figura 3: a) Tramo inicial de la estructura química de un ácido húmico propuesta por Stevenson (1982), b) Configuración del polímero en solución acuosa según Oades (1989)

Los compuestos orgánicos apolares interactúan fundamentalmente con las regiones hidrofóbicas de la materia orgánica del suelo de forma que la adsorción es menor al aumentar el contenido en grupos funcionales polares (Rutherford et al, 1992). Por el contrario, las regiones hidrofílicas contribuyen a la retención de

solutos polares, más aún teniendo en cuenta que la saturación en agua de la materia orgánica del suelo en solución aumenta todavía más su polaridad y, por tanto, su compatibilidad con los solutos polares (Rutherford y Chiou, 1992)

Excepto en el caso de solutos polares o suelos con bajos contenidos en materia orgánica se considera que los coloides orgánicos del suelo juegan un papel prioritario en los procesos de adsorción. Es frecuente obtener una correlación bastante alta adsorción-contenido de materia orgánica (Wolfe et al, 1990), lo que según Chiou et al (1985) es una consecuencia de la alta afinidad de las moléculas de agua por las superficies minerales, que quedan por tanto excluidas para la adsorción de compuestos orgánicos.

La retención de compuestos orgánicos por la materia orgánica del suelo ocurre por partición o disolución del soluto en la materia orgánica, más que por adsorción o interacción específica en la superficie (Chiou et al. 1979, 1983), el soluto se reparte entre la solución del suelo y la materia orgánica igual que lo haría en dos líquidos inmiscibles de diferente polaridad, lo que da lugar a isothermas de adsorción lineales hasta concentraciones de soluto relativamente altas. Los bajos calores de adsorción, la ausencia de competitividad en la adsorción y los pequeños valores de superficie específica de la materia orgánica obtenidos por adsorción de N₂ apoyan esta teoría de retención por partición (disolución) más que por adsorción superficial (Rutherford et al., 1992).

Basándose en la importancia de la materia orgánica del suelo en la retención de compuestos orgánicos y la linealidad de las isothermas, muchos autores utilizan un coeficiente de distribución normalizado al contenido en carbono orgánico del suelo, %CO, esto es:

$$K_{CO} = \frac{K_d}{\%CO} * 100$$

Se ha observado que los valores de K_{CO} para un compuesto orgánico determinado y diferentes suelos están mucho más próximos que los valores de K_d correspondientes (Hamaker y Thompson, 1972), lo que simplemente refleja la importancia de la materia orgánica en la adsorción. Para un compuesto orgánico determinado, las diferencias en los valores de K_{CO} obtenidos para

diferentes suelos pueden ser debidas a diferencias en la composición de la materia orgánica del suelo de los mismos.

2. Componentes minerales

La fracción coloidal inorgánica del suelo está compuesta en su mayoría por minerales de la arcilla o silicoaluminatos principalmente laminares y por óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos metálicos, fundamentalmente de Fe, Al y Si. El término "arcilla", generalmente se refiere a material inorgánico de tamaño menor de 2 μm , mientras que mineral de la arcilla" se refiere a un tipo específico de minerales que se encuentran en la fracción de tamaño "arcilla" ($<2\mu\text{m}$) de los suelos (Moore y Reynolds, 1989)

Los *minerales de la arcilla* son en general silicatos laminares cuya estructura se puede derivar de la unión de unidades tetraédricas Si-O y unidades octaédricas Al-(O,OH) ó Mg-(O-OH). Capas bidimensionales de tetraedros condensan con capas bidimensionales de octaedros dando lugar a láminas tridimensionales cuyo apilamiento origina la estructura global del mineral. Los minerales de la arcilla están dotados de unas propiedades coloidales muy marcadas, debido a la finura de sus partículas. Están caracterizados por su alta superficie específica, que varía desde 1 m^2/g para partículas con diametro esférico próximo a los límites superiores establecidos para la arcilla (2 μm), a 880 m^2/g para la montmorillonita y vermiculita, que tienen superficies internas accesibles al agua, electrolitos y algunos compuestos orgánicos como pueden ser los plaguicidas. En algunos casos al ponerse en contacto con el agua las unidades estructurales laminares pueden sufrir una expansión o hinchamiento (Caillere et al, 1982). La carga negativa laminar se origina por sustituciones isomórficas en las láminas de los cationes de mayor carga por otros de menor carga, generalmente aluminio por silicio y magnesio por aluminio. Está compensada por cationes intercambiables en la solución del suelo próximos a la superficie de las arcillas. La tabla 1 recoge las superficies específicas y capacidades de cambio catiónico (CCC) de algunas de estas arcillas. (Bailey y White 1964).

Tabla 1: Capacidades de cambio catiónico (C.C.C) y superficie específica de algunos componentes de la fracción coloidal inorgánica del suelo (Bayley y White, 1964).

Mineral	C.C.C (meq./100g)	Superficie específica (m ² /g)
Vermiculita	100-150	600-800
Montmorillonita	80-150	600-800
Ilita	10-40	65-100
Caolinita	3-15	7-30
Oxidos e hidróxidos	2-6	100-800

Como la montmorillonita y la vermiculita tienen mayor superficie específica y C.C.C., su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos es mayor que en el caso de otros minerales de la arcilla no expansibles (Loux et al., 1989; Weber et al., 1986; Sánchez-Camazano y Sánchez Martín, 1990; Cox et al, 1993, Hermosín et al, 1993)). Según Green (1974), el grado en que estas superficies adsorben moléculas orgánicas depende principalmente de la naturaleza de los cationes de cambio, el grado de hidratación de la arcilla y las propiedades de la molécula orgánica en cuestión. La adsorción de plaguicidas en los minerales de la arcilla puede ocurrir fundamentalmente en los cationes de cambio, bien directamente o por medio de moléculas de agua coordinadas a los cationes de cambio, los oxígenos basales de la caolinita y de los bordes de láminas de los silicatos laminares (Calvet, 1989). Más recientemente se ha puesto de manifiesto que los micrositios hidrófobos situados entre las cargas de los espacios interlaminares pueden adsorber moléculas orgánicas neutras por simple interacción hidrofóbica (Laird , Celis et al, 1997) o incluso por interacción donador-aceptor de electrones (Hederlain y Schwarzernech 1993, Weiss et al, 1997)

Casi todos los suelos contienen al menos una pequeña cantidad de *óxidos metálicos coloidales* que incluyen hidróxidos, oxohidróxidos y óxidos

propiamente dichos, siendo los de aluminio, silicio y sobre todo los de hierro especialmente abundantes (Ahlrichs, 1972; Schwertmann y Taylor, 1989). La estructura de los óxidos metálicos consiste en un empaquetamiento cúbico ó hexagonal compacto de aniones O^{2-} y/o OH^- con los cationes metálicos (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{3+}) ocupando posiciones octaédricas. Los diferentes óxidos metálicos se diferencian en la disposición de las unidades octaédricas y en el grado en el que éstas comparten vértices (un O compartido), aristas (2 O compartidos ó caras (3 O compartidos)).

Como muestra la tabla 1, los óxidos de y oxohidróxidos se caracterizan por tener una alta superficie específica, lo que implica que pueden ser buenos adsorbentes de compuestos orgánicos, fundamentalmente aniónicos (Hingston et al, 1977, 1980; Calvet, 1989; Madrid y Díaz Barrientos, 1991; Hermosín y Cornejo, 1991 Celis et al, 1999). Una de las propiedades más importantes de los óxidos metálicos es la variabilidad de su carga superficial en función del pH del medio (Hingston et al, 1972). En suspensión acuosa los átomos metálicos terminales del óxido completan sus esferas de coordinación con grupos hidroxilos y moléculas de agua que adsorben H^+ y OH^- dependiendo del pH de la solución. El pH al cual las cantidades adsorbidas de H^+ y OH^- es la misma y se denomina punto de carga cero del óxido (pcc).

Los óxidos metálicos pueden presentarse con muy diferentes grados de cristalinidad (Dixon y Weed, 1989). En el caso de los óxidos amorfos la superficie específica puede llegar a ser de hasta $800\text{ m}^2/\text{g}$ (Bayley y White, 1964), lo que unido a la reactividad de su superficie los hace ser, en general, más activos desde el punto de vista fisicoquímico que los óxidos cristalinos (Ahlrichs, 1972). Por tanto la tendencia de los óxidos de hierro a permanecer en estado amorfo incrementa su actividad superficial, lo que unido a su abundancia hace que sean considerados los más importantes de los óxidos metálicos presentes en los suelos.

Predicción de la adsorción en función de la composición de los suelos

Un aspecto que ha recibido una gran atención ha sido el intentar correlacionar la adsorción de un plaguicida en un suelo con la composición de dicho suelo. Tradicionalmente se ha considerado a la materia orgánica del suelo, por su carácter hidrofóbico como principal responsable de la adsorción de los plaguicidas y especialmente de los plaguicidas no iónicos (Hamaker y Thompson, 1972). Por su carácter hidrofílico, las superficies minerales se encontrarían fuertemente hidratadas y contribuirían poco a la adsorción. Incluso se asume frecuentemente que la adsorción de un plaguicida en un suelo es directamente proporcional al contenido en materia orgánica del suelo considerado, y la constante de proporcionalidad, K_{CO} , se incorpora en numerosos modelos como indicador de la adsorción. Sin embargo, cada vez existen más evidencias de que en numerosas situaciones, como es el caso de plaguicidas iónicos y de elevada polaridad, suelos con bajos contenidos en materia orgánica o con altos contenidos en minerales de la arcilla, no es correcto ignorar el papel de las superficies minerales en el proceso de adsorción (; Weber et al, 1986; Reddy y Gambrel, 1987; Calvet, 1989, Hederlain y Schwarzernebech, 1993 Laird, 1996). Herмосín y Cornejo (2000) proponen que en el caso de plaguicidas polares o suelos con bajos contenidos en materia orgánica, la adsorción podría estar más relacionada con el contenido de arcilla en su conjunto, es decir, la suma de los coloides orgánicos y minerales, más que con el contenido en materia orgánica. Como alternativa al K_{CO} proponen el uso de un coeficiente de adsorción normalizado al contenido en arcilla, K_{clay} , que podría ser más real en la modelización de la adsorción para suelos con bajos contenidos en materia orgánica, así como para plaguicidas con alta polaridad como los que se han ido introduciendo en las últimas décadas. Weidenhaut et al. 1997 definen esta constante de distribución K_{dclay} como:

$$K_{dclay} = K_{dmin} + K_{dCO} = f_{min} K_{min} + f_{CO} K_{CO}$$

Donde, f_{min} representa la fracción mineral (minerales de la arcilla, sílice y óxidos de magnesio), K_{min} es el coeficiente de adsorción del plaguicida en la

superficie mineral; f_{CO} es la fracción de partículas orgánicas y K_{CO} la constante de partición de los plaguicidas en el carbón orgánico natural.

La predicción de la adsorción a partir de la composición coloidal es aun más compleja si tenemos en cuenta que los procesos de asociación entre los diferentes componentes del suelo pueden alterar en gran medida la capacidad adsorbente de los componentes individuales. En trabajos recientes, se ha observado una reducción del 60% en la capacidad adsorbente de la materia orgánica por su asociación con óxidos de Fe para los herbicidas atrazina, simazina y 2,4-D, y que los recubrimientos superficiales de Fe duplicaban la capacidad adsorbente de la montmorillonita para estos mismos herbicidas a pesar de no ser adsorbidas las s-triazinas por el óxido de Fe puro (Celis et al, 1998), ni el 2,4-D por la montmorillonita (Celis et al, 1999).

B. Transporte por escorrentía y lixiviación

Escorrentía

El proceso de escorrentía tiene lugar cuando la precipitación o el riego supera la tasa de infiltración de agua. Según Wauchope (1978), las pérdidas por escorrentía tienen lugar en disolución en el caso de plaguicidas con solubilidades > 2 mg/l y fundamentalmente adsorbido a los coloides del suelo para plaguicidas con solubilidades < 2 mg/l. Los factores más importantes que determinan las pérdidas por escorrentía son las condiciones climáticas, las características del suelo y del plaguicida y las prácticas culturales. La existencia de plaguicidas en las aguas superficiales lejos del lugar de aplicación es un factor indicativo de este proceso. Se estima que 160 t de atrazina, 71 t de simazina, 56 t de metolachlor y 18 t de alaclor entran en el golfo de México anualmente procedentes del río Mississippi a causa de los procesos de escorrentía (Pereira y Hostettler, 1993). La aplicación de plaguicidas al campo conlleva inevitablemente la contaminación de las aguas superficiales mediante

este proceso, al menos que las condiciones climáticas o los riegos no se produzcan en el momento en el que los residuos de plaguicida se encuentren en la superficie. La dificultad para predecir este proceso hace que los modelos actuales no predigan de forma absoluta las concentraciones de plaguicida en las aguas de escorrentía sino más bien establecen las condiciones que disminuyen las pérdidas y sugieren medidas más apropiadas para minimizar el proceso, como la aplicación a una cierta profundidad o el empleo de formulaciones de liberación controlada.

Lixiviación

Es el proceso por el cual el agua, procedente de la lluvia o riego, arrastra o disuelve moléculas de plaguicida dando lugar a un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo tiene incidencia o implicaciones tanto en la efectividad del plaguicida como en la contaminación de aguas subterráneas. El riesgo de contaminación de acuíferos y aguas subterráneas por el transporte vertical está determinado tanto por el balance entre la velocidad de transporte a través del suelo como por su adsorción y degradación a lo largo del perfil del suelo, ya que en ambos procesos disminuyen el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas (Bowman, 1989). Entre los factores que afectan a la lixiviación cabría destacar los siguientes:

Adsorción por los coloides del suelo. La movilidad de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo es directamente proporcional a la solubilidad del plaguicida e inversamente proporcional a la adsorción (Beck et al. 1993). Los coloides minerales y la materia orgánica son los principales componentes del suelo en lo que adsorción se refiere. En los horizontes más superficiales, la materia orgánica del suelo es el factor determinante, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación (Bouchar y Lavi 1985) y a medida que aumenta la profundidad, es la fracción mineral, arcillas y óxidos metálicos, los que controlan los procesos de adsorción-desorción (Beck et al, 1993). Si se produce el fenómeno de desorción, el plaguicida es devuelto a la solución del suelo,

pudiendo por tanto mobilizarse a lo largo del perfil mediante los procesos de percolación (Worrall et al 1999). Asimismo, cabe destacar que los coloides en suspensión pueden dar lugar a un transporte facilitado, que desde el punto de vista medioambiental será muy relevante en el caso de: a) partículas coloidales en suspensión abundantes; b) plaguicidas fuertemente adsorbidos y c) plaguicidas con baja solubilidad en agua.

Características físico-químicas del plaguicida. Las principales características del plaguicida que van a influir en el fenómeno de lixiviación a través del perfil del suelo son: su ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor y la naturaleza lipofílica (Weber et al, 1980). Los herbicidas catiónicos, como es el caso del Paraquat y el Diquat, son poco móviles, debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de cambio catiónico de los coloides del suelo (Koskinen y Aglimod, 1993). Herbicidas con propiedades básicas como las s-triazinas, presentan una movilidad de baja a moderada, que será dependiente del pH de los suelos, teniendo en cuenta la relación inversa existente entre el pH y la adsorción, de modo que la movilidad será mayor bajo condiciones neutras o alcalinas que bajo condiciones ácidas. En cambio los herbicidas ácidos, como es el caso del picloram, dicamba, 2,4-D, bentazona, son muy móviles, debido a su baja adsorptividad. Los herbicidas no iónicos poco solubles en agua, como la trifluralina, son muy poco móviles en solución debido a su baja solubilidad (Calderon et al 1999), pero pueden ser móviles en estado gaseoso debido a su alta presión de vapor, que conlleva su pérdida por volatilización (Glotfelty y Caro, 1975) y los herbicidas muy solubles, como la hexazinona y el fenuron, son muy móviles, debido a su baja adsorptividad.

Estructura del suelo y prácticas culturales. El movimiento vertical de plaguicidas en el suelo tiene lugar a través de macroporos (flujo preferencial) donde predominan los procesos de transporte hidrodinámico y difusión y más lentamente a través de microporos donde predominan los procesos de difusión, adsorción y degradación demostrándose que un mismo compuesto puede comportarse de forma diferente en suelos con distinta porosidad (Cox et al, 1994a). Ya que la estructura del suelo y su porosidad se alteran por las prácticas

culturales como adición de residuos (Cox et al, 1997) y sistemas de laboreo de conservación, estas prácticas influyen en la movilidad de los plaguicidas. La adición de residuos, aunque en general disminuye la movilidad, produce efectos que dependen del tipo de residuos, característica del plaguicida y componentes del suelo. Cox et al (2000) han demostrado que la lixiviación de simazina disminuyó por la adición de una enmienda húmica a un suelo arenoso debido a un aumento en la adsorción y degradación del herbicida ,mientras que para el herbicida 2,4-D, la lixiviación fue mayor, debido a la formación de complejos materia orgánica disuelta-2,4-D en disolución. La adición de alpechín a un suelo arcilloso (Cox et al, 1997), produjo una gran disminución en la movilidad de clopiralida y metamitrona debido a una gran disminución el tamaño de poro. Existe también una gran controversia respecto al efecto del laboreo de conservación (LC) en la lixiviación de plaguicidas, algunos autores encuentran una reducción de la lixiviación bajo LC que atribuyen al mayor contenido en materia orgánica (Calderón et al 1999), mientras otros autores encuentran una mayor lixiviación bajo LC y lo atribuyen a una mayor continuidad de macroporos que no son destruidos por la labor (Insensee y Saghedi, 1995).

Intensidad y frecuencia de lluvia/riego. El aporte de agua al suelo, ya sea de lluvia o de agua de riego, es un factor de gran importancia en lo que se refiere a persistencia y lixiviación de plaguicidas en los suelos. La intensidad, frecuencia, distribución y estacionalidad del agua aplicada afectan enormemente el movimiento y la distribución de los plaguicidas en el suelo. La retención de plaguicidas en el suelo, aumenta progresivamente con el tiempo tras la aplicación, por tanto las lluvias al principio de la aplicación tendrán gran influencia en la cantidad de herbicida lavada Wauchope (1978) y por tanto en la contaminación. De este modo, cuando los plaguicidas son aplicados en otoño , el riesgo de lavado y por tanto el riesgo de contaminación será mayor que si el plaguicida es aplicado durante la primavera, ya que en este último caso, el plaguicida permanecerá más tiempo en el horizonte superficial donde su degradación se verá favorecida por las altas temperaturas estivales (Nicholls, 1988).

C. Volatilización

La volatilización puede definirse como la transferencia de un compuesto desde la solución del suelo a la fase gaseosa, este proceso ocurre principalmente durante la aplicación y posteriormente afecta al plaguicida que permanece en la superficie del suelo o de las plantas (Thomas, 1982). El fenómeno de volatilización depende de distintos factores como son : a) las características del propio plaguicida (presión de vapor, solubilidad en agua); b) del suelo, como son la humedad, estructura y porosidad del suelo, su contenido en materia orgánica y arcilla; c) climáticos como la velocidad del viento y la temperatura, el balance hídrico y d) los relacionados con su aplicación, como la profundidad de aplicación del plaguicida, el método de riego y las prácticas culturales (Jury et al 1987, Spencer, 1982). Los procesos que limitan la difusión de vapor, como por ejemplo los procesos de adsorción, disminuyen la volatilización (Chester et al, 1989, Taylor y Spencer, 1990). Por tanto, la composición coloidal del suelo es de gran importancia en lo que respecta a la volatilización de plaguicidas en la superficie del suelo.

D. Adsorción por plantas y organismos.

Este es el proceso para el cual los plaguicidas son aplicados, es decir, ser adsorbidos por plantas u organismos vivos (plagas) que se quieren destruir. Al ejercer su acción parte es metabolizada y por tanto degradada y otra parte residual queda asociada a los residuos de plantas y organismos. La adsorción por parte de la planta de los productos fitosanitarios existentes en el suelo se realiza a través del sistema radicular hasta incorporarse al sistema vascular. En la mayoría de los casos la adsorción de estos productos se realiza junto con el agua adsorbida, viéndose afectado este proceso por factores como el grado de adsorción del plaguicida al suelo, que como consecuencia limitaría su movimiento. La gran variedad de plantas y organismos resistentes a determinados plaguicidas, lo son porque lo metabolizan a compuestos no

tóxicos, lo que constituye una vía natural de detoxificación (Schmidt y Fedtke, 1977).

2. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN.

Los plaguicidas son susceptibles de experimentar una gran variedad de transformaciones en el medio ambiente, que incluyen la degradación química y el metabolismo microbiano. Las transformaciones microbiológicas están catalizadas exclusivamente por enzimas, mientras que en el caso de las transformaciones químicas están mediadas por gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Este tipo de reacciones son responsables en gran medida de la desaparición del plaguicida del suelo (Cheng y Lehmann, 1985), limitando de esta forma la contaminación de plantas y aguas superficiales y subterráneas pero a su vez pueden dar problemas de pérdidas de eficacia (Racke y Coats, 1990)

A. Degradación biótica

Hay estudios que indican que para muchos plaguicidas su principal destino una vez que se encuentran en el medio ambiente es el metabolismo microbiano. Los microorganismos degradadores de plaguicidas se encuentran tanto en suelos, en medios acuáticos, como en aguas residuales de tratamiento de plantas, además de que un gran número y diversidad de microorganismos pueden ser encontrados en suelos de cultivo.

Existen numerosos estudios acerca de la influencia de las condiciones ambientales como la temperatura y la humedad del suelo en la biodegradación. En general la tasa de biodegradación aumenta con la temperatura y con el aumento de la humedad del suelo hasta la capacidad de campo (Parker y Doxtader, 1983; Allen y Walker, 1987), debido a un aumento de la población

microbiana. Por otro lado, la proporción y extensión de la degradación de plaguicidas por microorganismos puede variar enormemente dependiendo de factores como la estructura química del plaguicida, el tipo de suelo, el número de microorganismos específicos encargados de degradar un plaguicida en concreto y su afinidad por dicho plaguicida, así como de otros parámetros medioambientales. La extensión del metabolismo microbiano puede ir desde transformaciones menores que no afectan significativamente las propiedades químicas o toxicológicas del herbicida, hasta procesos de mineralización, como es la degradación del herbicida hasta la obtención de CO_2 , H_2O , NH_4^+ , Cl^- , etc. La tasa de metabolismo puede oscilar entre extremadamente lento, vida media de años, hasta rápida, vida media de días.

Por lo general el porcentaje de degradación del plaguicida, queda reducido por la adsorción coloidal, Walker y Thompson (1977) determinaron que la tasa de degradación de linuron se correlacionaba significativamente con el contenido en materia orgánica del suelo, el contenido en minerales de la arcilla, la respiración del suelo y la adsorción por dicho suelo. Concretamente el efecto de la materia orgánica en los procesos de biodegradación es doble, por una parte al adsorber plaguicidas reduce la biodegradación (Shea y Weber, 1983; Mersie et al., 1985; Walker et al, 1989), pero por otra parte da lugar a un aumento de la población microbiana y por tanto a una mayor tasa de degradación de plaguicidas biodegradables (Walker y Wech, 1989).

La mayoría de los plaguicidas utilizados, que suelen ser susceptibles a transformaciones enzimáticas, no son utilizados como sustrato único de crecimiento por los microorganismos, sino por el proceso de cometabolismo (Horvath, 1972), no obstante existen microorganismos específicos que degradan a un tipo de plaguicidas, bien espontáneamente o por adaptación inducida por aplicaciones repetidas

Las transformaciones enzimáticas de la mayoría de los plaguicidas son generalmente debidas a reacciones de oxidación, reducción o hidrolíticas. Las reacciones hidrolíticas y de oxidación pueden ser producidas por hongos y bacterias, mientras que las de reducción son reacciones más típicas de bacterias. Las reacciones oxidativas tienen lugar unicamente bajo condiciones oxidativas

(presencia de oxígeno), las reductivas en condiciones anaerobias (ausencia de oxígeno), y las hidrolíticas bajo ambas condiciones.

B. Degradación abiótica

Las transformaciones químicas son otra ruta importante que elimina los pesticidas del suelo y pueden tener lugar tanto en la solución del suelo como adsorbido a superficies. El grado de degradación puede oscilar mucho dependiendo del mecanismo o tipo de reacción, de la estructura química y de las concentraciones relativas de las especies o componentes que actúen de catalizadores como protones, hidroxilos, metales de transición y partículas de arcilla. Por lo general este tipo de reacciones se clasifican en hidrolíticas, fotolíticas y reacciones redox. Todas estas reacciones suelen ser catalizadas en mayor o menor medida por las superficies de arcillas, óxidos metálicos, superficie de sustancias húmicas y materiales orgánicos diversos (Mortland, 1970; Hayes, 1970; Nearpass, 1972; Cornejo et al. 1983). En general las reacciones químicas de degradación de pesticidas, salvo en casos puntuales, tienen menos importancia medioambiental que las biológicas, puesto que la tasa de reacción es más lenta debido a la competición de los oxidantes por la materia orgánica.

Reacciones hidrolíticas y de sustitución: Una gran variedad de grupos funcionales presentes en las moléculas de plaguicidas son susceptibles a hidrólisis y estas reacciones hidrolíticas son catalizadas por ácidos (bajo pH), bases (alto pH) y/o metales de transición (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}). En consecuencia parámetros medioambientales como el pH, la composición mineral y concentración, y el contenido en arcilla, pueden afectar en gran medida las tasas de hidrólisis. Son numerosos los trabajos sobre degradación de plaguicidas y otros compuestos orgánicos catalizada por la superficie de las arcillas en partícula por sus cationes de cambio: mientras mayor sea la carga efectiva de estos cationes, mayor es el efecto polarizante sobre las moléculas de agua

coordinadas a ellos y por tanto mayor la acidez superficial (Mortland, 1966). Esto ha sido observado por Cox et al (1994) y Sánchez-Camazano y Sánchez-Martín (1991) que observaron que la hidrólisis de metomilo y azinfosmetil respectivamente, en medio acuoso está catalizada por la superficie de diferentes esmectitas, estando el efecto catalítico relacionado con la carga laminar y naturaleza de los cationes de cambio.

Otros factores como el mecanismo de reacción y la estructura química del plaguicida, también juegan un papel muy importante en la tasa de degradación: como regla general, los ésteres de ácidos carboxílicos, carbamatos y organofosforados, son susceptibles a la hidrólisis básica, mientras que las sulfonilureas lo son a la ácida (Blair y Martin, 1988) y los compuestos clorados son susceptibles a reacciones de sustitución (hidroclorinación), este sería el caso de plaguicidas como la atrazina, alaclor y metolaclor. Estas reacciones son catalizadas por metales de transición asociados a las arcillas y sustancias húmicas (Nearpass 1972, Cornejo, 1983). Celis et al. 1997 demostró que la adsorción de atrazina y simazina como especies protonadas a los coloides del suelo, facilitan el ataque nucleofílico por las moléculas de agua dando, lugar a los productos de degradación hydroxilatrazina e hidroxilsimazina.

Reacciones fotolíticas: La descomposición fotoquímica es el proceso de degradación de las moléculas del plaguicida por acción de la radiación solar (Horspool, 1970), que puede tener lugar mediante reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución e isomerización. Podemos diferenciar entre: a) fotólisis directa, que sería el caso de plaguicidas que adsorban la luz ultravioleta dentro del espectro de la radiación solar y b) fotólisis indirecta, implica la adsorción inicial de la energía luminosa por moléculas orgánicas, como es el caso de los ácidos húmicos, la cual es transferida directamente al oxígeno (sensibilización) o da lugar a una reacción en la cadena que produce la formación de otros agentes oxidantes (Mansour et al, 1989). Las últimas investigaciones realizadas en el campo de la fotólisis han sido llevadas a cabo empleando disolventes orgánicos a altas concentraciones y utilizando poderosas fuentes de luz la que ha permitido resolver los mecanismos de acción y la identificación de productos de degradación (Helz et al, 1994). Los estudios de

fotodegradación en suelos en cierta forma son muy complejos, puesto que la penetración de la luz en el suelo está muy limitada, a menudo las profundidades que alcanzan son de 0.5 mm o incluso menores. Los principales compuestos que pueden sufrir los procesos fotolíticos en suelos son aquellos solubles en agua, débilmente adsorbidos a la superficie de los suelos, y que presentan baja presión de vapor; este tipo de compuestos son los que presentan unas características más apropiadas para subir por capilaridad a la interfase suelo-atmosfera donde se llevan a cabo los procesos de fotodegradación. Napropamida y imazaquin son dos plaguicidas que han demostrado tener estas propiedades.

Roemero et al, 1998, estudiaron los efectos de las condiciones medioambientales en la fotodescomposición de dos herbicidas fenoxiácidos, que fueron investigados utilizando diferentes suelos bajo distintas condiciones exponiéndolas a la luz solar. Comprobaron que en condiciones de ausencia de agua la tasa de desaparición de estos herbicidas era muy baja. asimismo determinaron que la fotólisis de estos herbicidas estaba controlada en gran medida por la textura del suelo y su capacidad de adsorción, de forma que en suelos a los que se añadieron enmiendas orgánicas no se producía efecto sensibilizante en la foto descomposición. Por otro lado en muestras de suelo con distintas proporciones de humedad, se vio como el efecto del agua jugaba un papel importante de los dos primeros días y dejaba de hacerlo a partir de ese momento.

Los procesos de fotodegradación en ecosistemas acuáticos se ven afectados por sustancias en suspensión o disolución. Zepp et al (1985) han estudiado la fotólisis de soluciones de ácido húmico con el objeto de conocer mejor los procesos de fotólisis indirecta, demostrando que las sustancias húmicas son responsables de la fotooxidación de distintos compuestos orgánicos en ecosistemas acuáticos, actuando como precursoras de especies reactivas como oxígeno en estado de singlete, peróxido de hidrógeno y radicales OH. Estas reacciones de fotosensibilización pueden dar lugar a una fotólisis rápida de compuestos que normalmente permanecen estables a la luz. En contraste con esto, en muchos casos se ha comprobado que la materia orgánica del suelo ha impedido la fotólisis de ciertas moléculas que tenía adsorbidas.

II. OBJETIVOS

Como ya se ha apuntado al principio de esta memoria el objetivo fundamental de este trabajo es el ensayo y valoración de arcillas, esmectitas naturales y modificadas, para su empleo en inmovilización y liberación controlada de plaguicidas móviles en suelos, con la finalidad de disminuir su incidencia contaminante en aguas superficiales y subterráneas. Para este estudio se han seleccionado tres esmectitas con distinta carga laminar y cuatro cationes orgánicos como modificadores. Por otra parte se han seleccionado cuatro pesticidas muy móviles, atendiendo al caso más severo de potencial contaminante de aguas. Estos herbicidas son: tres de carácter ácido y diversa solubilidad en agua (bentazona, dicamba y picloram) y otro de carácter básico y alta solubilidad en agua (hexazinona).

El objetivo global de este trabajo se ha alcanzado mediante el desarrollo y consecución de los siguientes objetivos parciales:

1. Preparación y caracterización de las arcillas naturales y modificadas mediante saturación a dos niveles (50 y 100 %) con diversos cationes alquilamonios.
2. Medida de la capacidad y reversibilidad de adsorción de los diversos herbicidas en las diferentes arcillas mediante la realización de isotermas de adsorción y/o saturaciones sucesivas. Este objetivo permitirá definir las arcillas más apropiadas a utilizar en las etapas posteriores.
3. Establecer el mecanismo de adsorción y/o tipo de enlace mediante estudios de difracción de rayos X y espectroscopía IR y su relación con el grado de reversibilidad.
4. Determinación de la capacidad de las arcillas adsorbentes seleccionadas para inmovilizar los herbicidas ácidos en suelos.
5. Sintetizar diversos tipos de mezclas o complejos arcillas-herbicidas y valorar su capacidad de regular la liberación del herbicida en agua y suspensiones acuosas de suelo mediante estudios cinéticos de incubación en el laboratorio.
6. Valorar el potencial de percolación de los sistemas arcillas-herbicidas en comparación con los productos técnicos y comerciales en ensayos de columnas de suelo empaquetados a mano a nivel de laboratorio.

7. Valorar la actividad biológica de los sistemas arcilla-herbicida frente al producto técnico en ensayos de macetas a nivel de invernadero.

Con todos estos objetivos parciales finalmente se intentará aproximar las características idóneas de la arcilla a emplear para inmovilizar los herbicidas seleccionados en suelos ó para su incorporación a formulaciones de liberación lenta.

III. ANTECEDENTES

1. ARCILLAS NATURALES

Estructura de las arcillas naturales.

Como hemos visto previamente los minerales de la arcilla son silicatos laminares cuya estructura se puede derivar de la unión de unidades tetraédricas Si-O y unidades octaédricas Al-(O,OH) ó Mg-(O-OH). Capas bidimensionales de tetraedros se condensan con capas bidimensionales de octaedros dando lugar a láminas tridimensionales cuyo apilamiento origina la estructura global del mineral. Existen dos tipos fundamentales de estructuras laminares:

* Minerales 1:1: Cada lámina se forma por la condensación de una capa tetraédrica con una capa octaédrica y las láminas se unen entre sí por puentes de hidrógeno OH-O de capas adyacentes.

* Minerales 2:1: Cada lámina está constituida por una capa octaédrica situada entre dos capas tetraédricas de forma que la unión entre láminas tiene lugar a través de fuerzas de Van der Waals entre átomos de O de capas adyacentes. Estas cargas en algunos casos son electricamente neutras pero en la mayoría de los casos poseen una carga negativa permanente. El origen de esta carga está en las sustituciones isomórficas de cationes como el Si⁴⁺ de las capas tetraédricas por otros cationes de un tamaño parecido pero de inferior carga, por ejemplo el Al³⁺ y también se pueden dar sustituciones en la capa octaédrica de Al³⁺ por Mg²⁺ Además, en medio ácido pueden existir sitios con carga positiva que se atribuyen a grupos hidroxilos básicos protonados de los bordes de las capas octaédricas. Las sustituciones isomórficas son más numerosas y variadas en el caso de los minerales del tipo 2:1, de hecho, los minerales del tipo 2:1 se clasifican atendiendo a la carga negativa permanente de las láminas (Tabla 2).

Tabla 2: Clasificación de los minerales de la arcilla del tipo 2:1 de acuerdo con la carga laminar.

Grupo	Carga laminar (mol/celda unidad)
Pirofilita-Talco	0
Esmectitas	0.5-1
Vermiculitas	1-1.5
Ilitas	1.3-1.5
Micas	2
Micas frágiles	4

Los minerales pertenecientes a cada uno de estos grupos se subdividen en dioctaédricos y trioctaédricos dependiendo de que las posiciones octaédricas estén ocupadas por Al o Mg respectivamente. Finalmente, en función de la naturaleza y localización de las sustituciones isomórficas se definen diferentes especies minerales en cada subgrupo. Una clasificación detallada de los minerales del tipo 2:1 puede encontrarse en Grim (1980), Bayley (1980) y Dixon y Weed (1989), entre otros.

En los minerales con carga laminar distinta de cero, la carga negativa está compensada por cationes inorgánicos más o menos hidratados que se sitúan entre las láminas del mineral y en los bordes y que pueden ser cambiables o no cambiables. La carga laminar y la naturaleza química de los cationes interlaminares determinan las propiedades fisicoquímicas de estos minerales. En el caso de las esmectitas y vermiculitas el espacio interlaminar está ocupado por cationes de cambio más o menos hidratados. La hidratación de los cationes trae consigo el aumento de la distancia de separación entre las láminas. Cuando el catión interlaminar es el Ca^{2+} , la distancia de separación entre las láminas de una montmorillonita puede llegar a ser de hasta 10 Å y para cationes como el Na^+ la distancia de separación es incluso mayor (Ahlrichs, 1972). La separación de las láminas tiene importantes repercusiones desde el punto de vista de la capacidad adsorbente de estos minerales, ya que da lugar a un aumento de la superficie accesible para la adsorción de moléculas orgánicas polares e iónicas

(McEwan y Wilson, 1980; Lagaly, 1994). La elevada carga laminar y el alto contenido en K^+ no cambiante de las micas e ilitas reducen considerablemente su capacidad de hinchamiento de forma que la adsorción de moléculas orgánicas por estos minerales queda limitada a su superficie externa (Hermosín, 1978).

Además de la alta accesibilidad de sus espacios interlaminares, las características estructurales de las esmectitas hacen que se presenten en forma de partículas con tamaños mucho más pequeños que las micas, ilitas y caolinitas. En suspensión acuosa, las láminas de los minerales esmectíticos se unen para formar quasicristales (Quirk y Aylmore, 1971) de un grosor que depende del catión de cambio y de la fuerza iónica de la solución, pero que en cualquier caso son más pequeños y deformables que los rígidos cristales de las micas, ilitas y caolinitas (Murray y Quirk, 1990). Esto determina no sólo su elevada reactividad frente a compuestos orgánicos, sino también su alta capacidad de asociación con el resto de los componentes coloidales del suelo (Hermosín y Cornejo, 1996).

Propiedades adsorbentes de las arcillas naturales: adsorción de contaminantes orgánicos.

La estructura laminar de los minerales de la arcilla del tipo esmectitas se representa esquemáticamente en la figura 4, y se caracterizan por tener una carga laminar entre 0.4 y 1.2 por celda unidad. Esta carga en su mayor parte es carga permanente procedente de sustituciones isomórficas en las láminas y en menor contribución de los hidroxilos superficiales de los bordes cristalinos (carga variable). Este grupo incluye el subgrupo dioctaédrico, o esmectitas y el trioctaédric, o saponitas.

Las esmectitas a su vez se subdividen en tres tipos, montmorillonita, beidellita y nontronita. Las montmorillonitas, las más abundantes en la naturaleza, se caracterizan porque su carga siempre procede de sustituciones en la carga octaédrica, mientras que en las otras se originan en la capa tetraédrica. Por otra parte en las trioctaédricas, saponita y hectorita, las sustituciones ocurren

respectivamente en la capa tetraédrica y octaédrica. la hectorita tiene la particularidad que el Mg se sustituye por Li^{2+} . No obstante en general este grupo de minerales recibe frecuentemente, aunque no apropiadamente el nombre de esmectitas e incluso montmorillonitas.

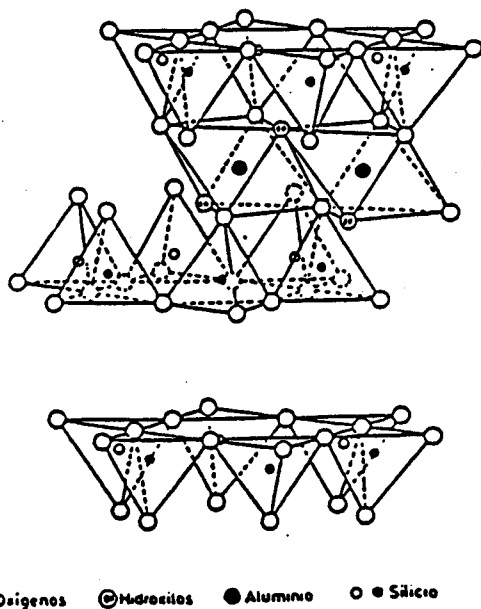


Figura 4: Esquema de una lámina de un mineral de la arcilla del tipo 2:1.

La estructura laminar de las esmectitas les confiere pues diferentes tipos de superficies y centros activos para la adsorción mediante los cuales pueden interactuar con los compuestos orgánicos. La superficie externa total engloba la y superficie interna o interlámina

Los centros activos con los que pueden interactuar las moléculas orgánicas son los cationes de cambio interlaminares y los que residen en los bordes, los grupos silanol y aluminol de los bordes y los grupos siloxano laminares de los planos basales. Los átomos de oxígenos de los enlaces $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ actúan como aceptores débiles para los enlaces de hidrógeno, mientras que la basicidad se ve incrementada en gran medida por la sustitución isomórfica del Si por Al^{3+} , $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$, intensificando la interacción de las láminas de silicato con el agua y

los compuestos orgánicos. Es decir la superficie de los planos basales externos o interlaminares constan de dos zonas: las zonas comprendidas entre las cargas que tiene carácter hidrófobo (Jaynes y Boyd, 1991 B) o débil donador de electrones (Farmer y Rusell, 1971; Raussell-Colon y serratosa, 1987 y Hederlain y Schwarzerbach, 1993) y los sitios donde se localiza la carga, cercanos al octaedro, en el que se produce la sustitución isomórfica con cierto carácter básico que asocia moléculas de agua y tiene pues, junto al catión compensado, un fuerte carácter hidrofóbico. Estos puntos estructurales, silanales y alumnales de los bordes de ruptura y las zonas cargadas y no cargadas de la interlámina constituyen los centros activos de las esmectitas para adsorber o interactuar con una gran variedad de moléculas o iones tanto orgánicos como inorgánicos.

Los tipos de mecanismos de adsorción o tipos de enlace de moléculas orgánicas con las arcillas, han sido revisados por diversos autores entre los que destacan Mortland (1970) y Raussell Colon y serratosa (1987) y en particular en cuanto a pesticidas hay que reseñar los de Bailey y White, (1976) y Hance, (1980). Dentro de este campo de pesticidas y otros contaminantes orgánicos relacionados destacaremos los mecanismos de interacción más relevantes en función del tipo de molécula del adsorbato:

a). *Moléculas neutras no polares*: Las moléculas orgánicas neutras son por naturaleza hidrófobas y por tanto su adsorción a las esmectitas naturales, altamente hidrofílicas, es baja y limitada. No obstante recientemente se han demostrado que estas moléculas se pueden adsorber en las zonas hidrófobas de la interlámina, situadas entre las zonas de carga (Jaynes y Boyd, 1991, Mader et al, 1997). por tanto este tipo de adsorción estaría favorecida en esmectitas de baja carga laminar y con cationes saturante de baja hidratación como Cs^+ , K^+ y NH_4^+ . Este tipo de interacción hidrófoba ha sido puesta de manifiesto para diversos hidrocarburos aromáticos (Jaynes y boyd, 1991) y nitrobenceno (Hederlain y Schwarzerbach, 1993). Weissmahr et al, 1997, incluso han puesto de manifiesto cierta transferencia de electrones de la superficie de los siloxanos a los orbitales π del nitrobenceno

b) *Moléculas neutras polares o ionizables*. Aunque el mecanismo de interacción de este tipo de moléculas depende de su grado de polaridad o ionizabilidad,

puede venir precedido de la adsorción por hidrofobicidad a las zonas no cargadas como el caso de los herbicidas triazínicos (Laird et al, 1994, Celis et al, 1997, 1998, y Cox et al, 1997), lo que es más frecuente es la adsorción por sustitución directamente de las moléculas de agua asociadas al catión o a la superficie cargada de la arcilla (Sánchez Martín y Sanchez Camazano, 1987; Cox et al, 1995; Cox et al, 1997). La molécula orgánica polar, queda, así unida al catión o centro de carga de la superficie de la arcilla directamente o a través de puentes de agua. Dependiendo de la polarizabilidad de la molécula orgánica y del poder polarizante del catión se introducen cambios en la molécula orgánica que puede llegar incluso a su ionización, generalmente protonación (Laird et al, 1994).

Las aminas a menudo se encuentran protonadas en el espacio interlaminar, siendo retenidos como cationes incluso estando en solución en forma neutra. Es interesante la posibilidad de formación de pares de las base con su forma protonada (“hemisal”) (Ogawa et al 1992). Niveles elevados de adsorción se obtienen en los procesos de agregación inducidos por la superficie. Moléculas orgánicas como el paratión (Mingelgrin y Tsvetkov, 1985) enlazan con la superficie y potencian la adsorción de más moléculas, o favorecen el apilamiento de éstas, estos agregados superficiales pueden tener menor solubilidad que el compuesto libre. Este tipo de mecanismo es el que más frecuentemente afecta a los plaguicidas de tipo polar como organofosforados (Sánchez Martín y Sanchez Camazano, 1987) uréicos (Cox et al, 1995).

Con este tipo de mecanismo incluso pueden adsorberse moléculas orgánicas de tipo ácido como se ha demostrado recientemente para el herbicida 2,4-D (Celis et al, 1999, Cox et al, 2000).

Los principales factores a tener en cuenta en la adsorción de moléculas neutras en esmectitas son la concentración o la presión de vapor, pH, el catión interlaminar, la carga laminar y la temperatura. También habría que tener en cuenta otros factores como la distribución de la carga laminar, el pretratamiento de las esmectitas, el grado de dispersión y la presencia de sales (Lagaly, 1994)

c) Adsorción de aniones y cationes. Los aniones no se adsorben prácticamente en las esmectitas ya que la carga permanente negativa de estas provoca

repulsión, causando lo que generalmente se conoce como adsorción negativa. En efecto las esmectitas al interactuar con disoluciones de herbicidas ácidos o aniónicos como 2,4-D o dicamba provocan un aumento de la concentración de soluto, debido a que preferentemente adsorben agua (Celis et al, 1999).

Los aniones únicamente se adsorben en los bordes cuando, a bajo pH, los protones son adsorbidos por los grupos aluminol o silanol (White y Zelany, 1998). La proporción de aniones enlazado mediante los iones compensadores no es muy elevada y está influenciada por las interacciones partícula-partícula y por las propiedades reológicas

Los cationes orgánicos son especies que con mayor facilidad se adsorben en las esmectitas debido al fácil reemplazamiento de sus cationes de cambio. de hecho estas fueron las primeras reacciones descritas en arcillas con especies orgánicas por Smith (1936). desde entonces son numerosas las monografías o capítulos de libro en los que se describen los fundamentos básicos de este tipo de reacciones y sus aplicaciones (Theng, 1974, Raussel-Colon y Serratos, 1987), estas reacciones de cambio están condicionadas por el tipo de catión inorgánico, su mayor o menor hidratación y la carga laminar de la arcilla, factores que a su vez determinan la apertura y accesibilidad de la interlámina y por la carga y el tamaño del catión orgánico. dentro de las especies orgánicas iónicas los cationes alquilamonio han dado lugar a una enorme cantidad de información, por su interés desde el punto de vista teórico como práctico y se describirán más adelante (organoarcillas).

En este apartado entran gran número de tipos de moléculas, desde proteínas, enzimas, colorantes y catalizadores (Theng, 1974, Raussel-Colon y Serratos, 1987). En lo que se refiere a los herbicidas de tipo catiónico como el diquat, paraquat y clordimefom, su fuerte adsorción a las esmectitas del suelo reduce su biodisponibilidad y es causa de la necesidad de dosis mayores en suelos pesados (Narine y Guy, 1981 y Hermosín, et al, 1980). Así también se ha descrito la adsorción fuerte e irreversible del biocida tributiltrín (Hermosín et al, 1993) a los minerales de la arcilla en proporción y por encima de la CCC, lo que tiene una gran importancia respecto a su presencia como contaminante de tipo recalcitrante en sedimentos costeros y a su transporte asociado a las partículas más finas de los sedimentos

2. ORGANOARCILLAS

Las arcillas orgánicas u organoarcillas son arcillas de tipo expandible modificadas mediante la sustitución de sus cationes interlaminares inorgánicos por cationes orgánicos. Aunque dentro de este concepto de organoarcilla entrarían las arcillas recubiertas en su superficie externa, como serían los derivados orgánicos de sepiolita poligorskita (Ruz-Nitzky y Fripiat, 1976, Celis et al, 2000), pro el mecanismo de obtención de estas es diferente y sus aplicaciones más limitadas, por lo que no son considerados.

La sustitución de los cationes interlamianres inorgánicos por orgánicos implicaría un cambio radical del carácter de la superficie de la arcilla, de altamente hidrofila debido al poder polarizante de los cationes inorgánicos y sus esferas de agua de hidratación, a una superficie más o menos hidrófoba según el nivel de saturación en catión orgánico. Estas organoarcillas tienen un gran poder adsorbente que ya fue mostrado en 1949 por los pioneros trabajos de Jordan (Jordan, 1949 y Jordan et al, 1950). Actualmente dado los grandes problemas de contaminación de suelos y aguas, su estudio ha adquirido un gran interés y actualidad como adsorbentes de contaminantes según detallaremos más adelante (Xu y Boyd, 1997)

Síntesis de organoarcillas

La reacción básica para la síntesis de organoarcillas es la sustitución del catión inorgánico del mineral de la arcilla por un catión orgánico de mayor tamaño (alquilamonio) mediante una reacción de intercambio catiónico:



donde A^{v+} es el catión inorgánico cambiante, v la valencia de este catión, OC^{v+} el catión inorgánico y v su valencia, y X determina la superficie de la arcilla. Por lo general esta reacción de lleva a cabo por la adición de una solución

acuosa de catión orgánico a las suspensiones de la arcilla y depende fundamentalmente de los siguientes factores:

- a) El tamaño y la estructura del catión orgánico
- b) El tipo de arcilla
- c) La naturaleza del catión inorgánico intercambiado
- d) Las condiciones de la solución.

El tipo de catión alquilamonio primario, secundario terciario y cuaternario implica diferente tipo de fuerza de enlace que disminuye en el sentido $\text{RNH}_3^+ < \text{R}_2\text{NH}_2^+ < \text{R}_3\text{NH}^+$, pero los R_4N^+ se comportan de forma muy diferente (Weiss, 1963). En los primeros casos los átomos de H forman puentes de H con los oxígenos basales reforzando la interacción (Walker, 1967) El tamaño de la cadena alquílica es muy importante en los procesos de síntesis de las organoarcillas. En el caso de alquilamonios de cadena corta el proceso sería sencillo, puesto que dada la elevada solubilidad en agua de el catión orgánico las únicas reacciones que intervienen serán las de intercambio catiónico. Mientras tanto en el caso de los alquilamonios de cadena larga surgen dos problemas, por un lado la baja solubilidad en agua del catión orgánico, lo que hará necesario el uso de disolventes orgánicos para su solubilización, y por otro lado para que se produzca la adsorción del catión orgánico serán necesarias tanto reacciones de intercambio catiónico como interacciones hidrofóbicas. El mecanismo de adsorción condiciona en gran medida las características de las organoarcillas resultantes (Xu y Boyd, 1995a) así como su estabilidad afectando a tres aspectos principalmente: la cantidad de catión orgánico adsorbido; el grado de desorción del catión orgánico y la resistencia de este a ser degradado. La adsorción de surfactantes catiónicos de gran tamaño al el espacio interlamina de las arcillas expansibles es altamente irreversible (Zhang et al., 1993; Xu y Boyd 1994, 1995 a). Xu y Boyd (1995a) demostraron que la desorción de HDTMA adsorbido a la superficie de las arcillas mediante interacciones hidrofóbicas, era mucho mayor que la desorción del catión orgánico asociado a la arcilla mediante reacciones de intercambio catiónico lo

que a su vez depende del tipo de arcilla (Xu y Boyd, 1993), como por la fuerza iónica (Xu y Boyd, 1995a).

a) Reacciones de intercambio catiónico.

En los procesos de adsorción de los cationes orgánicos sobre la superficie de las arcillas vía intercambio catiónico intervienen dos tipos de fuerzas, electrostáticas y de Van der Waals, estas últimas debido al gran tamaño y por tanto hidrofobicidad de la molécula orgánica. Este tipo de reacciones viene expresado por la siguiente ecuación (Theng, 1974; Maes et al., 1980):

$$\Delta G_{\text{inter}} = \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{van}}$$

donde ΔG_{inter} es la energía libre del proceso, que será la combinación entre la energía libre debida a las interacciones electrostáticas (ΔG_{elec}) y la energía libre debida a las fuerzas de Van der Waals (ΔG_{van}).

Hay dos factores muy importantes que determinan las interacciones electrostáticas, el primero de ellos es el tamaño del catión orgánico, tanto en lo que respecta a la longitud de las cadenas alquílicas laterales, como a la accesibilidad del grupo amonio, puesto que afectan a las interacciones catión-agua. La accesibilidad del grupo que porta carga positiva, mayor en el catión primario que en el cuaternario, determina la solvatación por moléculas de agua que actúan como puentes entre estos y la superficie de la arcilla. Por ello los alquilamonios cuaternarios con una cadena larga ($n > 10$) son los más fuertemente adsorbidos por interacción directamente con las superficies de carga. (Aue et al, 1976 a,b). El segundo factor que interviene en este proceso será la carga superficial del mineral de la arcilla, como demostraron Xu y Harsh (1990 a,b, 1992).

Con respecto a la influencia de las fuerzas de Van der Waals sobre la ΔG_{inter} , hay que considerar diversos factores. El primero de ellos es el tamaño del catión orgánico, ya que existe una relación directamente entre el peso molecular y el aumento de las fuerzas de Van der Waals, aumentando de este modo ΔG_{inter}

(Theng et al., 1967; Vasant y Uytterhoeven, 1972; Vasant y Peeters, 1978; Maes y Cremers, 1983. El segundo factor a tener en cuenta es la colocación de los cationes orgánicos en el espacio interlaminar, lo que determina tanto el area de contacto de estos con la superficie de la arcilla y las interacciones laterales entre los propios cationes orgánicos. Para una determinada superficie la disposición de los cationes orgánicos puede adoptar diferentes configuraciones, monocapa, bicapa, pseudotrimolecular o parafínica (Figura 5), dependiendo de la densidad de carga laminar y del tamaño de las moléculas orgánicas (Jordan,, 1949; Lagaly y Weis, 1969, 1976; Lagaly 1982; Xu y Boyd, 1995 b).

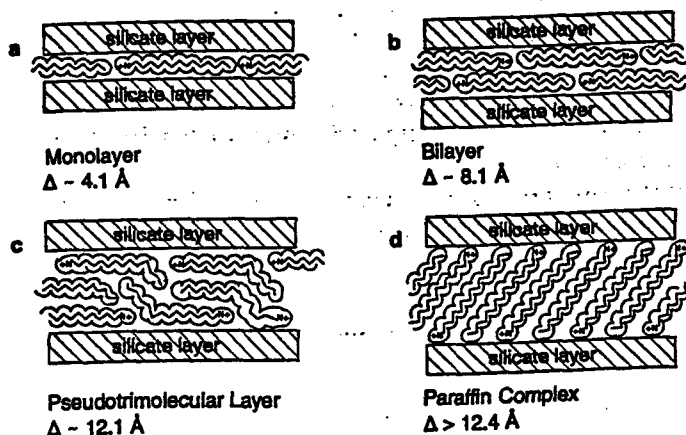


Figura 5: Disposición de los cationes orgánicos en el espacio interlaminar.

Estos distintos tipos de colocaciones determinan las interacciones de Van der Waals entre las colas de los cationes orgánicos y entre el catión orgánico con la superficie de la arcilla. Por ejemplo en una disposición en forma de monocapa, ambos lados del catión orgánico estarían en contacto con la superficie de la arcilla, mientras que en el caso de la bicapa sólo uno de los lados estaría en contacto y en una disposición parafínica no se habría contacto directo entre el catión orgánico y la superficie de la arcilla. Esto explica que el catión hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) sea más fuertemente adsorbido on esmectitas (monocapa) que en vermiculitas o ilitas (parafínico).

Otro aspecto a tener en cuenta en cuanto a la disposición de los cationes orgánicos en la interlamina es la distribución de los cationes cuando sólo una fracción de los cationes inorgánicos son sustituidos. A este respecto hay distintas consideraciones, algunos autores coinciden en que la distribución de los cationes no es uniforme sino que tenderían a segregarse en capas o dominios separándose los cationes orgánicos de los inorgánicos, favoreciendo la estabilidad (Mortland y Barake, 1964; Barrer y Brummer, 1963; Mc Bride y Mortland, 1973; Mc Bride, 1979). Otros autores opinan que este tipo de segregación laminar sería menos estable que los sistemas en que ambos cationes estuvieran combinados (Vasant y Uytterhoeven, 1972; Vasant y Peeters, 1978). En la adsorción de HDTMA por arcillas hinchables, la distribución de cationes orgánico/inorgánico dependerá del grado de dispersión de la arcilla previa adición del HDTMA a la suspensión de arcilla (Xu y Boyd, 1995 b,c).

La adsorción de cationes orgánicos por los minerales de la arcilla está influenciada también por otros factores como son la organofilia de los silicatos laminares (Jaynes y Boyd 1990; Kukkadapu y Boyd, 1995), y la fuerza de las interacciones del agua y con la superficie de la arcilla (Theng, 1982).

b). Interacciones hidrofóbicas

La naturaleza de el enlace hidrofóbico es una combinación de la atracción de los grupos hidrofóbicos de los cationes orgánicos entre si, y su tendencia a ser repelidos por el agua (Rosen, 1987). La adsorción de cationes orgánicos debida a las interacciones hidrofóbicas depende de distintos factores. El primero de ellos es la longitud de la cadena de las moléculas hidrofóbicas: por ejemplo la adsorción máxima de un alquilamonio primario pequeño como el butilamonio, mostró ser igual a la capacidad de cambio catiónico (CCC), incluso cuando el alquilamonio era añadido en exceso (Grim et al, 1947), en cambio bajo las mismas condiciones la adsorción de aquilamoonios cuaternarios superaba la CCC (Cowan y White, 1958). Segundo, la adsorción aumentará proporcionalmente a la fuerza iónica (Margullies, 1992; Xu y Boyd 1995 a). Tercero, la adsorción de alquilamonios cuaternarios por encima de la CCC

dependerá de la temperatura (Merhrian et al, 1991). Cuarto, al contrario que sucedería en las reacciones de intercambio catiónico, la interacción hidrofóbica produciría una cierta carga positiva en la superficie de la arcilla, lo que daría lugar a la dispersión de la arcilla (Xu y Boyd, 1995 a), en cambio en el intercambio catiónico se neutraliza la carga, produciéndose agregación. Quinto, el exceso de carga positiva producido es compensado por los aniones del medio (cloruros y bromuros), sin que se produzca cambio de pH (Greenland y Quirk, 1962). Estos aniones no estarán unidos directamente a los cationes sino pululando alrededor de la superficie. Finalmente, las interacciones hidrofóbicas varían la organización de los cationes orgánicos adsorbidos por intercambio catiónico en el espacio interlaminar. Todos estos factores afectan a la estabilidad de las organoarcillas, a su efectividad como adsorbentes y a sus propiedades hidráulicas.

Propiedades adsorbentes de las organoarcillas: adsorción de contaminantes orgánicos

Como hemos citado previamente, los aluminosilicatos naturales no adsorben cantidades significativas de contaminantes orgánicos en presencia de agua, debido a la adsorción preferencial del agua por los cationes de cambio que se encuentran en el espacio interlaminar (Porst, 1975). Las propiedades adsorbentes tanto de suelos como de arcillas por compuestos orgánicos se ve potenciada por la sustitución de esos cationes inorgánicos por cationes orgánicos, como en el caso de los alquilamonios cuaternarios (Lee et al., 1989b, Boyd et al, 1988a,b, 1991; Jaynes y Boyd, 1991a). Por ejemplo Lee et al, (1989a), mostraron que los coeficientes de adsorción de distintos contaminantes orgánicos encontrados normalmente en las aguas subterráneas (bezeno, tolueno, y xileno) aumentaban por encima de dos ordenes de magnitud tras la modificación de un suelo, cuyas arcillas mayoritarias eran vermiculita e illita, con hexadeciltrimetilamonio (Boyd et al, 1988a).

El aumento de la capacidad adsorbente de estos suelos y arcillas modificados se debe en gran parte al aumento del contenido de carbono orgánico producido por

la adsorción de los cationes orgánicos. Lee et al. (1989 b) demostraron que la efectividad de estos compuestos modificados es de 10 a 30 veces superior que la de la materia orgánica natural en la adsorción de contaminantes orgánicos.

a) *Organoarcillas adsortivas*

Las propiedades adsorbentes de las organoarcillas dependerán en gran parte de la naturaleza del catión orgánico. La sustitución de los cationes de cambio de los silicatos laminares por cationes orgánicos de pequeño tamaño, como alquilamonios cuaternarios de cadena corta, feniltrimetilamonio (FTMA) y tetrametilfosonio (TMF), o alquilamonios primarios, octadecilamonio (C18), producirá un aumento de la adsorción (Lee et al, 1990; Jaynes y Boyd, 1990, 1991b; Kukkadapu y Boyd b1995) cuyo principal mecanismo es la adsorción superficial (Jaynes y Boyd, 1991b). Este tipo de organoarcillas se denomina "organoarcillas adsortivas" según Boyd et al (1991). El hecho de que la cantidad de compuesto orgánico adsorbido por la organoarcilla (FTMA-esmectita) sea directamente proporcional al área superficial e inversamente proporcional a la carga laminar y al contenido de carbono orgánico (Lee et al, 1990; Jaynes y Boyd, 1991b) demuestra que no se produce una interacción directa entre el contaminante y el catión orgánico, por lo que están implicados otro tipo de mecanismos. Jaynes y Boyd (1991b), propusieron que en presencia de agua, los principales lugares de adsorción para los hidrocarburos aromáticos son los oxigenos neutros de los siloxanos, de modo que cuando entran en la interlamina cationes orgánicos de pequeño tamaño, como es el caso del FTMA, se disponen formando pilares que producen un aumento del espacio interlaminar favoreciéndose de esta forma el intercambio catiónico. Esta interpretación es consistente con los argumentos de otros autores que proponen que las superficies neutras de siloxanos de las montmorillonitas tienen carácter hidrofóbico, pero la hidratación de los cationes de cambio interlaminares hace que se favorezca la hidrofilia (Porst, 1975; Sposito y Porst, 1982), de modo que la sustitución de los cationes de cambio, por otros cationes orgánicos de pequeño tamaño, hace que la superficie de la arcilla pase de hidrofílica a

hidrofóbica, guiando así la adsorción de contaminantes orgánicos (Jaynes y Boyd 1991b). Según este modelo las “organoarcillas adsortivas” son consideradas como adsorbentes porosos. La dimensión de los microporos viene determinada por el tamaño del catión orgánico, la densidad de carga de las organoarcillas y la distribución del catión orgánico en la interlámina. El tamaño de los microporos condicionaría la existencia de impedimentos estéricos en la adsorción de los contaminantes orgánicos.

En general podemos decir que las reacciones de intercambio catiónico son el principal mecanismo de adsorción de contaminantes orgánicos en el caso de las “organoarcillas adsortivas”. La distribución de los cationes orgánicos en la interlamina dependerá de la distribución de la carga negativa en la arcillas. La distribución de cargas en la superficie de la arcilla es muy heterogénea por lo que habrá también gran heterogeneidad en la distribución del catión orgánico. Esto llevará consigo una gran variedad en el tamaño de poro, y por tanto también gran variabilidad en la adsorción de los compuestos orgánicos (Sheng, Xu y Boyd, 1996 a y b). Así por ejemplo, comparando el bezeno con algunos de sus derivados alquílicos se comprobó que el primero podía ser adsorbido tanto por poros de gran como de pequeño tamaño, mientras que en el caso del propilbenzeno, este sólo se adsorbe en poros de gran tamaño, y la presencia de impedimentos estéricos será mucho mayor. Por tanto la capacidad de adsorción del propilbenzeno sería sólo un 23% de la del bezeno. Otro factor a tener en cuenta es el grado de saturación de la arcilla con el catión orgánico, la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos aumentará con el grado de saturación (Xu y Boyd 1995a, Sheng, Xu y Boyd 1996a y b), mientras este no supere la CCC.

b) Organoarcillas organofilicas.

La sustitución de los cationes de cambio de la arcilla por cationes orgánicos de gran tamaño, como es el caso de los alquilamonios cuaternarios de cadena larga, hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y dioctadecildimetilamonio (DODMA), da lugar a organoarcillas, con unas propiedades adsorbentes muy diferentes a las de

las “organoarcillas adsortivas” (Boyd et al, 1988 a,b, 1991; Jaynes y Boyd, 1991 a; Lee et al, 1989 a). Estas arcillas se denominan “organoarcillas organofílicas”. En ellas los grandes alquilamonios interaccionan entre si y se fijan a la superficie de la arcilla, formando una fase orgánica mucho menos polar que la de la arcilla sin tratar (Brahimi et al, 1992; Kalyanasuldaram y Thomas, 1977).

La hidrofobicidad de estas organoarcillas, actua como un potente medio de partición en la adsorción de los contaminantes orgánicos. Al aumentar la hidrofobicidad se produce un aumento de la adsorción de compuetos orgánicos, aumentando así la solvencia de la fase hidrofóbica por los contaminantes. La hidrofobicidad también dependerá de la colocación de los cationes orgánicos en la interlámina que viene dada por la densidad de carga. Por ejemplo en el caso de la vermiculita , la adsorción de cationes orgánicos de gran tamaño como el HDTMA, adopta una disposición vertical (parafínica), como se indica en la figura 10, de forma que las colas del HDTMA adsorbidas en la interlamina son altamente flexibles, y la fase hidrofóbica actuará como un medio solubilizante de compuestos orgánicos. En el caso de las “organoarcillas organofílicas”, este ha sido considerado el principal mecanismos de adsorción. En estudios realizados utilizando organoarcillas sintetizadas a partir de esmectitas con diferente carga laminar, se puede observar la importancia de la disposición del catión orgánico en la interlamina (Sheng et al, 1996a). Así, cuando se utilizan esmectitas de baja carga laminar (SWy), la colocación de los cationes HDTMA en el espacio interlaminar es en forma de bicapa, de modo que las colas de HDTMA interaccionan fuertemente entre ellas y con la superficie del mineral de la arcilla, dando lugar a una fase hidrofóbica relativamente rígida, dificultando la adsorción de los compuetos orgánicos. Como resultado, la adsorción de contaminantes orgánicos a bajas concentraciones, es muy baja, y es principalmente debida a la solvatación del HDTMA adsorbido y la superficie del mineral. La adsorción de este tipo de compuestos se ve favorecida, a medida que aumenta la concentración, produciéndose un aumento del espacio interlaminar. A medida que aumenta la adsorción las colas de HDTMA se vuelven maás flexibles, aumentando la solvencia de la fase adsorbente, convirtiéndose el proceso de partición en el principal mecanismo de adsorción.

En el caso de esmectitas con alta carga laminar (SAz), la disposición que adopta el catión orgánico (HDTMA) en el espacio interlaminar es pseudotrimolecular, dando lugar a interacciones débiles entre las colas del HDTMA y la superficie del mineral, por lo que la solvatación y expansión de la interlámina están favorecidas. Por tanto la isoterma de adsorción de compuestos orgánicos a bajas concentraciones para HDTMA-SAz, será más lineal que para HDTMA-SWy (Xu et al, 1997).

3. METODOS PARA MINIMIZAR LA CONTAMINACIÓN.

Uno de los principales problemas en la actualidad es sin duda la contaminación del entorno y especialmente de las aguas, una de las fuentes de vida más importantes. Las diversas actividades humanas en el sector industrial y agrícola son la razón principal de contaminación de los ecosistemas naturales. Los principales responsables de esta contaminación serían compuestos químicos tales como metales pesados, surfactantes, clorofenoles, nitrofenoles, plaguicidas, etc. que llegan a los suelos y las aguas subterráneas.

La presencia de contaminantes en los suelos y en las aguas subterráneas, hace necesario su control y eliminación, sobre todo cuando estas aguas van dedicadas al consumo humano. En la actualidad son muchos los esfuerzos científicos que se están dedicando a este problema, tanto a su detección como a su eliminación, a medida que se incrementan las informaciones sobre los peligros que tienen para la salud humana exposiciones prolongadas, incluso a bajas concentraciones de estos compuestos. Las técnicas de remediación empleadas en la actualidad podrían actuar a dos niveles, el primero es la corrección de aguas y suelos contaminados mediante el empleo de técnicas de limpieza y descontaminación de suelos o aguas contaminados y en segundo lugar la utilización de técnicas de prevención mediante el uso de formulaciones de liberación controlada de sustancias que como los plaguicidas son imprescindibles para combatir las plagas o enfermedades que normalmente atacan a los cultivos, representando a su vez un grave problema de contaminación.

Técnicas de descontaminación: Inmovilización de contaminantes

Los tratamientos de descontaminación más frecuentes son químicos y biológicos (bioremediación), que se basan en la adición de compuestos químicos o microorganismos que permiten degradar los contaminantes a sustancias no tóxicas y físicas como la aireación forzada (en el caso de compuestos volátiles) y adsorción en adsorbentes más o menos específicos. La técnica de remediación empleada dependerá en gran medida del tipo de contaminante a eliminar. En el caso de sustancias inorgánicas solubles a menudo se eliminan utilizando técnicas de precipitación o de cambio iónico. En la actualidad el proceso de precipitación es ampliamente conocido por su empleo en la disminución de los metales pesados en los vertidos de Aznalcollar antes incorporados al Río Guadalquivir (Informe Comisión de Expertos del CSIC. 5 mayo de 1998). Las sustancias orgánicas solubles, no biodegradables, pueden ser eliminadas por adsorción (Hermosín y Cornejo, 1992; Botero et al. 1994). Los tratamientos biológicos pueden ser muy efectivos en la eliminación de compuestos orgánicos en suelos y aguas residuales, pero no en el caso de los compuestos orgánicos tóxicos no biodegradables. Por otro lado, los procesos de descontaminación oxidantes, que utilizan cloro y ozono, y la descomposición fotoquímica, tienden a dar productos secundarios con posibles efectos nocivos para la salud humana, por lo que tienen una aplicación más específica y limitada.

La aplicación de adsorbentes y surfactantes en zonas de alta contaminación producidas en las zonas de preparación o bien por derrames o aplicaciones erróneas, son de las técnicas más empleadas a la hora de inmovilizar el contaminante. El tipo de adsorbente dependerá del tipo de sustancia a eliminar, y de la cantidad de suelo o agua a tratar. El adsorbente más universal es el carbón activo, que puede ser usado tanto en forma de polvo como granular. La forma polvo se usa cuando existe la necesidad intermitente de eliminar rastros ocasionales de compuestos orgánicos, mientras que la granular es más efectiva cuando se requiere una eliminación más regular. Cuando la capacidad de adsorción está saturada, el carbón activo se somete a regeneración, calcinándolo bajo condiciones adecuadas (Anselme et al, 1992; AWWA, 1986).

El empleo de surfactantes en la remediación medioambiental puede agruparse en dos categorías. La primera se refiere a las técnicas de lavado/arrastre (washing/flushing) de suelos contaminados mediante el uso de las propiedades de micelización y emulsión de las moléculas surfactantes. Estas disoluciones de surfactantes son inyectadas o pulverizadas en la superficie de los suelos contaminados concentraciones superiores a la concentración micelar crítica (CMC). Cuando la solución de surfactante percola a través del suelo o los acuíferos, los contaminantes orgánicos (por ejemplo hidrocarburos de petróleo) son solubilizados en micelas o movilizados por la emulsión. La disolución de surfactante es entonces eliminada de la matriz del suelo y los compuestos volátiles, eliminados por aireación forzada (Clarke, 1991). Los compuestos no volátiles son eliminados mediante otras técnicas como la extracción con disolvente (Gannon et al, 1989). Estas técnicas de lavado/arrastre mediante la utilización de surfactantes están aun en los primeros estadios de desarrollo, y se está demostrando eficacia en la eliminación de contaminantes orgánicos (Wilson y Clarke, 1994; West y Harwel, 1992; Chawla et al, 1991).

En contraste con las tecnologías de lavado/arrastre que tratan de movilizar los contaminantes orgánicos, hay un segundo tipo de aplicación que se refiere al uso de surfactantes para inmovilizar contaminantes orgánicos hidrofóbicos disueltos en agua mediante el proceso de adsorción. Los materiales utilizados en este caso son surfactantes iónicos con una cadena alifática compatible con el intercambio iónico en los espacios laminares de los silicoaluminatos, surfactantes catiónicos, o hidrotalcitas, surfactantes aniónicos, dando lugar a organoarcillas o organohidrotalcitas respectivamente que actúan como importantes adsorbentes de contaminantes orgánicos (Sato et al, 1986a,b, Meyn et al, 1990; Michot et al, 1991; Hermosín et al, 1993; Reardon y Della Valle, 1997).

Las arcillas naturales no adsorben efectivamente la mayoría de los contaminantes orgánicos, debido al estado de hidratación de sus cationes inorgánicos de cambio que crea un ambiente hidrofílico en la superficie de las arcillas. Por tanto el tratamiento de estas arcillas con surfactantes catiónicos (como los alquilamonios cuaternarios), sustituye los cationes de cambio por cationes orgánicos de gran tamaño, creando un ambiente hidrofóbico que

favorece la adsorción de contaminantes orgánicos. Aplicaciones similares se han llevado a cabo mediante la sustitución de los aniones de los óxidos de hierro y aluminio por surfactantes aniónicos como es el caso del dodecil sulfato sódico (Park y Jaffé, 1993, 1995), que da lugar a hemimicelas (Fuerstenau, 1970) que aumentan la adsorción de contaminantes orgánicos hidrofóbicos mediante un mecanismo de partición. Una de las principales características de estos surfactantes catiónicos es que pueden ser aplicados in situ. El subsuelo y los materiales de los acuíferos contienen minerales de la arcilla cargados negativamente, esta capacidad de adsorción puede aumentar al menos en dos órdenes de magnitud mediante la inyección in situ de soluciones de surfactantes que catiónicos que convierten los minerales de la arcilla en organoarcillas, dando lugar a zonas adsorptivas (Boyd et al 1988 a, 1991; Lee et al, 1989 a). Estas zonas adsorptivas interceptan e inmovilizan los contaminantes orgánicos disueltos, que posteriormente pueden ser eliminados por métodos químicos y biológicos. Un método apropiado sería la biorremediación de contaminantes en la zona de inmovilización.

Técnicas de liberación controlada de plaguicidas.

En los últimos años, un gran interés ha sido dirigido a determinar la influencia de la formulación del plaguicida en su destino en el medio ambiente. La mayoría de los plaguicidas son aplicados excediendo la dosis necesaria para alcanzar el organismo diana, para asegurar el control de la plaga, además de que las formulaciones son lo suficientemente lábiles como para que el plaguicida sea lo más rápidamente liberado al medio ambiente (Anderson 1995). El proceso de adsorción natural por la matriz del suelo contribuye a la disminución de las pérdidas de plaguicida. El proceso de adsorción es en principio un proceso superficial, que está seguido de un proceso de difusión lenta del herbicida en los agregados del suelo (Pignatello y Xing, 1995). Pero si llueve al poco tiempo de la aplicación del plaguicida, la mayoría de este se movería libremente en la solución del suelo, sin entrar en contacto con los lugares de adsorción al suelo (Cox et al, 1999). Un acercamiento importante que contribuye a minimizar las

perdidas de plaguicida por transporte, favoreciéndose de esta manera la contaminación medioambiental, es la potenciación del proceso de adsorción. El proceso de adsorción será la base de las formulaciones de liberación controlada, que han tomado una gran importancia en la industria de los plaguicidas en los últimos años. La aplicación de este tipo de formulaciones reduce la exposición de los trabajadores a los plaguicidas, reduciendo la toxicidad de los productos fitosanitarios, además de minimizar el impacto medio ambiental mediante la reducción de los procesos que sufre el plaguicida una vez que llega al suelo. En este tipo de formulaciones, sólo una parte del ingrediente activo está inmediatamente disponible. El total del plaguicida se encontraría atrapado en una matriz inerte. Tras la aplicación el plaguicida es liberado lentamente en el tiempo, de acuerdo con el mecanismo de liberación controlada específico. Estos plaguicidas atrapados en la matriz de liberación controlada, deberían estar expuestos a menores pérdidas en el medio ambiente (Lewis y Cowsar, 1977). Muchos investigadores han informado acerca de los efectos de las tecnologías de liberación controlada en la disminución de pérdidas por procesos como lixiviación (Jonson y Pepperman 1995a,b), degradación (Wienhols y Gish, 1992; Gish et al 1994), escorrentía (Mills y Thurman 1994) y volatilización (Wienhold et al, 1993).

Una gran variedad de sistemas han sido empleados para controlar la liberación de los plaguicidas, encapsulación mediante el empleo de alginatos (Connick, 1982), atrapamiento con ligninas (Riggle y Penner, 1987, 1988), encapsulación con almidón (Shasha et al 1976, Wing 1989 y Schrieber et al 1994) y microencapsulación (Daylei 1991,1993; Gimeno 1996).

Riggle y Penner (1988) estudiaron la liberación controlada de tres herbicidas en una matriz de lignina y determinaron que cuando aumentaban la proporción de lignina, la liberación de los herbicidas era de alguna forma retardada. Mehlretter et al, 1974, estudiaron la liberación de 2,4-D de distintas formulaciones de almidón y encontraron tasas de liberación apropiadas. Boydston (1992) estudió la disminución en la lixiviación de norflurazon y simazina en columnas de suelo tras la aplicación de formulaciones cuya matriz era almidón comparandolo con el producto comercial libre. Schreiber et al (1978,1993) y Gish et al (1994) han mostrados la eficacia de las formulaciones

encapsuladas de almidón que portan EPTC, butilato y atrazina, en relación con la formulación comercial. Gish et al (1994) y Shreiber et al (1993) también han demostrado son muy beneficiosas en la reducción de la tasa de lixiviación de atrazina.

En los últimos años ha aumentado el interés por la utilización de compuestos naturales como las arcillas como posibles portadores de formulaciones de liberación controlada (Margullies et al 1992, 1994, David et al. 1996, Gerstl et al, 1998a y b, Cox et al, 1999; Gonzalez-Pradas et al., 1999). Las arcillas de tipo 2:1, montmorillonita y bentonita, se incluyen dentro de las esmectitas, y se caracterizan por su elevada superficie específica y CCC. La caolinita es un mineral de la arcilla del tipo 1:1 que posee relativamente baja superficie específica y CCC: Terce y Calvet (1978) estudiaron la adsorción de diversos plaguicidas en montmorillonita, ilita y caolinita, y comprobaron que la capacidad de adsorción aumentaba con la superficie y la CCC. Fruhstorfer et al. (1993) investigaron la adsorción de atrazina en caolinita y montmorillonita, y comprobaron mayor adsorción de esta en la primera de las arcillas. Así mismo demostraron que una cantidad significativa de atrazina no se desorbía de la superficie de la montmorillonita en agua lo fue atribuido a la retención electrostática del herbicida en la interlamina de la arcilla. Margullies et al (1994) estudiaron la liberación del herbicida EPTC adsorbido en montmorillonita y sepiolita, comprobando una disminución importante en la volatilización del herbicida adsorbido en la montmorillonita, comprobando también que la tasa de liberación del EPTC es enormemente dependiente del grado de humedad del suelo. Garcia Hernandez et al (1995) utilizaron filipsita natural, que es un material zeolítico, para obtener la liberación controlada de oxamil y comprobaron que la liberación del herbicida del material zeolítico se llevaba a cabo en dos pasos, primero una liberación rápida, y luego una más lenta que se extendía hasta los 14 días. Gerstl et al (1998 a y b) estudiaron la liberación de los herbicidas alaclor, atrazina y trifluralina, de formulaciones arcilla y combinaciones de arcilla y polímeros tanto en suelo como en agua, comprobando que la liberación era dependiente tanto de las propiedades del herbicida como de la composición de la matriz de liberación controlada.

La mayoría de estas formulaciones emplean un solo plaguicida, pero existen excepciones, como es el caso del trabajo realizado por Schreiber et al (1994), en la que se estudia la eficacia de formulaciones de liberación controlada de almidón empleando dos o tres herbicidas distintos. Estos autores emplearon combinaciones de los herbicidas alachor, metolaclor, atrazina y dicamba. El nitrógeno es uno de los nutrientes más importantes, y es empleado como fertilizante en muchos cultivos, Paramasivan y Alva, (1997), demostraron que el empleo de formulaciones de liberación controlada en la aplicación de fertilizantes nitrogenados, disminuía considerablemente los riesgos de pérdidas por lixiviación comparandolo con la aplicación de urea "uncoated". Se conseguirían grandes adelantos si fuera posible la combinación de una fuente de nitrógeno junto con los herbicidas en formulaciones de liberación controlada al mismo tiempo. Este tipo de estudios fueron realizados por Johnson y Pepperman (1998) que desarrollaron formulaciones granulares de alginatos que estaban compuestas por una combinación de los herbicidas atrazina y alaclor con una fuente de liberación lenta de nitrógeno como es la oxamida. La liberación controlada de los herbicidas se consiguió por la adición de minerales como la bentonita calcica, montmorillonita caolinita y oxidos de hierro, observandose diferencias en la liberación del herbicida dependiendo del mineral utilizado. No obstante en la mayoría de los casos la arcilla se añade a la formulación como aditivo secundario sin un estudio previo sobre las propiedades más adecuadas para la finalidad perseguida.

El-Nahhal et al (1998), desarrollaron nuevas formulaciones de alaclor en organoarcillas capaces de disminuir reducir la lixiviación y migración del herbicida en las capas superiores del suelo, controlando de esta manera la eliminación de las malas hierbas. La idea fue la de adsorber el alaclor a arcillas cuyas superficies estuvieran modificadas de hidrofóbicas a hidrofílicas por la adsorción de cationes orgánicos en la superficie de la arcilla. Estas superficies modificadas facilitarían la adsorción de compuestos no polares como el herbicida que nos ocupa, reduciendo su concentración en solución, y por lo tanto ampliando su actividad biológica en el campo (Margullies et al, 1992, 1993, 1994). la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie de las arcillas ha sido ampliamente estudiada (Mortland, 1970; Theng, 1974; Chu y

Johnson, 1979; Jaynes y Boyd, 1990, 1991). Estas OA fueron sintetizadas por la adsorción de las arcillas de compuestos de amonio cuaternario con sustituyentes aromáticos o alquílicas. Estas superficies de cambio modificadas hacen que la superficie de la arcilla pase de hidrofílica a hidrofóbica (Mortland et al, 1986; Boyd y Jaynes, 1992), de forma que adsorben el herbicida y lo liberan lentamente.

Papel de las organoarcillas en la remediación medioambiental.

Como hemos visto anteriormente las propiedades adsorbentes de las organoarcillas las permite controlar y eliminar la presencia de compuestos orgánicos en los suelos y aguas subterráneas por medio de las técnicas de remediación encargadas la corrección y limpieza de suelos contaminados, y la prevención de la contaminación mediante el empleo de formulaciones de liberación controlada.

Las organoarcillas muestran diversas aplicaciones tanto en la prevención de la polución como en la remediación medioambiental, tanto en el tratamiento de aguas (Zhu et al 1998) como de suelos contaminados con herbicidas utilizando técnicas como la formación de barreras que impiden el transporte de los herbicidas en el suelo (Boyd et al, 1988 b, 1991; Jaynes y Boyd, 1990, 1991 a,b; Mc Bride et al 1977; Lee et al 1989). Se han realizado numerosos estudios acerca de la descontaminación de aguas mediante el empleo de organoarcillas, Hermosín y Cornejo, 1992 demostraron la capacidad de estos materiales adsorbentes como agentes purificantes de aguas contaminadas con el herbicida 2,4-D de aguas contaminadas. Sheng et al. 1996 determinaron las características adsorbentes de organoarcillas sintetizadas con HDTM de aguas contaminadas por el tricloroetileno en presencia y ausencia de otros contaminantes como el tetraclorocarbono, mitrobenceno y etil eter, con la intención de determinar la influencia de las interacciones entre adsorbente y adsorbato en la efectividad de las organoarcillas, comprobando que la adsorción de múltiples compuestos orgánicos en organoarcillas produce un efecto sinérgico. Esto presenta una ventaja de las organoarcillas con respecto a otros adsorbentes como el carbón

activo donde se produce disminución del proceso de adsorción en presencia de cosolutos debido a la aparición de efectos competitivos. Brixie y Boyd (1994) demostraron que la adición a suelos contaminados con pentaclorofenoles de organoarcillas organofílicas es un medio efectivo para inmovilizar este tipo de compuestos en suelos contaminados. Estudios recientes han investigado el concepto de modificación in situ de suelos utilizando cationes alquilamonio cuaternarios como el HDTM para aumentar la capacidad adsorbente de suelos por contaminantes orgánicos en fase acuosa (Boyd et al., 1988 c; Burris y Antworth, 1992; Lee et al., 1989 b). Estos estudios demostraron que estos suelos modificados son de 10 a 30 veces más efectivos que la materia orgánica del suelo en la adsorción de este tipo de contaminantes, además de que la modificación de estos suelos atenúan la movilidad de los contaminantes orgánicos en el suelo. La asociación de la inmovilización de contaminantes junto con técnicas de biodegradación in situ (figura 6), da lugar a técnicas de restauración que eliminan los contaminantes de suelo (Burris y Antworth, 1992; Nye et al., 1994; Crocker et al, 1995). En cuanto a estas técnica de bioremediación asociadas a la inmovilización hay que tener en cuenta dos factores muy importantes: la toxicidad que pueden producir los alquilamonios a las bacterias biodegradantes (Nye et al 1994) y la biodisponibilidad de los contaminantes adsorbidos para las bacterias. En cuanto a la biodisponibilidad algunos estudios mostraban que los compuestos adsorbidos no eran disponibles a las bacterias y que la desorción era un requisito imprescindible para que se produjera la biodegradación (Ogram et al, 1985). Por tanto la cinética de desorción limitaría el proceso de biodegradación. La biodisponibilidad dependería también de los microorganismos en si mismos, puesto que algunos microorganismos son capaces de acceder a los contaminantes adsorbidos como mostraron Guerin y Boyd (1992) en la mineralización bacteriana del nafataleno. Croker et al, 1995, demostraron como el naftaleno adsorbido era directamente degradado por las bacterias *P.Putida*. En el caso de *Alcalinigenes* el naftaleno era disponible para estas bacterias unicamente tras ser desorbido de los complejos HDTMA-smectita, sin embargo la desorción era lo suficientemente rápida como para no limitar la biodisponibilidad.

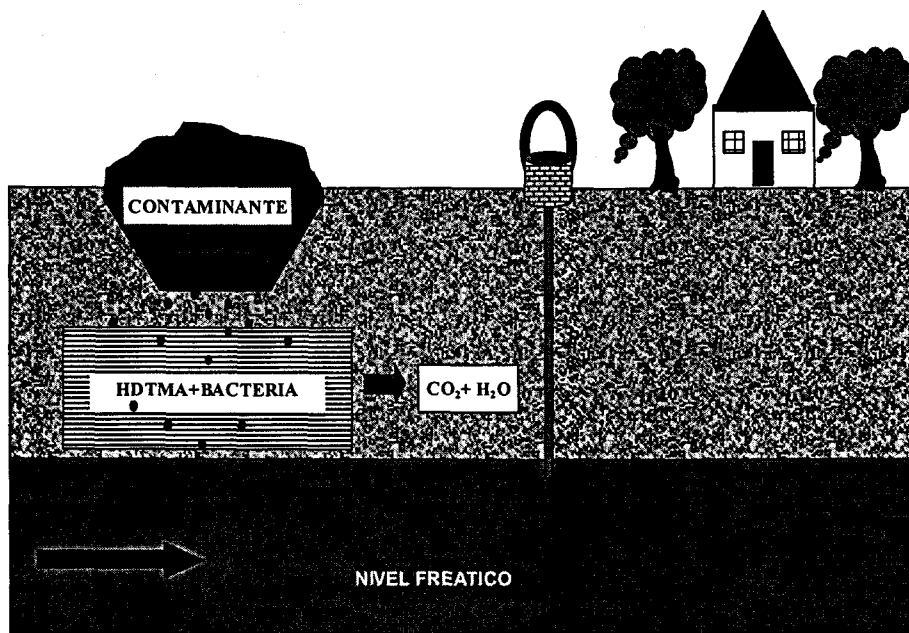


Figura 6: Modificación in situ de suelos para la creación de una zona inmovilizante, asociando adsorción y biodegradación de contaminantes orgánicos en técnicas de descontaminación.

Como hemos comentado en apartados anteriores las organoarcillas presentan importantes propiedades adsorbentes, por lo que en los últimos años numerosos grupos de investigación estudian la utilización de organoarcillas como matrices de liberación controlada. El-Nahhal et al, 1998, estudiaron la efectividad de formulaciones de liberación controlada de alaclor en distintas organoarcillas, demostrándose que la lixiviación del herbicida se veía reducida en función de la capacidad adsorbente de la organoarcilla utilizada. La aplicación de estas nuevas formulaciones de liberación controlada de alaclor permitían la liberación lenta del herbicida en la solución del suelo. Estudios de campo permitieron determinar que las tasa de herbicida necesarias para que el alaclor hiciera su efecto era menor que en el caso del compuesto comercial, disminuyendo el costo y favoreciendo el medio ambiente. Aguer et al, 1999 estudiaron el empleo de formulaciones de liberación lenta del herbicida fenuron en organoarcillas, demostrando que la liberación del herbicida es inversamente proporcional al

poder adsorbente de las organoarcillas y al tiempo de mezcla de los complejos fenuron-OA. El-Nahhal, 1999 realizaron estudios de liberación de metolaclor de complejos de liberación controlada utilizando organoarcillas como matriz de liberación.

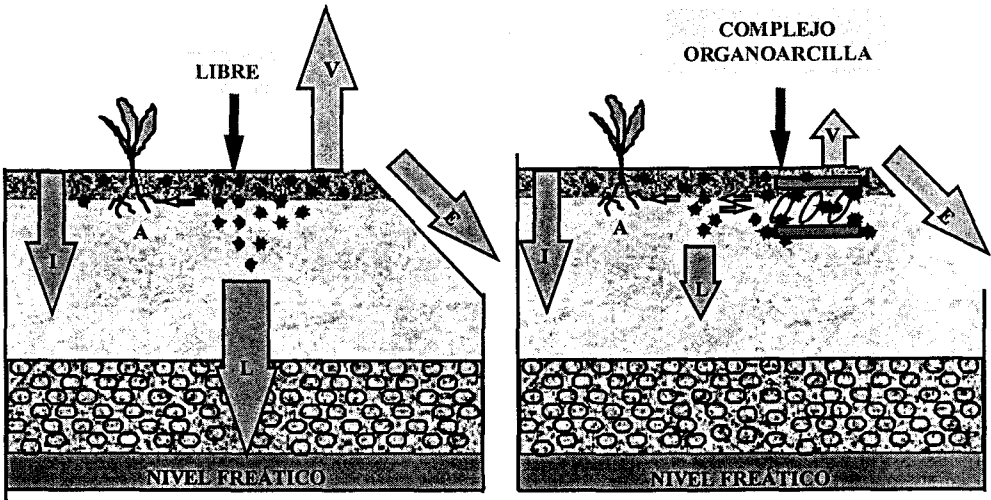


Figura 7: Transporte de plaguicidas tras su aplicación como formulación libre o adsorbido a organoarcillas.

IV. HIPOTESIS DE TRABAJO

Las arcillas orgánicas se han mostrado como buenos adsorbentes de ciertos herbicidas de tipo polar y/o ácidos medianamente solubles en agua como la prometrona, la clopiralida y el ácido 2,4-D. Por otra parte los herbicidas ácidos son los más móviles por su baja adsorción en los colides del suelo, característica que puede venir incrementada si la solubilidad en agua es alta. Además los herbicidas básicos altamente solubles en agua, como la hexazinona son también extremadamente móviles.

Nuestra hipótesis de trabajo es que las arcillas orgánicas podrían ser buenos adsorbentes de herbicidas ionizables o básicos de mediana y alta solubilidad en agua, y así encontrar aplicación como inmovilizantes de estos herbicidas en suelos o aguas y como portadores de estos plaguicidas en formulaciones de liberación controlada. estas aplicaciones tendrían como finalidad disminuir el efecto contaminante asociado al empleo de herbicidas en la agricultura.

a fin de establecer unas bases de diseño de estos adsorbentes se seleccionaron arcillas y herbicidas con diferentes características.

Arcillas

- Diferente carga laminar
- Diferente tipo de organoación (primario y cuaternario)
- Diverso grado de saturación.

Herbicidas

- Acido de mediana solubilidad
- Acido de alta solubilidad
- Aminoácido (carácter anfótero) de mediana solubilidad
- Base de alta solubilidad.

Lo más novedoso y original del planteamiento es por una parte el estudio de cuatro herbicidas ionizables de mediana y alta solubilidad, ya que los estudios similares se han llevado a cabo para herbicidas no polares y por tanto de baja solubilidad. por otra parte la comparación de tres arcillas de diferente carga laminar y con cuatro tipos diferentes de alquilamonio, incluyendo primario, cuaternario y dos tipos de saturación.

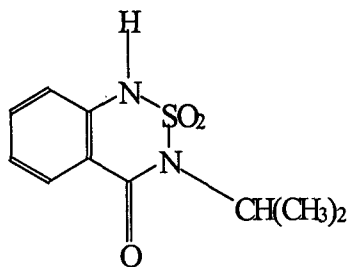
V. MATERIALES Y METODOS

MATERIALES

1. HERBICIDAS

Bentazona

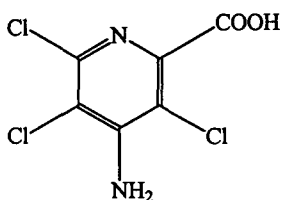
Bentazona (3 isopropil-1H-benzo-2,1,3-tiodiazin 4-ona 2,2, dioxido) es un ácido débil de $pK_a=2.3$ perteneciente al grupo de las benzotiodiazinas. Es un sólido cristalino de peso molecular 240.3 g/mol y solubilidad en agua 500 mg/kg a 20 °C (Worthing y Hance 1991). El compuesto utilizado fue el producto de alta pureza (97.5 %) y ha sido suministrado por BASF.



La bentazona es un herbicida de translocación bien adsorbido por vía foliar que actúa sobre la fotosíntesis inhibiendo el transporte electrónico. Resulta selectivo de cultivos de cebada, centeno y trigo aplicado en postemergencia y en arroz en postemergencia o postransplante, controlando dicotiledoneas y monocotiledoneas no gramíneas. Actúa por contacto por lo que es aconsejable mojar bien las adventicias a controlar (Liñan 1994).

Dicamba

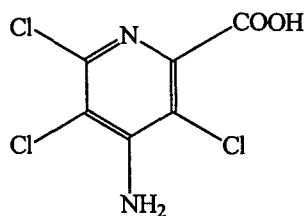
Dicamba (ácido 3,6 dicloro-2 metoxibenzoico) es un ácido de $pK_a=1.95$ perteneciente al grupo de las auxinas. Es un sólido cristalino de peso molecular 221.0 g/mol y solubilidad en agua 6.5 g/l a 25 °C (Worthing y Hance 1991). El compuesto utilizado ha sido el de alta pureza (> 98 %) y fue suministrado por los laboratorios Chem Service. El dicamba radioactivo fue suministrado por los laboratorios Pathfinder y se comprobó mediante HPLC que su pureza era del >98%.



Dicamba es un herbicida residual con cierta acción por contacto. Es bien adsorbido por vía radicular y foliar y translocado en todas direcciones. Resulta selectivo en cereales, su acción la ejerce principalmente sobre malas hierbas de hoja ancha como es el caso del *Lepidium Sativum* (berro). (Liñan 1994)

Picloram

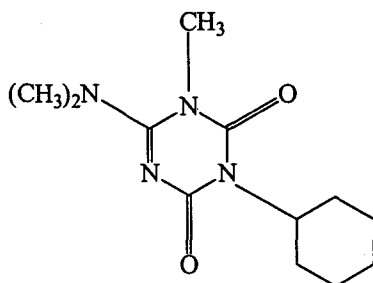
Picloram (4 amino-3,5,6-tricloropiridina 2 carboxi ácido) es un ácido débil de $pK_a=2.3$ de tipo auxínico. Es un sólido cristalino de peso molecular 241.5 y solubilidad en agua 430 mg/l a 25°C (Worthing y Hance 1991). El compuesto utilizado ha sido el de alta pureza (99%) y fue suministrado por los laboratorios Chem Service. El producto radioactivo fue suministrado por los laboratorios Pathfinder y fue comprobado su pureza por HPLC (>95%).



Picloram es un herbicida de translocación muy persistente, bien adsorbido por vía radicular y foliar que actúa produciendo epinastia por sustitución de la auxina natural e inhibiendo la síntesis de proteínas. Es un herbicida recomendado para el control de dicotiledóneas herbáceas y leñosas anuales y perennes en praderas de gramíneas y terrenos sin cultivos. (Lifian 1994)

Hexazinona

Hexazinona (3 ciclohexil-6-dimetilamino-1 metil 1,3,5-triazina-2,4 (1H,3H) diona) es un herbicida de carácter básico perteneciente al grupo de las triazinas. Es un sólido cristalino de peso molecular 252.3 y solubilidad en agua 33 g/kg a 25°C (Worthing y Hance 1991).



El compuesto utilizado ha sido de alta pureza (>99%) y fue suministrado por los laboratorios Ehrstorfer y el producto comercial Velpar (90%) en producto activo suministrado por Du Pont Ibérica S.A. (Barcelona). Hexazinona es un herbicida

de postemergencia bien adsorbido por vía foliar y radicular. Presenta acción sobre malas hierbas anuales, bianuales y perennes, tanto herbáceas como leñosas. Resulta selectivo en alfalfa y forestales (Liñan 1994).

2. SUELO

El suelo seleccionado para la realización de los distintos experimentos es un suelo areno-arcilloso que pertenece a la parcela de la finca experimental del I.R.N.A.S. ubicada en la localidad sevillana de Coria del Rio. Dicho suelo pertenece al tipo Xerofluent según la clasificación del Soil Taxonomy (Soil Taxonomy, Soil Survey Staff, 1985).

Las muestras de suelo fueron secadas al aire, tamizadas con un tamiz de 2mm y almacenadas en cámara frigorífica. Las propiedades fisico-químicas fueron determinadas en los laboratorios de análisis de suelo del I.R.N.A.S. por la metodología habitual y la mineralogía por difracción de rayos X en agregados orientados (Hermosín y Cornejo, 1987). La tabla 2.1. muestra las propiedades fisico-químicas y mineralogía del suelo utilizado.

Tabla 3. Propiedades fisico-químicas y mineralogía (I= ilita; M= montmorillonita, C= caolinita) de las muestras de suelo.

Muestra	Profundidad (cm)	pH	^a % M.O.	% Arcilla	% I	% M	% C	% Fe ₂ O ₃	^b C.C.C meq/100g
P2	5-20	7.9	0.99	20.4	12	4	4	1.4	9

^a%M.O.= porcentaje de materia orgánica; ^bC.C.C.= capacidad de cambio catiónico.

2. ADSORBENTES

Arcillas naturales

Se han utilizado tres minerales del grupo de las esmectitas suministradas por el *Clay Mineral Society Repository* de la *Clay Mineral Society*:

- Hectorita (Ca), SH-1 (trioctaédrica)
- Esmectita de Wyoming (Na), SWy-2 (dioctaédrica)
- Esmectita de Arizona (Ca), SAz-1 (dioctaédrica)

La principal diferencia entre ellas es el número de sustituciones isomórficas en la capa octaédrica que da lugar a las diferencias importantes entre carga laminar y la capacidad de cambio catiónica de estas esmectitas. (Tabla 2). En el caso de la hectorita las sustituciones son de Mg por Li, y en las esmectitas de Al por Mg fundamentalmente.

Tabla 4. Carga laminar (C.L) y capacidad de cambio catiónico (C.C.C.) del las esmectitas estudiadas.

Muestra	^a C.L. (mol/celda unidad)	^b C.C.C. meq/100g
SH-1	0.31	43.9
SWy-2	0.68	76.4
SAz-1	1.13	120.0

^aSegún Jaynes y Boyd (1991).

^bSegún Van Olphen y Fripiat (1979).

Organoarcillas

Las arcillas orgánicas fueron preparadas mediante el tratamiento de 100 g de los minerales de la arcilla (SH-1, SWy-2 y SAz-1) con una solución etanol-agua (50-50) del cloruro/bromuro de alquilamonio (hexadeciltrimetilamonio, dioctadeciltrimetilamonio, octadecilamonio y feniltrimetilamonio) que contenía el 50 o el 100% de la CCC de la muestra, dependiendo del caso. Las suspensiones fueron agitadas a $20\pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 horas, centrifugadas en tubos de centrifuga de 250 mL a 8000 r.p.m., lavadas con una mezcla etanol-agua (50-50), y después lavadas de nuevo con agua destilada. Los sobrenadantes fueron decantados y las suspensiones de las arcillas remanentes colocadas en bolsas de diálisis y sumergidas en agua desionizada hasta la eliminación total de los cloruros y bromuros. Las mezclas resultantes organoarcilla-agua se congelaron, posteriormente liofilizaron (Brixie y Boyd, 1994) y se conservaron en botes cerrados a temperatura ambiente hasta que fueron utilizadas.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Análisis elemental

Los contenidos de carbono orgánico (CO) y nitrógeno (N) fueron determinados usando un analizador de carbono elemental LECO CHNS932. A partir de los contenidos en C y N y en base a los pesos moleculares de los cationes se calcularon el contenido en equivalentes de los cationes alquilamonio y el % de saturación del catión orgánico (tabla 3)

Difracción de Rayos X.

El espaciado basal de las arcillas orgánicas es la distancia existente entre dos láminas de silicato consecutivas en el interior de la celda unidad que se mide fácilmente utilizando la difracción de rayos X. La preparación de la muestra se realizó en forma de agregado orientado, que consiste en suspender esta en una mezcla de metanol-agua (50-50) al 2%, cuya evaporación lenta hace que los cristales de las sustancias laminares se orienten y se vayan depositando de forma paralela a sus láminas estructurales, formando un conjunto de láminas paralelas. Con este sistema se consigue incrementar la intensidad de los picos correspondientes a las difracciones de los planos basales de dichas láminas. Para la preparación de los agregados se utilizaron portamuestras de vidrio. Los espaciados basales fueron obtenidos en un difractor Siemens D-5000, usando una fuente de radiaciones $CuK\alpha$, intensidad de 30 mA y voltaje de 35 kV. Se utilizó una velocidad de barrido de 1 o 2 °/min, según fuera conveniente.

Espectroscopía de infrarrojo

Para la realización de. Los espectros de IR se ha utilizado un espectrómetro infrarrojo con Transformada de Fourier Nicolet 5PC, en el intervalo comprendido entre 4500 y 200 cm^{-1} . Se trata de un espectrómetro monohaz provisto de una fuente de radiación laser He-Ne (632.8 nm). Las muestras se pusieron en pastillas de BrK y los espectros registrados son el resultado de un promedio de 35 barridos, con una resolución nominal de 1 cm^{-1} .

Tabla 5. Propiedades superficiales de las organoarcillas.

Muestra	Catión de saturación	^a CCC	^b %CO	^c %N	^d %SCO	^e d ₀₀₁
AHDT ₁	Hexadeciltrimetilamonio	120	15.0	0.9	54	2.2
AHDT ₂	Hexadeciltrimetilamonio	120	22.5	1.3	83	2.4
ADOD ₁	Diocadecildimetilamonio	120	26.6	0.9	49	2.0
ADOD ₂	Diocadecildimetilamonio	120	38.6	1.3	70	4.0
AC18 ₁	Octadecilamonio	120	17.2	1.0	67	3.1
AC18 ₂	Octadecilamonio	120	25.5	1.8	98	3.7
AFTM ₁	Feniltrimetiamonio	120	6.8	0.8	53	1.5
AFTM ₂	Feniltrimetiamonio	120	9.7	1.2	75	1.5
WHDT ₁	Hexadeciltrimetilamonio	76	9.8	0.5	56	1.7
WHDT ₂	Hexadeciltrimetilamonio	76	14.7	0.8	85	1.8
WDOD ₁	Diocadecildimetilamonio	76	21.4	0.6	62	2.4
WDOD ₂	Diocadecildimetilamonio	76	31.3	1.0	90	3.3
WC18 ₁	Octadecilamonio	76	9.9	0.6	60	1.7
WC18 ₂	Octadecilamonio	76	15	1.0	90	1.7
WFTM ₁	Feniltrimetiamonio	76	4.5	0.5	55	1.5
WFTM ₂	Feniltrimetiamonio	76	6.8	0.8	83	1.5
HHDT ₁	Hexadeciltrimetilamonio	44	8.6	0.3	47	1.4
HHDT ₂	Hexadeciltrimetilamonio	44	13.2	0.5	86	1.8
HDOD ₁	Diocadecildimetilamonio	44	13.3	0.3	53	2.4
HDOD ₂	Diocadecildimetilamonio	44	20.0	0.5	89	2.5
HC18 ₁	Octadecilamonio	44	10.5	0.3	45	1.6
HC18 ₂	Octadecilamonio	44	12.6	0.6	94	1.7
HFTM ₁	Feniltrimetiamonio	44	7.1	0.4	60	1.4
HFTM ₂	Feniltrimetiamonio	44	8.9	0.6	94	1.4

^aCCC: capacidad de cambio catiónico; ^b%CO: porcentaje de carbono orgánico; ^c%N: porcentaje de nitrógeno; ^d%SCO: porcentaje de saturación del catión orgánico; ^ed₀₀₁: espaciado basal.

2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Cinética de adsorción.

La variación de la cantidad de soluto que se adsorbe con el tiempo de contacto, o cinética de adsorción, tiene una gran importancia tanto para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre la cantidad de herbicida adsorbido y el presente en disolución, como para sugerir o confirmar ciertos aspectos del mecanismo de adsorción. Ésta cinética se determinó variando el tiempo de contacto del adsorbente y el soluto entre 0.5 y 48 horas generalmente, en las condiciones idóneas de relación sólido/solución, que en este caso eran 200 mg de soluto y 8 mL de disolución.

Isotermas de adsorción-desorción.

Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción a 20°C de los herbicidas, bentazona, dicamba, picloram y hexazinona, en los adsorbentes (organoarcillas y/o arcillas inorgánicas) se llevaron a cabo haciendo reaccionar 200 mg del sólido con 8 mL de la solución acuosa de herbicida con concentraciones iniciales (C_i) en el rango permitido por la solubilidad en agua de dicho compuesto. y que se resume en la tabla 4 para los diversos herbicidas. En el caso de los herbicidas dicamba y hexazinona con las arcillas más adsorbentes, se estudiaron isotermas hasta rango de concentraciones más elevados, mostrado en la última columna de la tabla.

Tabla 6: Solubilidad de los herbicidas en agua y rango de concentración en las isotermas de adsorción.

<i>Herbicida</i>	<i>Solubilidad (μM)</i>	<i>Rango de C_i (μM)</i>	<i>Rango superior C_i (μM)</i>
Bentazona	2080	25-1500	
Dicamba	29412	50-1500	50-8000
Picloram	1780	25-1000	
Hexazinona	130800	50-1500	50-8000

Las suspensiones se agitaron a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL de capacidad durante 24 horas. Previamente se habia comprobado mediante la cinética de adsorción que 24 horas era tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente, las suspensiones fueron centrifugadas a la misma temperatura a 15000 r.p.m. y finalmente se determinó la concentración de equilibrio (C_e) en el sobrenadante. Todos los puntos se realizaron como mínimo por duplicado y las diferencias entre C_i y C_e se asumieron que fueron debidas a procesos de adsorción, y se obtuvieron las isotermas de adsorción representando las cantidades adsorbidas C_s frente a las concentraciones de equilibrio C_e para las distintas concentraciones iniciales.

Isotermas de desorción.

Las isotermas de desorción se obtuvieron por medio de desorciones sucesivas después de la adsorción utilizando el punto mayor de concentración inicial para cada herbicida. Tras la adsorción, 4 mL de sobrenadante fueron sustituidos por 4 mL de agua. Las muestras se resuspendieron y se volvieron a agitar a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h. Este proceso se repitió 3 veces determinando la cantidad de soluto en la suspensión de equilibrio y la cantidad de soluto adsorbido tras cada paso de desorción.

Medida de la adsorción.

La medida y caracterización de la adsorción permite investigar los mecanismos de adsorción y obtener resultados comparativos, tanto entre adsorbatos diferentes (plaguicidas) como entre adsorbentes diferentes (organoarcillas, suelo) y en diversas condiciones (Beck et al, 1993).

Normalmente esta adsorción se mide en condiciones de equilibrio, después de hacer interaccionar un volumen (V) y una concentración (C_i) determinados de adsorbato, con una determinada cantidad (m) de adsorbente. La forma más sencilla de expresar el equilibrio de adsorción de un compuesto orgánico es:

$C_e \leftrightarrow C_i$ siendo:

$$C_s = \frac{(C_i - C_e) * V}{m}$$

donde C_e es la concentración de soluto en solución y C_s es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido. Frecuentemente se asume que C_s depende linealmente de C_e , y se define un coeficiente de distribución, K_d , como:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

Este coeficiente se suele expresar en función del contenido en carbono orgánico (CO) del suelo (Lambert, 1968):

$$K_{co} = \frac{K_d}{\%CO}$$

debido a la importancia que tiene la materia orgánica en la adsorción de muchos plaguicidas, fundamentalmente los poco solubles en agua (Chiou, 1989).

Isotermas de adsorción: clasificación.

Midiendo la cantidad de plaguicida adsorbida a distintas concentraciones y a una misma temperatura, obtenemos las isotermas de adsorción, que se construyen representando la cantidad de plaguicida adsorbida frente a la concentración de plaguicida en la solución de equilibrio. la forma que adopta la isoterma es muy importante ya que proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción (Calvet, 1989). De acuerdo con Giles et al (1960) las isotermas de adsorción de solutos orgánicos se pueden clasificar en 4 clases principales dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva (figura 8).

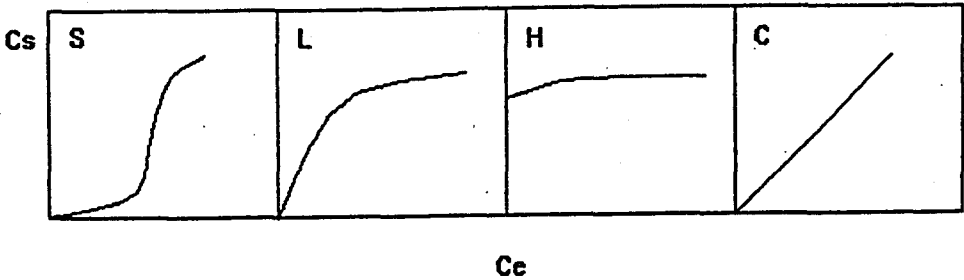


Figura 8: tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Giles et al. (1960)

Según estos autores, la forma de la isoterma además de estar relacionada con el mecanismo de adsorción, estaría relacionada con la naturaleza de la molécula orgánica (plaguicida) y con la superficie del adsorbente. A continuación se describen resumidamente las condiciones en las que se basan los distintos tipos de isotermas según Giles et al. (1960):

- *Isotermas tipo S*: La adsorción se ve facilitada a medida que aumenta la concentración de soluto. Estas isotermas indican: a) una interacción específica entre soluto y adsorbente; b) una atracción intermolecular moderada y c) competencia entre el soluto, el solvente y moléculas adsorbidas por los sitios específicos de adsorción. Este tipo de isoterma pueden ser producido por interacciones entre solutos y adsorbentes con carácter contrapuesto, o sea,

solutos lipofílicos y superficies hidrofílicas, solutos hidrofóbicos y superficies lipofílicas y solutos hidrofílicos y superficies hidrofílicas.

- *Isotermas tipo L*: La curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. Estas isotermas indican: a) múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente; b) fuerte atracción molecular entre las moléculas de soluto y c) poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción. Entre los sistemas que muestran este tipo de isotermas están aquellos producidos por interacciones entre solutos lipofílicos y superficies lipofílicas, solutos ionizables y superficies de diferente carga y entre solutos moderadamente hidrofílicos y superficies hidrofílicas.

- *Isotermas tipo C*: se caracteriza por la existencia de una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo en la solución de equilibrio hasta que alcanza un punto de máxima adsorción, a partir del cual la isoterma cambia bruscamente apareciendo un plateau horizontal. Estas isotermas se suelen dar entre adsorbentes porosos y relativamente puros y en el caso de que haya una mayor atracción entre el soluto y el adsorbente que entre el soluto y el solvente. Ejemplos de sistemas que muestren este tipo de isoterma son interacciones entre compuestos no-iónicos y superficies orgánicas. La mayoría de los compuestos químicos en un estrecho rango de concentraciones muy bajas dan este tipo de isotermas en cualquier adsorbente.

- *Isotermas tipo H*: se considera un caso especial de las isotermas tipo L y se observan cuando existe una alta afinidad entre el soluto y la superficie adsorbente de forma que a bajas concentraciones se adsorbe todo, y la concentración final es cero. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas. Ejemplos de estas isotermas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos.

Ecuaciones de adsorción.

Para la descripción cuantitativa de los procesos de adsorción las isothermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción. Las ecuaciones de Freundlich y Langmuir son las más utilizadas:

A. Ecuación de Langmuir: está basada en una serie de consideraciones teóricas. fue inicialmente desarrollada para la adsorción de gases a sólidos en base a las siguientes suposiciones:

- 1- La superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción
- 2- Cada sitio puede ser ocupado por una molécula de adsorbato, por lo que la adsorción corresponde a una monocapa.
- 3- La energía de adsorción es igual para todos los sitios de la superficie del adsorbente
- 4- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas

En términos de concentración la ecuación de Langmuir puede expresarse:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{C_m} + \frac{1}{C_m \times L}$$

donde C_s es la cantidad de soluto adsorbido a la concentración C_e , C_m representa la cantidad de adsorbato correspondiente a una monocapa de la superficie y L es una constante que depende de la energía de adsorción. Los valores C_m y L pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de (C_e/C_s) vs C_e .

B. Ecuación de Freundlich. En la literatura científica se puede comprobar que normalmente la adsorción de plaguicidas está mejor descrita por esta ecuación que por la anterior (Wood et al, 1987; Chester, 1989). Es puramente empírica por lo que no establece consideraciones teóricas acerca del proceso de adsorción. Puede expresarse:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{n_f}$$

o lo que es equivalente:

$$\log(C_s) = \log(K_f) + n_f \cdot \log(C_e)$$

En estas expresiones C_s es la cantidad de soluto adsorbida a la concentración de equilibrio C_e , mientras que K_f y n_f son constantes características que pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de $\log(C_s)$ vs $\log(C_e)$.

El valor absoluto de K_f se corresponde con la cantidad de soluto adsorbido para una concentración de equilibrio $C_e=1$ y es considerado como una medida de la capacidad de adsorción del sólido para el soluto en cuestión. El parametro n_f coincide con la pendiente de la representación lineal de $\log(C_s)$ vs $\log(C_e)$ y se considera una medida de la intensidad de adsorción. Los valores de K_f pueden considerarse para comparar la capacidad de adsorción de diferentes sistemas adsorbente-adsorbato siempre que las condiciones experimentales hayan sido las mismas (Bowman y Sans, 1985) y los valores de n_f sean similares (Hance, 1967)., pero es importante que el valor de $C_e=1$ esté dentro o muy cerca del intervalo de concentraciones experimentales (Hermosín y Cornejo, 1987).

Cuando $n_f=1$ la ecuación de Freundlich se expresaría:

$$C_s = K_f \cdot C_e$$

es decir, la condición de linealidad entre C_s y C_e se cumple y K_f coincide con el coeficiente de distribución K_d , que es independiente de la concentración. Cuando $n_f \neq 1$ el error inducido al asumir una relación lineal entre C_s y C_e depende del valor de n_f y de la concentración. A medida que n_f se aleja de la unidad las diferencias entre K_f y K_d se hacen mayores, especialmente para valores de C_e muy diferentes a 1 (Hamaker y Thompson, 1972; Green y Karickhoff, 1990).

Reversibilidad.

La desorción se mide después de la adsorción sustituyendo toda o parte de la solución de equilibrio por igual cantidad de solvente, repetidas veces.. Las isothermas de desorción se construyen representando la cantidad que permanece adsorbida por el adsorbente en las distintas desorciones sucesivas frente a la concentración de plaguicida en la solución de equilibrio. Estas isothermas se pueden ajustar a las ecuaciones de Langmuir o Freundlich igualmente. La desorción de las especies adsorbidas no siempre sigue el mismo camino que la adsorción. La ausencia de reversibilidad frecuentemente encontrada en las isothermas de adsorción-desorción se denomina histéresis, y sus causas no están totalmente establecidas (Calvet, 1989). La diferencia entre las cantidades de plaguicida adsorbidas en la desorción y en la adsorción indican el grado de histéresis. Herмосín et al (1991) cuantifican el grado de histéresis por medio de un coeficiente, %H definido como:

$$\%H = \frac{K_{fd} - K_f}{K_f} \times 100$$

Donde K_f y K_{fd} son las capacidades de adsorción de Freundlich obtenidas a partir de los datos de adsorción y desorción, respectivamente. Jamet (1993) utiliza las pendientes de las isothermas de adsorción-desorción de Freundlich para definir un coeficiente de histéresis, H, como:

$$H = \frac{nf}{nfd}$$

donde nf y nfd son los factores de intensidad de Freundlich para la adsorción y la desorción respectivamente.

Analisis de los herbicidas.

La determinación cuantitativa de los herbicidas en solución se llevo a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y centelleo líquido:

- *HPLC*: Las condiciones de analisis fueron las siguientes:

* Cromatógrafo líquido de alta resolución Waters 600E

* Columna Nova Pack de 150 mm de longitud x 3.9 mm de diámetro interno.

Fase estacionaria: C18

* Flujo: 1 mL/min

* Fase móvil:

- Bentazona: 80% Metanol : 20% Acetato sódico

- Dicamba: 45% Metanol : 55% H₃PO₄ dil. (pH=2.0)

- Picloram: 5% Acetonitrilo : 95% Acido Acético dil. (4%)

- Hexacinaona: 30 % Acetonitrilo : 70% Agua

- Detección ultravioleta:

- Bentazona: 332 nm

- Dicamba: 220 nm

- Picloram: 254 nm

- Hexacinaona: 247 nm

- *Centelleo líquido*: Parte de las muestras de dicamba y picloram fueron determinadas por centelleo líquido, utilizando la molécula marcada C¹⁴. La radioactividad de las soluciones iniciales y de equilibrio se determinó utilizando un contador de centelleo líquido Packard Instruments 1500. La pureza de ambos compuestos fue comprobada previamente por HPLC y se observó que en el caso de dicamba era superior al 98 % y para picloram superior al 95%. Los compuestos marcados se añadieron a las soluciones iniciales de dicamba y picloram sin marcar de forma que la radioactividad fuera aproximadamente de 2500 DPM. Las cantidades de herbicida en las soluciones de equilibrio se determinaron a partir de la diferencia entre la radioactividad de 1mL de dichas

disoluciones y la de 1 mL de las soluciones iniciales, previa mezcla con el ligando de centelleo (Ecolite).

Influencia del pH en la adsorción

Para determinar el efecto del pH en la adsorción de los herbicidas bentazona y dicamba en las organoarcillas, 200 mg del adsorbente se pusieron en contacto con 8 mL las disoluciones acuosas de herbicida (50 y 1000 μM) cuyo pH oscilaba entre 2 y 6. El pH de la disolución fue inicialmente ajustado mediante la adición de de ClH y NaOH convenientemente diluidos. Estas suspensiones fueron agitados durante 24 horas, centrifugadas a 15000 r.p.m. y posteriormente se determinaron en los sobrenadantes las concentraciones y el pH de equilibrio.

Saturaciones sucesivas.

Para estudiar los mecanismos de adsorción mediante espectroscopia IR y difracción de RX es necesario que la cantidad adsorbida sea alta, para lo cual se realizaron saturaciones sucesivas mediante repetidos tratamientos de los adsorbentes con una disolución concentrada del herbicida hasta que adsorción medida fue muy pequeña o nula (en cualquier caso inferior al 20 % de la que tuvo lugar en el primer tratamiento). Las muestras saturadas con el herbicida y sus blancos correspondientes se analizaron posteriormente por espectroscopía IR y difracción de RX. Los espectros IR de transformada de Fourier se obtuvieron en pastillas de KBr utilizando un aparato Nicolet 5 PC. Los diagramas de difracción de RX se obtuvieron en agregados orientados utilizando un difractómetro Siemens D-5000 y radiaciones $\text{CuK}\alpha$.

3. CINÉTICA DE INMOVILIZACIÓN

Los ensayos de inmovilización de los pesticidas bentazona y dicamba mediante el uso de organoarcillas, se llevó a cabo previa contaminación de un suelo con altas dosis de estos herbicidas, teniendo en cuenta la dosis de campo (Worthing

y Hance 1991). A duplicados de 50 gramos de suelo, pesados en vasos de precipitado de 250 mL, se les añadió agua hasta obtener una humedad relativa aproximada del 30 (bentazona y dicamba) o del 50 % (bentazona) y se añadieron 125 µg/g de suelo de los herbicidas. En base a los estudios previos de capacidad e irreversibilidad de adsorción se seleccionaron las dos organoarcillas mas adsorbentes ADOD₂ y AHDT₂, se mezclaron con el suelo húmedo, al 10 % en el caso de la ADOD₂ y al 10 y 20 % para la AHDT₂ . También se prepararon controles de suelo sin organoarcilla. La toma de muestras se llevó a cabo entre los 0 y los 9 días.

Para monitorizar la cantidad de herbicida móvil se tomaron 2 g de suelo, tanto sin tratar como tratados con organoarcillas, y fueron extraídos con 5 mL de CaCl₂ 0.01 M, previa agitación durante 12 horas a 20 ± 2°C en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL de capacidad. Tras centrifugar a 15000 r.p.m. se determinó la concentración de herbicida en el sobrenadante mediante HPLC. Las muestras de suelo fueron sometidas a una segunda extracción con 5 mL de metanol : CaCl₂ 0.01 M, 80 : 20 en el caso de bentazona y 50 : 50 para dicamba. El herbicida extraído con CaCl₂ 0.01 M se asumió que era móvil o fácilmente disponible y el extraído con metanol : CaCl₂ 0.01 M se asumió que era no-movil o adsorbido a las organoarcillas (Kelsey et al., 1997)

4. COMPLEJOS HERCIBIDA-ORGANOARCILLA

Según el grado de adsorción de los herbicidas a las organoarcillas, estas se seleccionaron para la preparación de los complejos de liberación lenta o controlada, que serán posteriormente utilizados para realizar los estudios de movilidad. Los herbicidas (24 mg) se mezclaron con las organoarcillas (576 mg) de forma que se obtuvo una concentración final del 4% del ingrediente activo. Se prepararon tres tipos distintos de complejos herbicida-organoarcilla:

- Complejos de adsorción fuerte: La organoarcilla se mezcla con una solución metanólica del herbicida en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL, se agita durante 24 horas, y se deja evaporar al aire el metanol.

- Complejos de adsorción débil: La mezcla de la solución metanólica del herbicida con la organoarcilla, se deja evaporar directamente sin agitación previa.

- Mezcla seca de la organoarcilla y el herbicida: esta se lleva a cabo poniendo en contacto el herbicida y la organoarcilla en un mortero de ágata.

Una vez preparados los complejos se caracterizaron por espectroscopía IR y difracción de RX. Los espectros IR de transformada de Fourier se obtuvieron en pastillas de KBr utilizando un aparato Nicolet 5 PC. Los diagramas de difracción de RX se obtuvieron en agregados orientados utilizando un difractómetro Siemens D-5000 y radiaciones $CuK\alpha$.

5. CINÉTICAS DE LIBERACIÓN

Los complejos herbicida-organoarcilla tratan de minimizar las pérdidas por percolación así como de conseguir una liberación controlada del herbicida que se comprueba realizando cinéticas de liberación tanto en agua como en suspensiones suelo-agua. La cantidad de herbicida en estado puro añadido en cada uno de los casos fue 0.4 mg para la bentazona, 2.2 mg para dicamba y 0.5 mg en el caso de la hexazinona. En el primero de los casos (cinética en agua) se añadieron 10 mg de complejo bentazona-organoarcilla, 55 mg de complejo dicamba organoarcilla o 12 mg de complejo hexazinona-organoarcilla a 300 mL de agua en botellas de cristal ambar de 500 mL. En los estudios de las suspensiones suelo-agua se añadieron las mismas cantidades de complejo, a mezclas suelo-agua (250 g/250 mL), en botellas de cristal ambar de 500 mL. En este segundo caso se utilizaron también controles a los que se les añadió el herbicida en estado puro, de forma que la proporción de este fuera igual a la añadida mediante los complejos (1.7 mL 1 mM en el caso de la bentazona, 5 mL 2 mM para dicamba y 0.62 gramos de hexazinona, en cuyo caso se utilizó el producto comercial al 90 %). En todos los casos se realizaron duplicados.

Tanto en la cinética de agua como en la mezclas suelo/agua, se estudiaron los tres complejos anteriormente descritos para cada uno de los herbicidas. Tras la agitación manual de las botellas se realizó la toma de muestras que se llevo a cabo desde los 10 minutos hasta los 4 días. En el caso de las suspensiones suelo/agua, las muestras fueron centrifugadas y la concentración de herbicida determinada en el sobrenadante y en la parte correspondiente al suelo el extractante utilizado fue metanol : CaCl_2 0.01 M, 80 : 20 en el caso de bentazona, 50 : 50 para dicamba y 50 : 50 para hexazinona. Todas las muestras fueron analizadas por HPLC.

6. ESTUDIOS DE MOVILIDAD

Para estudiar de forma rápida y comparativa la movilidad de las formulaciones basadas en organoarcillas con los respectivos productos técnicos y/o comerciales se eligió por su rapidez y sencillez el ensayo en columnas empaquetadas a mano.

Diseño experimental de las columnas

Para la realización de los estudios de movilidad se utilizaron columnas de metacrilato de 30 cm de longitud y 5 cm de diámetro. Estas columnas están compuestas por seis anillos de metacrilato de un diámetro de 5 cm y una altura de 5 cm. Los anillos están unidos entre si mediante silicona y una vez secos se les pone una cinta adhesiva. El empleo de esta columna ensamblada en lugar de la de pieza única tiene la ventaja de que los pequeños rebordes internos de silicona previenen o impiden el flujo preferencial por las paredes y posteriormente permite la separación por profundidades de 5 cm de suelo para análisis del residuo. Tanto el primer anillo como el último se llenaron de arena de mar lavada de grano grueso, colocando al final del último anillo lana de

vidrio, con el fin de evitar el posible arrastre de partículas de suelo a los lixiviados, los cuatro anillos restantes se llenaron de suelo. Las columnas se empaquetaron manualmente con 120 g aproximadamente de suelo por anillo de forma que la densidad aparente era de 1.25 g/cm^3 . En la parte inferior de la columna se coloca un tamiz de 1 mm y un embudo que facilita la recolección de los lixiviados en un Erlenmeyer de 250 mL. La figura 9 se muestra un esquema del diseño de la columna utilizada en los estudios de lixiviación.

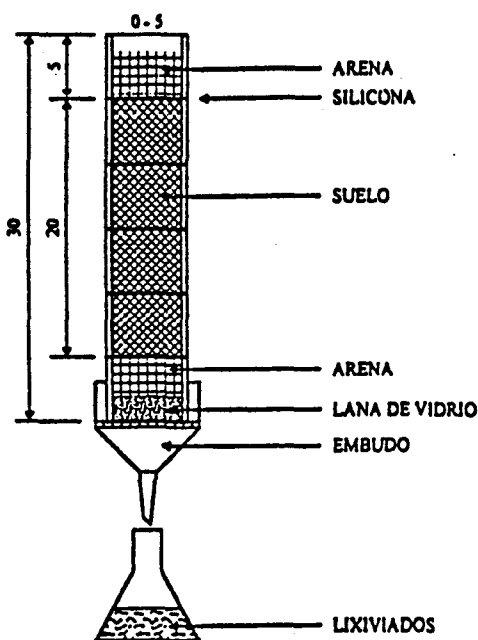


Figura 9: Columna de suelo utilizada en los estudios de lixiviación

Previo a la aplicación del herbicida, se procedió al acondicionamiento de las columnas, para lo que hay que saturarlas con 250 mL de CaCl_2 0.01 M, se dejaron escurrir durante 24 horas, y se calculó la cantidad de agua retenida por las columnas, lo que permite un cálculo aproximado de los volúmenes de poro.

Aplicación del herbicida y los complejos herbicida-organoarcilla

Tanto el herbicida libre como los complejos se aplicaron en la parte superior de las columnas. Este estudio de movilidad se realizó con tres de los herbicidas:

* Bentazona: En este caso se utilizaron los complejos de bentazona con las organoarcillas WHDTM₂ (fuerte y débil) y AC18₁ (fuerte, débil y mezcla física). La cantidad de herbicida añadida tanto en el caso de los complejos como para el herbicida libre, utilizado como control, fue de 0.4 mg que corresponde a 2.2 kg/Ha, dosis máxima de campo (dosis de campo = 1.1-2.2 kg/Ha). Para ello habría que añadir 10 mg de complejo o 1.7 mL 1 mM en el caso del herbicida libre.

* Dicamba: Fueron empleados los complejos de dicamba con las organoarcillas AHDT₂ (fuerte) y AC18₁ (fuerte y mezcla física). La cantidad de herbicida añadida tanto en el caso de los complejos como para el herbicida libre fue de 11.2 mg que corresponde a 2.2 kg/Ha (dosis de campo = 0.1-11.2 kg/Ha). Para ello habría que añadir 50 mg de complejo o 5 mL 2 mM en el caso del herbicida libre.

* Hexazinona: se utilizaron los complejos de hexazinona con la organoarcilla AHDT₂ (fuerte, débil y mezcla física). La cantidad de herbicida añadida tanto en el caso de los complejos como para el herbicida libre fue de 0.5 mg que corresponde a 10 kg/Ha (dosis de campo = 6-12 kg/Ha). Para ello habría que añadir 12 mg de complejo o 0.62 gramos del producto comercial (90%).

Se relizaron duplicados para cada uno de los casos anteriormente citados, tanto los diferentes complejos como de los productos técnicos o comerciales de comparación.

Aplicación de agua y análisis de los lixiviados.

24 horas después de la aplicación del herbicida (libre y complejos), se procedió a lavar las columnas con CaCl₂ 0.01 M, aplicándose diariamente 25 mL durante los 15 primeros días y 50 mL hasta el final de la experiencia. Los lixiviados de

las columnas fueron recogidos diariamente, filtrados y refrigerados a 4 °C hasta el momento de ser analizados por HPLC. Las condiciones de analisis por HPLC fueron las mismas que las citados previamente. Mediante la representación de las concentraciones diarias del herbicida en el percolado frente al volumen aplicado hasta ese momento se obtiene el perfil de elución y del porcentaje de herbicida recuperado frente a los volúmenes de agua obtendremos la curva de elución.

Extracción de las muestras de suelo

Al finalizar la experiencia, se separan los anillos de las columnas y 2 g de suelo se extrajeron con 5 mL de metanol : CaCl₂ 0.01 M, 80 : 20 en el caso de bentazona, 50 : 50 para dicamba y 50 : 50 para hexazinona, para ser analizados posteriormente por HPLC.

7. BIOENSAYOS

Planta utilizada como test

La planta utilizada para la realización de estas experiencias fue el berro (*Lepidium Sativum*), planta dicotiledónea, herbácea, anual, de hoja ancha. Fue seleccionada como test debido a su elevada sensibilidad a la contaminación y a su rápida germinación (menos de 24 horas a una temperatura de 10 a 15 °C).

Preparación de las macetas

Para la realización de este experimento se utilizaron macetas de plástico de 7 cm de alto por 8.5 cm de diametro. Estas se llenaron con 150 gramos de arena y 175 gramos de suelo previamente secado al aire, en la base de la maceta se colocó lana de vidrio para evitar las pérdidas de suelo. Las macetas fueron

acondicionadas, de forma que se les añadió agua hasta alcanzar dos veces la capacidad de campo, la humedad fue mantenida durante todo el experimento regando periódicamente. 20 semillas fueron plantadas y tras la siembra 5 gramos de suelo seco se añadieron en la parte superior de las macetas, lo que favorece la protección de las semillas de los agentes externos.

Aplicación del herbicida y de los complejos herbicida organoarcilla

Tanto el herbicida como los complejos fueron aplicados en la parte superficial de las macetas. En el caso de dicamba el tratamiento fue de preemergencia y consistió en la adición de los complejos AHDT₂ (fuerte o mezcla física), AC18₁ (fuerte) o el producto técnico. La cantidad de herbicida añadida fue de 2.4 mg para este fuera efectivo. Para ello hubo que añadir 60 mg en el caso de los complejos o 5.4 mL de una disolución metanólica de dicamba 2 mM. Para hexazinona se realizaron tratamientos de pre y post emergencia. Los complejos herbicida-arcilla seleccionados para la realización de estos estudios fueron los sintetizados con la arcilla inorgánica W-Fe y la organoarcilla AHDT₂ (fuerte débil y mezcla física). En este caso la cantidad de herbicida añadida fue de 5 mg, para lo que hubo que añadir 125 mg de los complejos o 5.5 mg del producto comercial al 90 %.

Finalmente tras dos semanas las plantas fueron cortadas a ras de suelo y se determinaron los pesos de la materia seca de la parte aérea de la planta. Se realizaron duplicados de todas las experiencias.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. BENTAZONA

La bentazona es un herbicida de movilidad alta principalmente debido a su mediana solubilidad en agua y a su carácter ácido, que implica poca atracción por los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo, en su mayoría portadores de carga negativa. A medida que bajamos a niveles más profundos del suelo podemos observar como disminuye el contenido en materia orgánica y de población microbiana, lo que limita en gran medida el alcance de la adsorción y la degradación (Gaston et al, 1996).

En lo que se refiere a adsorción y movilidad Abernathy y Max (1973) no encontraron evidencia de adsorción de bentazona en estudios realizados con 12 suelos diferentes, lo que fue explicado por la repulsión de cargas existente entre los coloides del suelo y la forma ionizada de bentazona ($pK_a=3.2$), por lo que concluyeron que bentazona era móvil a pH próximos a la neutralidad. Sin embargo otros autores observaron como la movilidad de bentazona descendía a medida que aumentaba el contenido de materia orgánica del suelo (Bergstron y Jarvis, 1993, Kordel et al, 1992). Romero et al. 1996, realizaron estudios de movilidad de bentazona en columnas de suelo utilizando 3 suelos españoles diferentes y determinaron que casi un 88 % del herbicida aplicado era recuperado. En lo que se refiere a persistencia diversos estudios han determinado que la vida media de bentazona en suelos oscilaba entre 2 y 15 semanas (Bergstron y Jarvis, 1993; Otto et al, 1979 y Hubber y Otto, 1994).

Todos estos resultados sugieren que existe un importante riesgo de contaminación debido a la movilidad de bentazona a través del perfil del suelo, pudiendo producir contaminación de aguas superficiales y subterráneas. Las principales áreas de riesgo serían aquellas con suelos arenosos o arcillosos con bajo contenido en materia orgánica. (Bergstron, 1992.)

Adsorción de bentazona en arcillas orgánicas.

1. Cinética de adsorción

En la figuras 1.1 (A, B y C) se muestra la cinética de adsorción de bentazona para las organoarcillas (OA) ADOD₂ y WDOD₂ a una concentración inicial de 500 μM y en el caso de la organoarcilla AC18₂ a una concentración inicial de bentazona de 1500 μM. Como se puede observar en esta figura, el equilibrio se alcanza en todos los casos en las primeras 24 horas, sin mostrarse en este tiempo degradación significativa, tanto por no disminuir significativamente la concentración en solución como por no aparecer otros picos en los cromatogramas después del seguimiento de la cinética por HPLC. Por tanto las diferencias entre C_i y C_e se pueden atribuir a la adsorción y las isothermas de adsorción en todos los casos se han llevado a cabo en este tiempo.

Se observa una pequeña diferencia entre la organoarcilla de alquilamonio primario C18 y las del voluminoso cuaternario DOD: Mientras que en la primera (AC18₂) prácticamente el 100% de la adsorción total ocurre instantáneamente (15 min) en el segundo caso hay un incremento considerable desde los primeros 15 minutos hasta las 24 horas.

Esta adsorción más lenta en el caso de los cationes más voluminosos parece indicar un cierto impedimento estérico por parte de los mismos y ligeramente mayor en el caso de la organoarcilla de baja carga laminar WDOD₂.

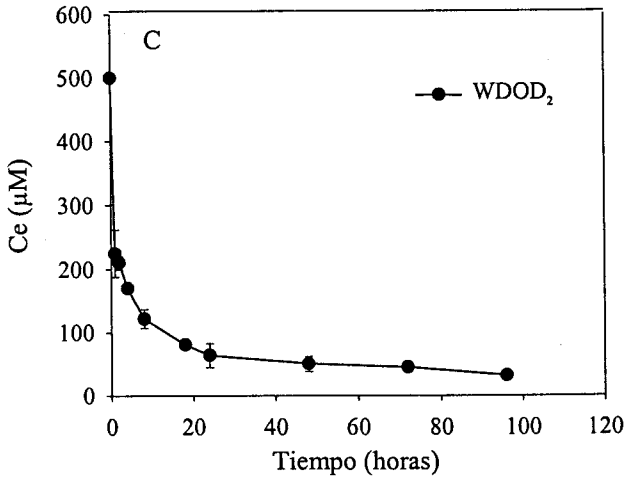
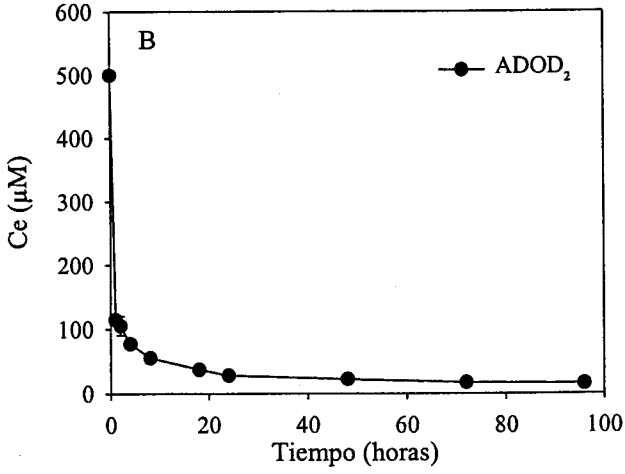
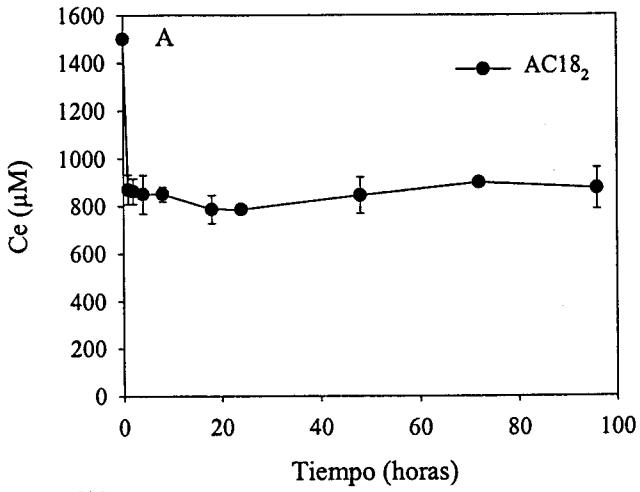


Figura 1.1: Cinética de adsorción de bentazona en arcillas orgánicas.

2. Isotermas de adsorción.

Las figura 1.2 muestra las isotermas de adsorción de bentazona en las organoarcillas H, correspondientes a la esmectita de más baja carga laminar que adsorben muy poca bentazona, por lo que las isotermas resultan poco precisas. El menor espaciado que presentan estas organoarcillas, lo que refleja el menor grosor de su espacio interlaminar, es un factor limitante al acercamiento o concentración de moléculas de bentazona en la superficie externa, paso previo para la adsorción (Hermosín y Cornejo, 1992).

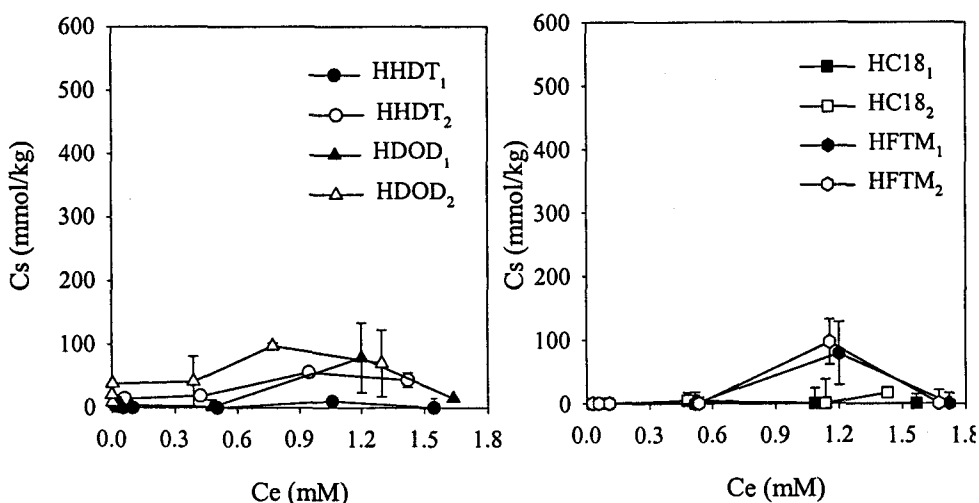


Figura 1.2: Isotermas de adsorción de bentazona en arcillas orgánicas derivadas de la esmectita de baja carga laminar (H).

Las isotermas de bentazona en las OA derivadas de la esmectita de carga laminar media W se representan en la figura 1.3. Mientras que la organoarcilla más adsorbente WDOD₂ presenta una isoterma de tipo L-H, las de menor adsorción en algún punto presentan una inflexión convexa, tendiendo a mostrar forma S. Las isotermas de tipo H, son un caso especial de las L en las que a bajas concentraciones se adsorbe todo el herbicida presente en la solución y por tanto los primeros puntos están situados en el eje de las ordenadas. Las isotermas de tipo S (WHDT₁, WHDT₂, WC18₂ y WFTM₂) se dan cuando el adsorbato compite con el solvente (agua) por los sitios de adsorción y es necesario alcanzar una concentración (inflexión) a partir de la cual la adsorción aumenta y pueden aparecer fuerzas o mecanismos cooperativos en la adsorción.

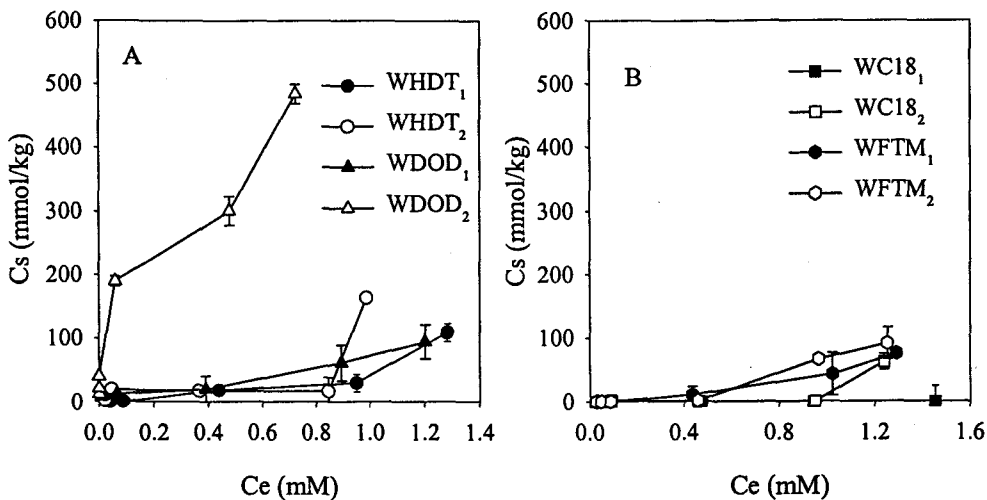


Figura 1.3: Isothermas de adsorción de bentazona en arcillas orgánicas de carga laminar media (W)

En cambio las de tipo L-H se dan cuando el adsorbato presenta una muy alta afinidad por sitios específicos del adsorbente (adsorción de mecanismo homogéneo) que cuando se agotan se alcanza el “plateau” de saturación (Giles et al. 1960). Sin embargo las isothermas no siempre presentan una forma definida porque si nos fijamos bien la isoterma de bentazona con WDOD₂, aunque inicialmente presenta curvatura cóncava hasta 400 μ M, después parece subir y esbozar una inflexión a tipo S.

En efecto esto se observa más claramente en las isothermas extendidas a más alta concentración que dado el límite de solubilidad (500 mg/kg de agua) de la bentazona se obtuvieron por el método de saturación sucesiva (Bowman y Sans 1985) y que se muestran en la figura 1.4 para las organoarcillas WHDT₂ y WDOD₂. Se observa que aunque inicialmente las isothermas eran muy distintas WDOD₂ de tipo L y WHDT₂ de tipo S, la primera inflexiona a tipo L→S y la segunda disminuye su pendiente, de forma que a partir de 1000 μ M corren paralelas, con mayor adsorción de la del alquilamonio cuaternario más voluminoso. Esto parece justificar que aunque a bajas concentraciones el tipo de afinidad o interacción adsorbato-adsorbente es diferente en las dos organoarcillas a partir de una determinada concentración se igualan.

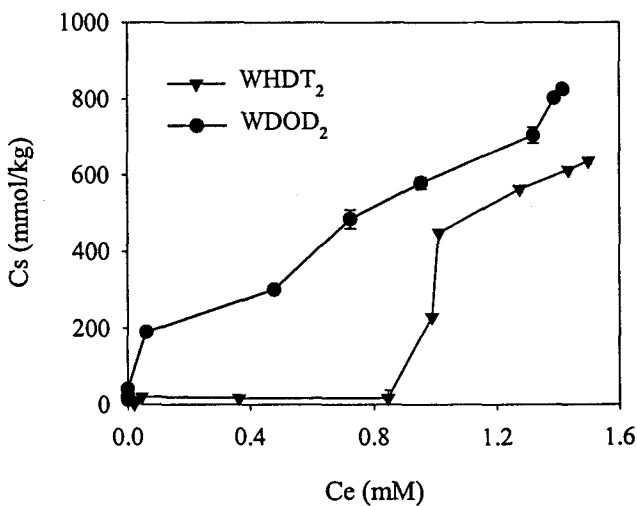


Figura 1.4: Isothermas de bentazona en arcillas orgánicas (W) prolongadas a : concentración por saturaciones sucesivas.

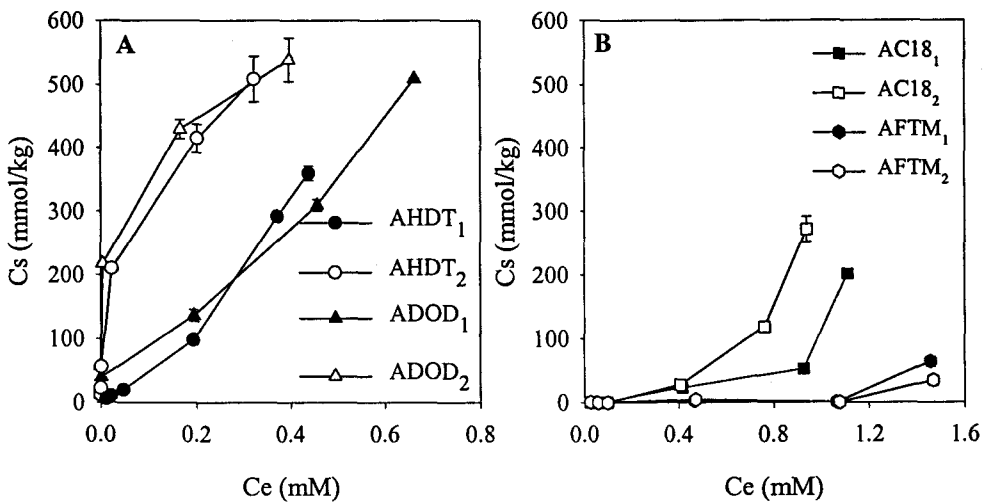


Figura 5: Isothermas de adsorción de bentazonas en arcillas orgánicas de carga laminar alta (A)

Las isothermas de adsorción de bentazona en las OA de la esmectita de más alta carga (A) vienen recogidos en la figura 1.5, que como en el caso de la de carga

media, se agrupan en dos tipos diferentes: tipo L-H y tipo S. Las organoarcillas de cationes voluminosos y alta saturación $ADOD_2$ y $AHDT_2$ presentan isotermas de tipo L-H, al igual que la $WDOD_2$. Por tanto los alquilamonios altamente hidrófobos favorecen la adsorción, en mayor grado cuanto mayor sea el espaciado basal (tabla I) y el acercamiento entre ellos ya que en las organoarcillas derivadas de la esmectita A es mayor la CCC y densidad de carga y por tanto los alquilamonios se encuentran más próximos en la interlámina que en la esmectita de carga media W. Estas organoarcillas son las que según Xu et al. 1997, son de tipo “organofílicas” que adsorben por partición que implicaría isotermas de tipo C, sin embargo el tipo L de isotermas que presentan y el carácter polar de nuestro adsorbato sugiere la cooperación de otro tipo de interacción.

Las otras OA: $AHDT_1$, $ADOD_1$, $AC18_1$, $AC18_2$ $AFTM_1$ y $AFTM_2$, presentan isotermas de tipo S, si bien en este caso el nivel de adsorción es algo mayor que en el caso correspondiente de la esmectita de carga media W. Es de resaltar las bajas adsorciones medidas en el caso de las organoarcillas $AFTM$, que según Xu et al. 1997 son OA del tipo “adsorbentes” por poseer grandes espacios libres entre los cationes interlaminares, si bien esto ha sido propuesto generalmente para compuestos no polares o de muy baja polaridad (Xu et al 1997, Nir et al, 2000). El bajo espaciado de estas organoarcillas parece ser un factor limitante para adsorbatos de tipo polar como es nuestro caso de bentazona.

En el caso de estas organoarcillas derivadas del tipo A, se extendieron las isotermas por el método de saturación sucesiva lo que se muestra en la figura 1.6, donde se observa que conservan el mismo tipo que en las isotermas de adsorción ($AHDT_2$ y $ADOD_2$ de tipo L(H) y $AHDT_1$, $ADOD_1$ y $AC18_1$ y 2 de tipo S), tendiendo todas a alcanzar el “plateau” de saturación, aunque destacan como las $AHDT_1$ y $ADOD_1$, llagan a superar a los correspondientes de alta saturación $AHDT_2$ y $ADOD_2$.

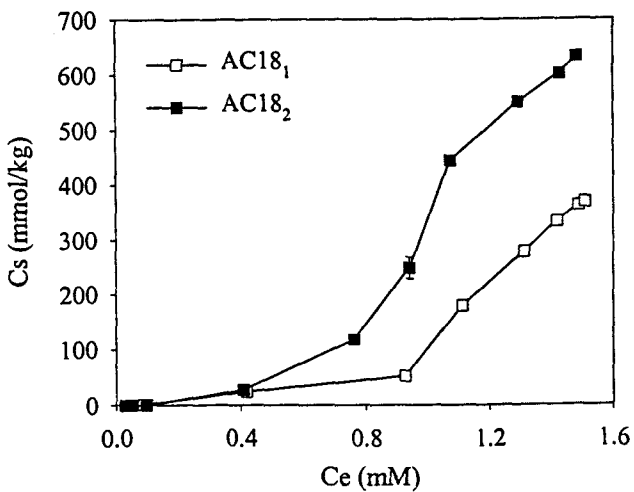
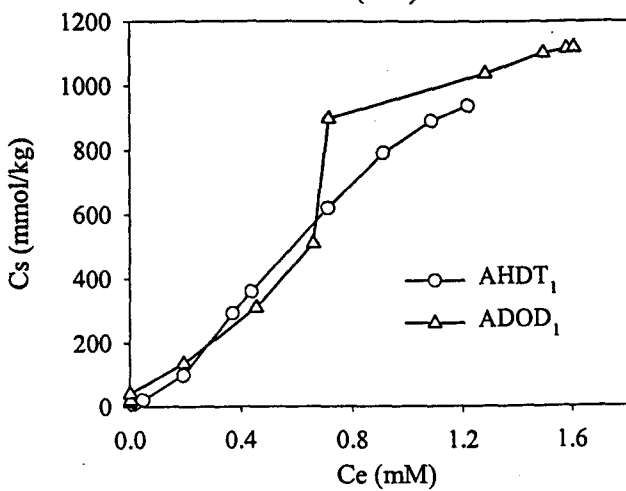
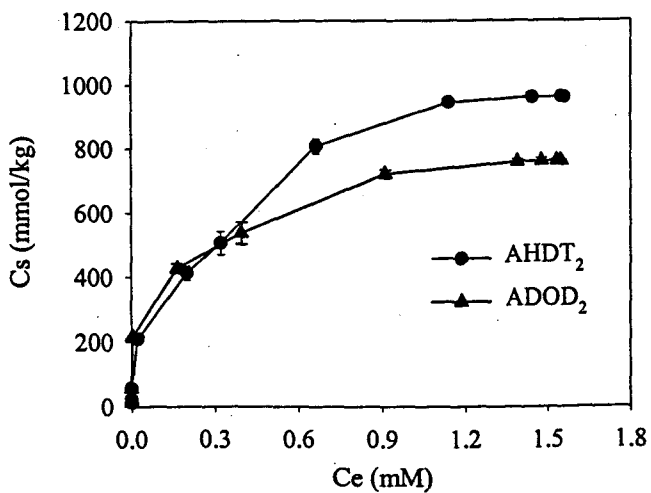


Figura 1.6: Isotermas de bentazona en arcillas orgánicas de prolongadas a altas concentraciones por saturación sucesiva

Por las formas de las isothermas podríamos deducir que existen dos tipos de adsorción:

1. Las isothermas de tipo L(H) de alta afinidad en AHDT₂ y ADOD₂, que se dan por una interacción fuerte y específica de la bentazona desde muy bajas concentraciones, probablemente de tipo hidrófobo, favorecida por el alto espaciado o sea el gran grosor de la interlámina orgánica. En la del catión orgánico de mayor volumen DOD el plateau de saturación se alcanza a valores de adsorción más bajos que en el menos voluminoso HDT. Por tanto la bentazona en estos casos se adsorbe preferentemente por interacción hidrofóbica, pero parece necesitar espacio libre entre los alquilamonios interlaminares en el que encajar su carácter polar, pudiendo pues considerarse una adsorción por “pseudopartición”. Esto ha sido sugerido en el caso de otras moléculas de pesticidas polares como prometona (Socias-Viciana et al 1998) y fenuron (Aguer et al, 2000). Por ello estas organoarcillas “organofílicas” no se comportan exactamente como tales (Xu et al. 1997), por el contrario dan isothermas de tipo L como las “adsorbentes” debido fundamentalmente al carácter polar del adsorbato.

2. Las isothermas de tipo S (WHDT₂, AHDT₁, ADOD₁, AC18₁ y AC18₂) indican una resistencia inicial por parte del herbicida a adsorberse a concentraciones bajas, porque en estas arcillas, bien por el menor tamaño del catión o por la menor ocupación interlaminar, los espaciados son bajos y en ellos existen grupos de moléculas de agua (zonas hidrófilas) con los que ha de competir la bentazona. Una vez que la bentazona supera el límite o barrera de concentración para adsorberse la posterior adsorción de nuevas moléculas es más fácil, pudiendo superar en capacidad a las de alta saturación (ADOD₂ y AHDT₂). En este caso, la interacción polar carga organocación-bentazona y/o superficie arcilla-bentazona, quizás supere la interacción hidrófoba, pero deben coexistir también los dos mecanismos (Hermosín y Cornejo 1993, Socias-Viciana et al. 1998).

Los datos correspondientes a todas las isothermas mostradas en las figuras 1.3 y 1.5 se ajustaron a la ecuación de Freundlich y los resultados obtenidos fueron recogidos en la tabla 1.1. Las capacidades relativas de adsorción medidas por K_f reflejan lo discutido anteriormente de forma que sus valores máximos

corresponden a las arcillas de mayor carga con alto valor de espaciado basal y amonios cuaternarios altamente hidrofóbos. Los valores de nf ($1/nf < 1$ indican tipo L y $1/nf > 1$ indican tipo S) confirman en gran medida las formas asignadas previamente a las isotermas.

El efecto del tipo de catión alquilamonio saturante de la organoarcilla se pone de manifiesto claramente en los valores de Koc , que representan la eficacia del catión orgánico, suponiendo que toda la bentazona adsorbida lo hiciera asociada a ellos. En efecto la eficacia de la interlámina orgánica, dada por los valores de Koc , presenta su valor máximo en el caso de la AHDT, debido al tamaño medio y asimétrico del alquilamonio HDT con respecto al DOD que permite mayor distancia entre dos alquilamonios consecutivos facilitando la entrada de bentazona. En cambio en el caso de las organoarcillas saturadas en alquilamonios primarios, AC18, incluso presentando valores elevados de espaciado basal (tabla I), la adsorción es baja como indican los valores de Kf y Koc (tabla 1.1). En este caso el elevado valor de saturación en catión orgánico junto con la naturaleza lineal del alquilamonio primario, produce un alto empaquetamiento del catión orgánico en la interlámina, limitando de esta forma la entrada del herbicida.

Tabla 1.1: Constantes de Freundlich y coeficiente de distribución Koc .

Muestra	Kf	nf	Koc
AHDT ₁	795±2.0	1.1 ±0.2	5300
AHDT ₂	826±1.1	0.41 ±0.04	3670
ADOD ₁	370±1.3	0.93 ±0.07	1390
ADOD ₂	700±1.1	0.25 ±0.02	1815
AC18 ₁	101±1.3	1.8 ±0.2	590
AC18 ₂	285±1.2	2.7 ±0.3	1120
AFTM ₁	0	0	0
AFTM ₂	0	0	0
WHDT ₁	46±1.3	0.70 ±0.02	465
WHDT ₂	50±2.0	0.56 ±0.04	340
WDOD ₁	56±1.3	0.45 ±0.03	260
WDOD ₂	450±1.2	0.31±0.04	1440
WHC18 ₁	0	0	0
WHC18 ₂	48±1.5	1.9 ±0.3	320
WFTM ₁	0	0	0
WFTM ₂	0	0	0

3. Desorción

Las ramas de desorción de bentazona en las diferentes organoarcillas, han sido representadas en la figura 1.7 junto a las isothermas de adsorción donde podemos observar como algunas organoarcillas muestran una adsorción completamente reversible del herbicida bentazona, como es el caso de las organoarcillas AHDT₁, AHDT₂, ADOD₁, ADOD₂ y WHDT₂, mientras las organoarcillas AC18₁, AC18₂ y WODD₂, mostraban irreversibilidad, con un alto grado de histéresis.

La mayor o menor reversibilidad ha de ir ligada a la mayor o menor intensidad de interacción de la bentazona con la superficie o centros activos de la OA, o sea, va ligada al mecanismo de adsorción. Con la excepción de la WODD₂ la reversibilidad se da en las OAs de alta carga, alto espaciado ($d_{001} \geq 1.8$) y alquilamonio cuaternario. En estas OA los grandes alquilamonios cuaternarios, relativamente cercanos, aun a bajos grados de saturación, constituyen un medio orgánico más o menos continuo, actuando por hidrofobicidad como medio de pseudopartición de la bentazona que luego se acomoda al pequeño espacio polar entre los cationes.

Estas interacciones hidrofóbicas débiles, facilitan el movimiento por difusión de las moléculas de bentazona de las posiciones más internas de la interlámina hacia fuera al disminuir la concentración. Parece confirmarse pues como dominante, en los casos de las isothermas tipo L, el mecanismo de hidrofobicidad o pseudopartición con una muy pequeña interacción polar de la bentazona con la superficie de la lámina de arcilla.

La irreversibilidad se observa en dos tipos de OAs distintas, una de carga laminar alta con alquilamonio primario y en otra de carga laminar media, alquilamonio cuaternario, pero ambas con altos valores de espaciado (Tabla I). En el caso de AC18 al darse la irreversibilidad a saturación alta (AC18₂, 98% StCO) y media (AC18₁, 67 % StCtO), dicha irreversibilidad debe ir más ligada al tipo de catión, que al espacio libre de la interlámina de la arcilla. En efecto los alquilamonios primarios, Herminos y Cornejo, 1993, y posteriormente Vinmond-Laboudigue et al, 1995 y Zhang et al, 1996, mostraron que pueden formar puentes de hidrógeno fuertes con los grupos C=O, que

reforzarían la interacción bentazona-OA, haciendo difícil su desorción, lo que se verá confirmado por el estudio de IR que se muestra más adelante.

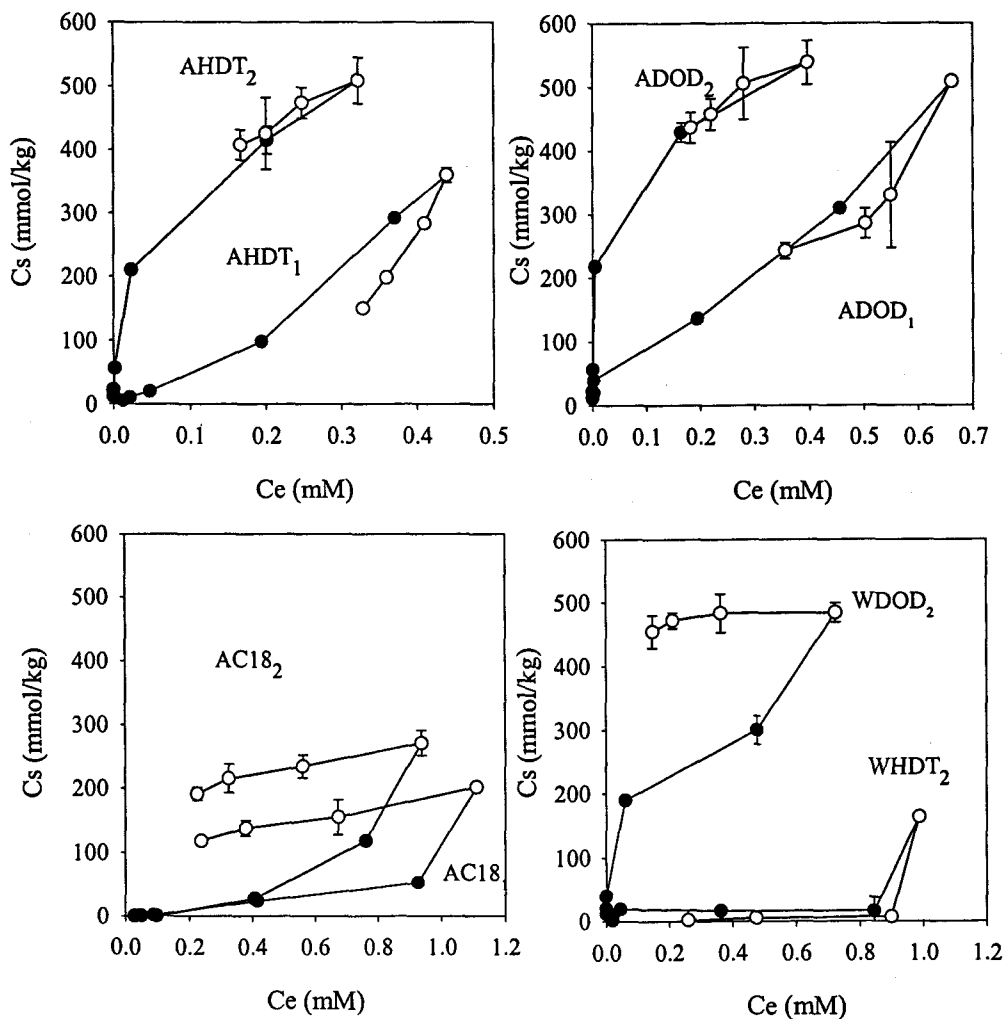


Figura 1.7: Isothermas de adsorción-desorción de bentazona en arcillas orgánicas (símbolos negros=adsorción; símbolos blancos=desorción)

En cambio, en la $WDOD_2$ ha de tener otra explicación puesto que los amonios cuaternarios no portan hidrógeno para enlazar. En este caso podría pensarse que el enlace polar, que reforzaría el hidrófobo bentazona-organoarcilla, se establecería entre las moléculas de herbicida y la superficie libre de la arcilla que en el caso de la $WDOD_2$, al ser de carga laminar media y saturación del 90%, ha de ser importante. Este enlace polar superficie hidrófila de arcilla-bentazona, impediría la difusión hacia fuera de las moléculas de bentazona incluso en los sitios más externos, como si ocurría en los de alta densidad de carga, $AHDT_{1 y 2}$ y $ADOD_{1 y 2}$. Por tanto en este caso la irreversibilidad observada en las isothermas de tipo S o bien L-S parece confirmar que implican una adsorción con una importante contribución de interacción polar, junto a la hidrofóbica. (Hermosín y Cornejo, 1993; Sheng et al 1996 y Sheng y Boyd, 2000).

La reversibilidad observada en el caso de las organoarcillas que presentan bajos niveles de adsorción, $AHDT_1$, $WDOD_1$ y $WHDT_2$ se explica fundamentalmente en base a que la adsorción debe producirse a nivel externo, debido a los bajos niveles de espaciado basal que presentan estas organoarcillas (tabla I).

4. Efecto del pH en la adsorción

El efecto del pH en la adsorción de bentazona en algunas organoarcillas viene recogido en las figura 1.8 y 1.9 para concentración baja y media respectivamente. Como se demostró previamente para el 2,4-D (Hermosín y Cornejo, 1993) y para el dicamba Zhao et al (1996), la forma molecular del herbicida es la que se adsorbe preferentemente, sin embargo este efecto dependerá de la concentración de bentazona y de la capacidad de adsorción de las organoarcillas. En las OAs de baja capacidad de adsorción AC18₁, AC18₂, WC18₁ y WC18₂, la adsorción se ven afectada por los cambios de pH a bajas concentraciones (50 μ M), observándose una brusca disminución de la adsorción cuando el pH inicial de la interacción supera el pKa de la bentazona y por tanto la proporción de la forma molecular disminuye drásticamente. En cambio las organoarcillas AHDT₂ y WDOD₂, con mayor grado de adsorción, al aumentar el pH no se observa cambio. Si recordamos el tipo de isoterma de estas dos organoarcillas era de tipo L-H, de interacción tan fuerte que la adsorción a concentraciones tan bajas es total, por ello, al adsorberse todas las moléculas de bentazona presentes, siempre se desplaza el equilibrio hacia la forma molecular y en todos los casos se adsorbe lo mismo (fig 1.8). Sin embargo a altas concentraciones (1mM) las OAs AC18₂ y AHDT₂ muestran grandes diferencias en las cantidades adsorbidas de bentazona a pH 2, por debajo del pKa, y a pH 6 (fig 9).

El hecho de que se adsorba preferentemente la forma molecular, confirma que las interacciones hidrofóbicas son el motor inicial de la adsorción de bentazona en todas las organoarcillas estudiadas.

Es de destacar que a bajas concentraciones en las OA de alquilamonio primario AC18₂ y WC18₂, después de pasar por un mínimo a pH=5 se observa un ligero aumento a pH=6. Esto puede ser debido a que en estas arcillas pudiera adsorberse alguna especie aniónica de la bentazona como ya se demostró que ocurría en montmorillonitas y vermiculitas saturadas en octadecilaminio para el 2,4-D (Hermosín y Cornejo, 1993).

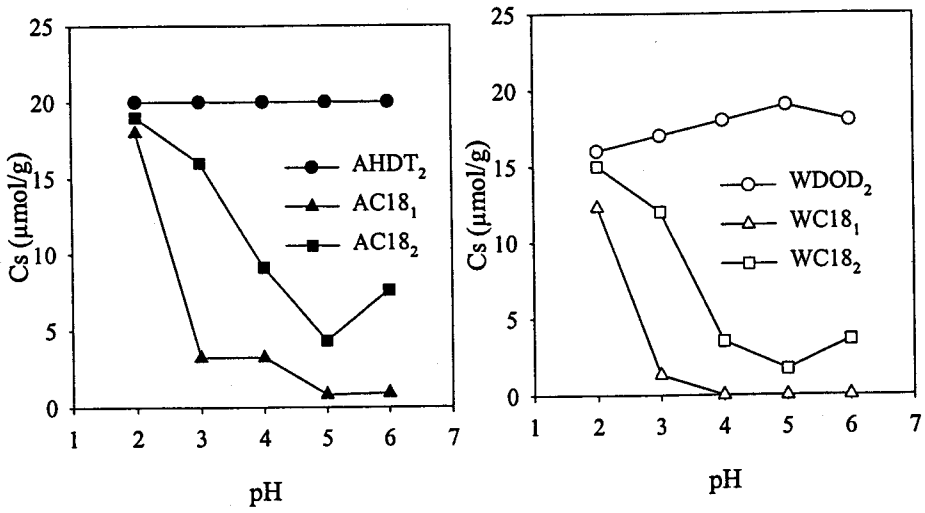


Figura 1.8: Variación de la cantidad de bentazona (50 μM) adsorbida con el pH.

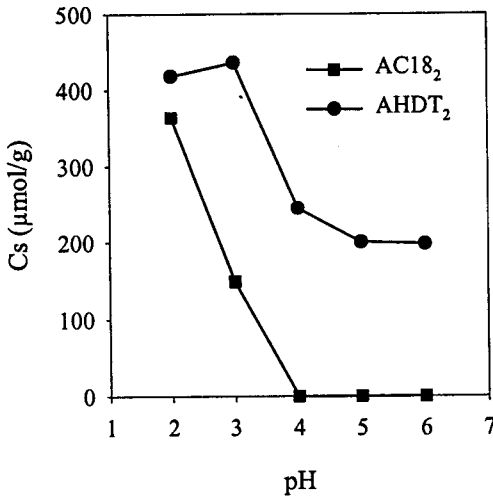


Figura 1.9: Variación de la cantidad de bentazona (1 mM) adsorbida con el pH.

Estudio por difracción de RX y espectroscopia IR de los complejos bentazona-organoarcilla

El tratamiento simple o sucesivo de un adsorbente modelo con una disolución concentrada de un compuesto orgánico permite, en algunos casos, conseguir una cantidad de compuesto orgánico adsorbido lo suficientemente alta como para estudiar los mecanismos de adsorción que tienen lugar utilizando técnicas espectroscópicas (Hermosín, 1978; Sánchez-Martín y Sanchez-Camazano, 1987; Morillo et al, 1991; Hermosin et al, 1993; Fusi et al, 1993; Cox et al 1995). Esta metodología también nos permite conocer la capacidad de adsorción máxima del adsorbente para el compuesto orgánico considerado.

La tabla 1.2 recoge las máximas cantidades de bentazona adsorbidas por las organoarcillas, así como la relación de moléculas de bentazona por catión orgánico presente en la organoarcilla. En este caso se confirma que la mayor adsorción corresponde a las de alta carga, alquilamonio cuaternario a saturación media (~50%) AHDT₁ y ADOD₁ que alcanza a adsorber 1.6 moléculas de bentazona/catión orgánico, seguida de las mismas a alta saturación (~90%) con 1 molécula de bentazona /catión orgánico, seguidas de las de alquilamonio primario AC18_{1/2} con 0.5 moléculas de bentazona / catión orgánico.

Tabla 1.2: Cantidad de bentazona adsorbida y relación de moléculas de bentazona por catión orgánico presente en la organoarcilla, en función de la CCC según el grado de saturación del catión orgánico.

Muestra	bentazona adsorbida ($\mu\text{mol/g}$)	Relación bentazona adsorbida/catión orgánico
AHDT ₁	1036	16/10
AHDT ₂	960	10/10
ADOD ₁	935	16/10
ADOD ₂	760	9/10
AC18 ₁	406	5/10
AC18 ₂	666	6/10

Los análisis por difracción de rayos X de los complejos preparados con las organoarcillas AHDT₂ y AC18₂, mostraron un clara diferencia entre los

espaciados basales de los complejos organoarcilla-herbicida y organoarcilla pura. El espaciado basal de 23 Å de la organoarcilla AHDT₂ (figura 1.10 A) aumenta hasta 35-37 Å en el complejo formado con bentazona (figura 1.10 B). De la misma forma, el espaciado basal de 32 Å de la organoarcilla AC18₂ (figura 1.11 A) aumenta hasta 35 Å en el complejo (figura 1.11 B). Este aumento del espaciado basal de las organoarcillas tras su interacción con el herbicida sugiere la adsorción de bentazona en los espacios interlaminares de las organoarcillas. Estos resultados de difracción de rayos X muestran como las diferencias que en los espaciados basales en el complejo bentazona-AHDT₂ fueron mucho más significativas que en el caso de los complejos bentazona-AC18₂, diferencias son debidas a la mayor adsorción y mayor numero de moléculas de bentazona por catión orgánico que presenta la organoarcilla saturada con alquilamonio cuaternario AHDT₂ con respecto a la saturada con alquilamonio primario AC18₂ (Tabla 1.2).

Las figuras 1.12, 1.13, 1.14, 1.15 y 1.16, muestran los espectros de IR de la bentazona pura, de las organoarcillas AHDT₂ y AC18₂ y de sus complejos bentazona-AHDT₂ y bentazona-AC18₂ respectivamente. La asignación de bandas se realizó de acuerdo con las tabulaciones de Bellamy (1980). La tabla 1.3 recoge las frecuencias de adsorción tanto de la bentazona pura como de las organoarcillas y los complejos bentazona-organoarcilla correspondientes.

Se pueden apreciar importantes diferencias entre las organoarcillas libres y las tratadas con bentazona, algunas de las bandas aparecen a la misma frecuencia que en el compuesto puro, mientras que otras lo hacen ligeramente desplazadas y también aparecen nuevas bandas. En el espectro de IR de bentazona pura (figura 1.12) se identifican las vibraciones fundamentales que aparecen a 3447 cm⁻¹ (ν_{N-H}) que se corresponde con las vibraciones de tensión del NH libre y a 3124 cm⁻¹ (ν_{N-H}) las vibraciones de tensión del NH enlazado, en este caso mediante puentes de hidrógeno intermoleculares con el grupo C=O de la misma molécula, a 1656 y 1244 cm⁻¹ la banda correspondiente a la tensión del enlace C=O ($\nu_{C=O}$), a 1352, y 1170 cm⁻¹ las vibraciones de tensión del enlace S=O ($\nu_{S=O}$), y a 1612 y 1471 cm⁻¹ aparecen las bandas correspondientes a la respiración de los anillos.

Tabla 1.3: Frecuencias de adsorción de IR de organoarcillas, bentazona pura y complejos bentazona-organoarcilla

Vibración grupo	AHDT ₂	AC18 ₂	Bentazona	Complejo AHDT ₂	Complejo AC18 ₂
$\nu_{\text{OH-H}_2\text{O}}$	3426	3437		Ausente	3441
ν_{NH} libre		3437	3447		3441
enlazado		3247 3180	3124	3431(Btz)	3247 3180
$\nu_{\text{CH-CH}_2}$	2919 2842	2919 2842		2919 2842	
$\delta_{\text{OH/H}_2\text{O}}$	1640			Ausente	
$\nu_{\text{C=O}}$			1656 1244	1685 1244	1672 1598 1244
$\nu_{\text{C=C}}$ aromático			1612 1471	1603 1475	1612 1475
$\delta_{\text{C-H}}$	1470	1470		1470	1475
$\nu_{\text{S=O}}$			1352 1170	1347	1337 1172
$\nu_{\text{C-N}}$	1362	1388	1314	1296	

El espectro IR de las organoarcillas (figuras 1.13 y 1.14) muestra las vibraciones de tensión $\nu_{\text{C-H}}$ y deformación $\delta_{\text{C-H}}$ correspondientes a las cadenas alquílicas a 2919 y 2842 cm^{-1} y en el caso de la AHDT₂, aparece además la deformación correspondiente a los grupos metilos a 1470 cm^{-1} ; el enlace C-N muestra su vibración de tensión a 1388 en la AC18₂ (figura 1.14) y a 1362 cm^{-1} en la AHDT₂ (figura 1.13), pero las mayores diferencias entre ambas OAs aparecen en la región de frecuencias de tensión y deformación correspondiente a los grupos OH del agua y NH de amonio. En la AHDT₂, por ser amonio cuaternario no aparecen las correspondientes a NH, sino únicamente $\nu_{\text{O-H}}$ y $\delta_{\text{O-H}}$ del agua interlaminaar a 3426 y 1640 cm^{-1} respectivamente. En cambio en la organoarcilla AC18₂ aparecen dos bandas de adsorción en la región de tensión

de NH correspondientes a NH libre a 3437 que podría englobar al agua y a 3247 cm^{-1} el NH enlazado a los oxígenos basales de las láminas directamente. La correspondiente deformación a 1640 presenta un doblete a 1637 cm^{-1} y 1612 cm^{-1} correspondientes a los dos tipos de NH. No se aprecian las bandas correspondientes la H_2O interlaminar que si existe debe estar en poca cantidad, dado que la forma lineal de estos alquilamonios favorece el empaquetamiento denso creando una capa orgánica de alta hidrofobicidad. En cambio en la AHDT_2 , la forma asimétrica de este catión, además de su ligeramente más bajo nivel de saturación deja huecos entre ellos para la existencia de agua probablemente asociada a los O basales. Además los espectros de las OA muestran las bandas de adsorción correspondientes a la estructura del silicato fundamentalmente de hidroxilos sobre 3625 y vibraciones de la red de 1200 hasta 425 cm^{-1} .

Los espectros de bentazona con las OAs se muestran en las figuras 1.15 y 1.16. y en ellos aparecen las bandas de adsorción correspondientes a ambos componentes, algunas a las mismas frecuencias y otras ligeramente alteradas, si bien las alteraciones son diferentes en los complejos. Consideremos primero el complejo bentazona- AHDT_2 (figura 1.15), lo primero que llamaría la atención es la desaparición de las bandas correspondientes al agua interlaminar de la organoarcilla (3426 y 1640 cm^{-1}) indicando que las moléculas de bentazona probablemente han ocupado el lugar de estas; por otra parte, las bandas más alteradas de la bentazona son: la del $\nu_{\text{N-H}}$ que ahora aparece a una única frecuencia, 3431 cm^{-1} , intermedia entre libre y enlazada y la de $\nu_{\text{C=O}}$ que aparece a frecuencia más alta, de 1656 pasa a 1685 cm^{-1} .

Ambos hechos pueden interpretarse por ruptura de los enlaces intermoleculares bentazona-NH--O=C-bentazona en la bentazona pura y la formación de otros más débiles con el entorno polar de la superficie de la arcilla, fundamentalmente los grupos NH formaran enlace débil con los oxígenos basales de las láminas de arcilla donde las moléculas de bentazona se encuentran aisladas, de forma monomérica entre dos cationes alquilamonio. La unión pues de bentazona en la interlámina de AHDT_2 es una combinación de interacción polar débil (los NH con los O basales) e hidrófoba con los anillos de las cadenas alquílicas. Este mecanismo combinado concuerda con la reversibilidad observada en este caso.

El complejo bentazona-AC18₂ (figura 1.16), al igual que el anterior muestra bandas de bentazona inalteradas, como la respiración del anillo y la banda de vibración de C=O (1244 cm⁻¹). En este caso la ν_{N-H} de bentazona no puede distinguirse de la del alquilamonio primario de la arcilla, ya que aparecen a las mismas frecuencias. La mayor diferencia en este espectro con respecto al de bentazona pura corresponde a la banda $\nu_{C=O}$ que se desdobra en dos: por una parte se libera del enlace intermolecular pasando a frecuencias más altas (1672 cm⁻¹) como en el caso de la AHDT₂ y otra parte vibra a frecuencia aun más baja (1598 cm⁻¹) indicando la formación de fuertes enlaces de H con el grupo NH del alquilamonio como se ha comprobado en casos similares (Mortland 1965, Hermosín y Cornejo, 1993; Vinmond-Laboudigue et al, 1995 y Zhang et al, 1996). De hecho el aumento relativo de la banda de 3247 cm⁻¹ (ν_{N-H} enlazado) con respecto a la de 3437cm⁻¹ (ν_{N-H} libre) indica la mayor implicación del grupo amino del alquilamonio en estos enlaces. La disminución de frecuencia observada también en la $\nu_{S=O}$ de 1347 a 1337 podría indicar la implicación de este grupo en enlaces de H, aunque de carácter más débil. Por tanto en este caso existe también contribución de dos tipos de interacción, hidrófoba y polar, si bien la mayor variación mostrada en la frecuencia del grupo carbonilo, sumada a la menor del sulfonilo, sugiere estas interacciones más fuertes que en el caso de las AHDT₂. Esto concuerda con la adsorción observada en este caso.

Estos resultados confirman lo observado en las isotermas de adsorción de tipo diferente L→H y S, que corresponden a las OA AHDT₂ y AC18₂ respectivamente, cuyos complejos se han estudiado. En efecto en la AHDT₂ las interacciones dominantes son las de carácter hidrófobo con mínima contribución de otras de carácter polar, que requieren la existencia de este tipo de superficie en la interlámina y que son igualmente débiles. En el caso de la AC18₂ hay contribución hidrofóbica, pero en este caso la interacción polar es dominante y ocurre preferentemente con los grupos amonio del alquilamonio primario. Estos resultados ponen de manifiesto como el tipo de interacción depende no tanto del tipo de arcilla sino como del tipo del catión interlaminar, que puede llegar a determinar la mayor o menor reversibilidad del proceso de adsorción.

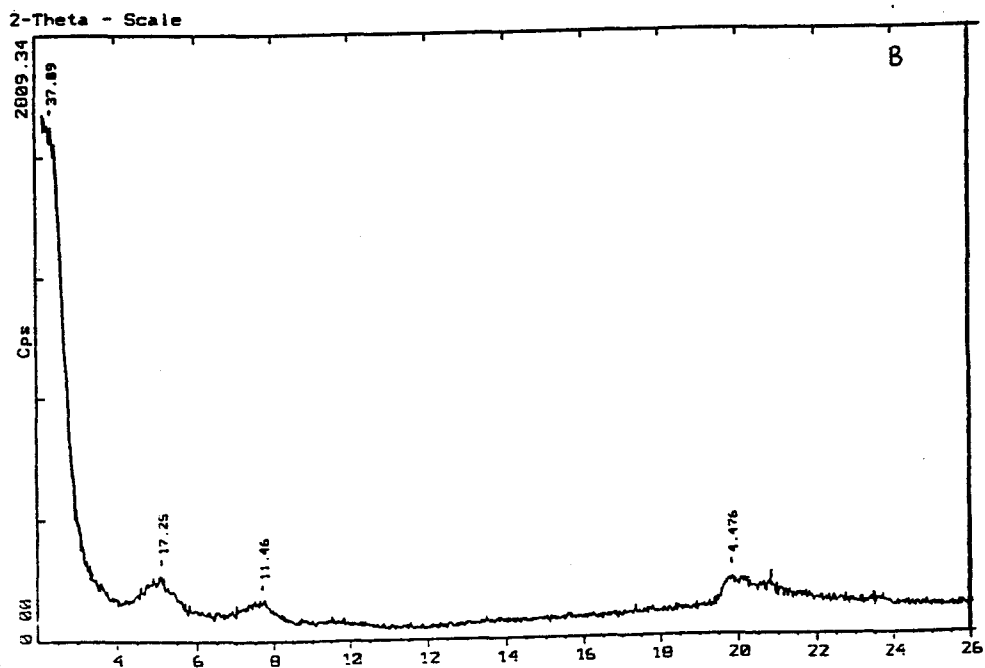
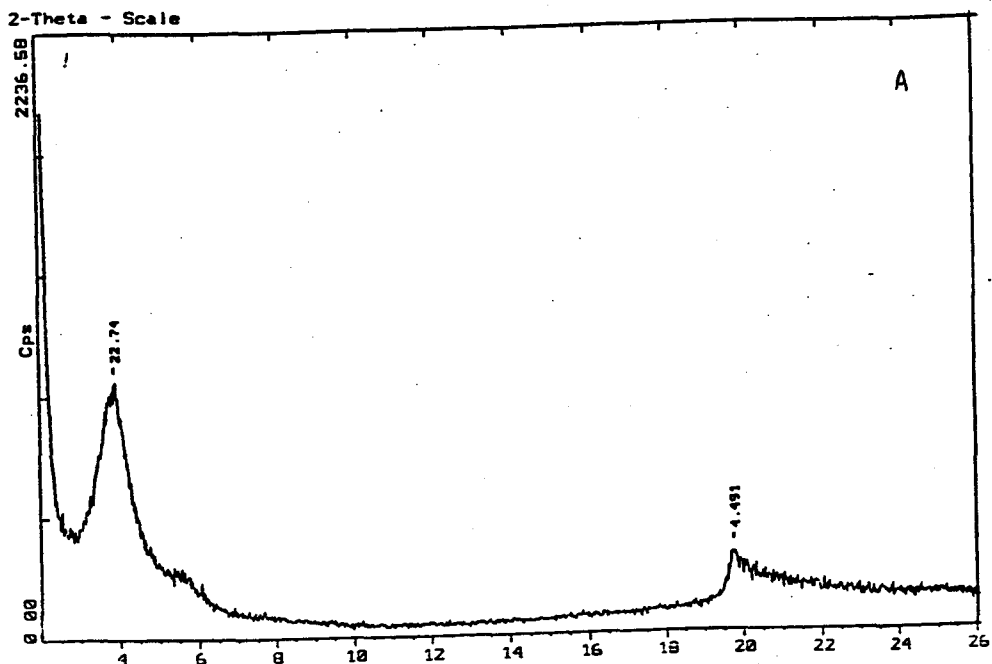


Figura 1.10: Difracción basal de la organoarcilla AHDT₂ (A) y del complejo bentazona-AHDT₂ (B)

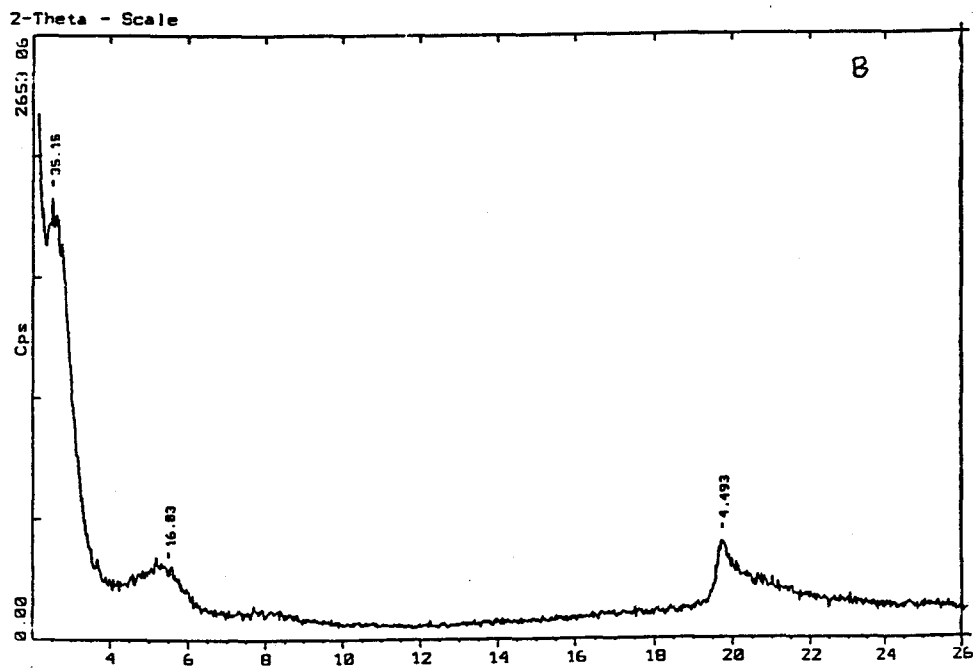
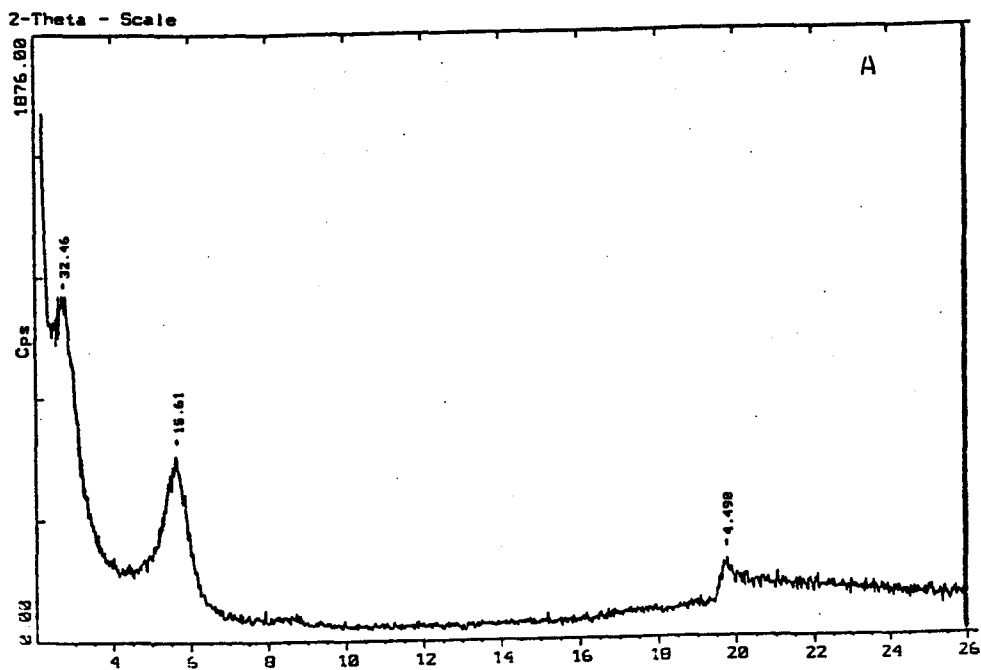


Figura 1.11. Difracción basal de la organoarcilla AC18₂ (A) y del complejo bentazona-AC18₂ (B).

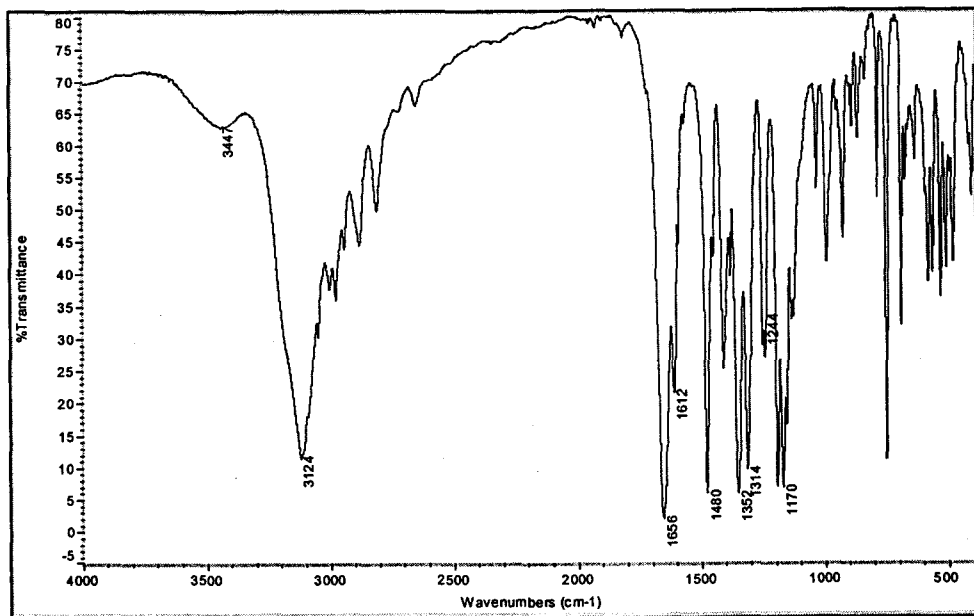


Figura 1.12: Espectro de IR de bentazona

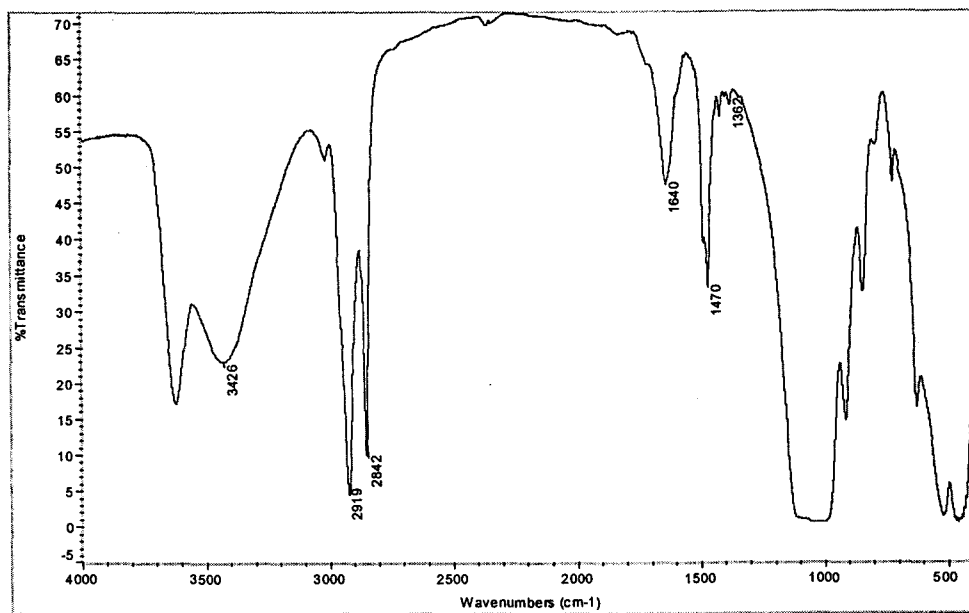


Figura 1.13: Espectro de IR de la organoarcilla AHDT₂

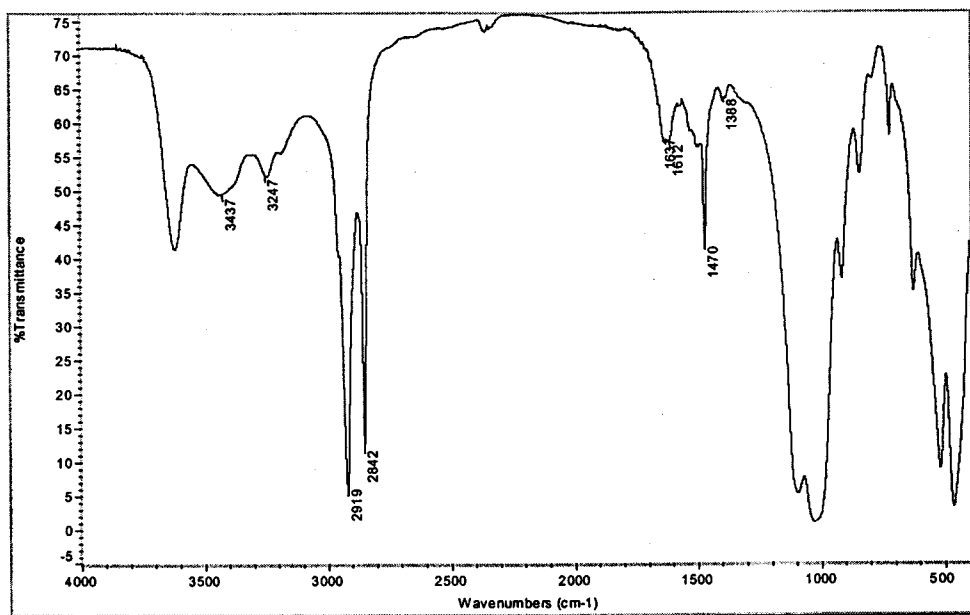


Figura 1.14: Espectro de IR de la organoarcilla AC18₂

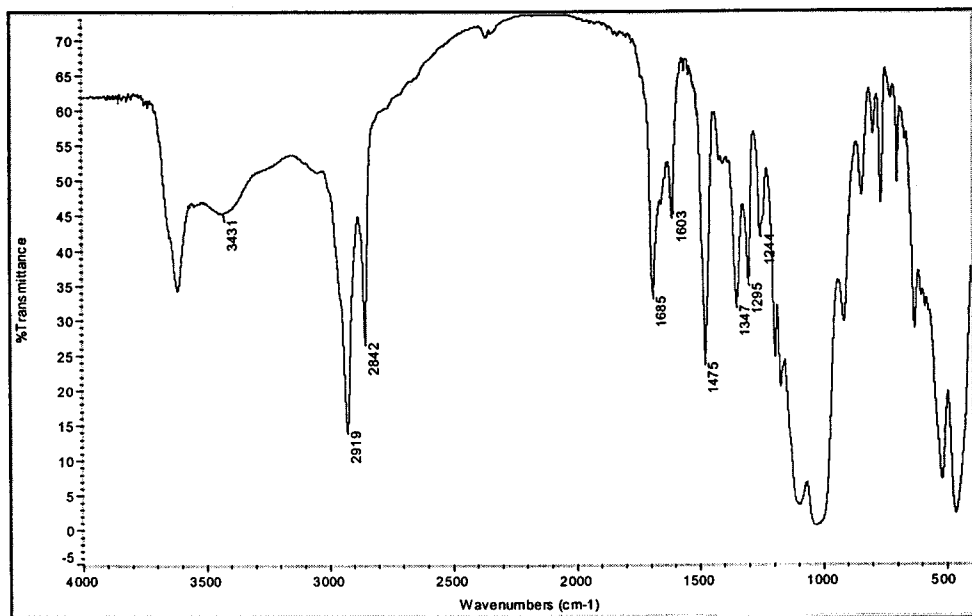


Figura 1.15: Espectro IR del complejo AHDT₂-bentazona

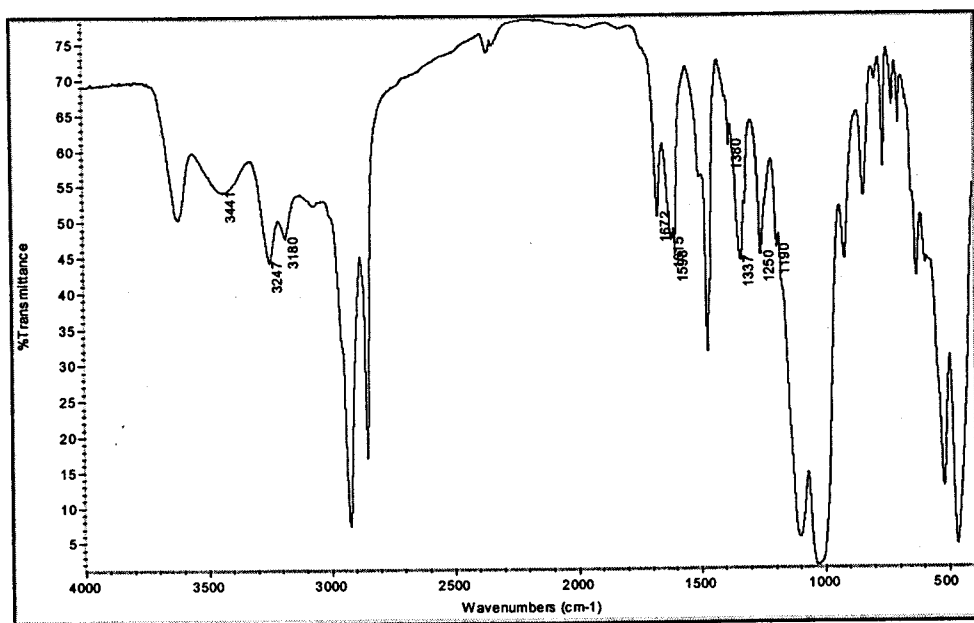


Figura 1.16: Espectro IR del complejo AC18₂-bentazona

Aplicación de organoarcillas como agentes inmovilizantes de bentazona en suelos

Para comprobar los efectos inmovilizantes de las organoarcillas en suelos previamente contaminados con bentazona se seleccionaron dos organoarcillas de un elevado poder adsorbente (tabla 1.1), AHDT₂ y ADOD₂. Los experimentos fueron realizados al 50 y al 30 % de humedad, y los resultados se muestran en las figuras 1.17 y 1.18 respectivamente.

La figura 1.17A muestra la evolución de bentazona libre o fácilmente disponible, que corresponde a la fracción extraída con CaCl₂ 0,01 M, mientras que la figura 1.17 B muestra el herbicida extraído con metanol-CaCl₂ (80/20), que corresponde a la fracción retenida por el suelo y/o las organoarcillas, tanto en suelos sin tratar, como en suelos tratados con organoarcillas a diferentes proporciones. Se puede observar en el caso de los suelos sin tratar, que en las primeras 24 horas el 80 % del herbicida aplicado es extraíble con CaCl₂ 0,01M permaneciendo de forma móvil o disponible para el transporte, ya que la retención de este herbicida por el suelo es muy baja (Romero et al, 1995) y debe corresponder a la diferencia del 20 % medida a las 24 horas, que va seguido de

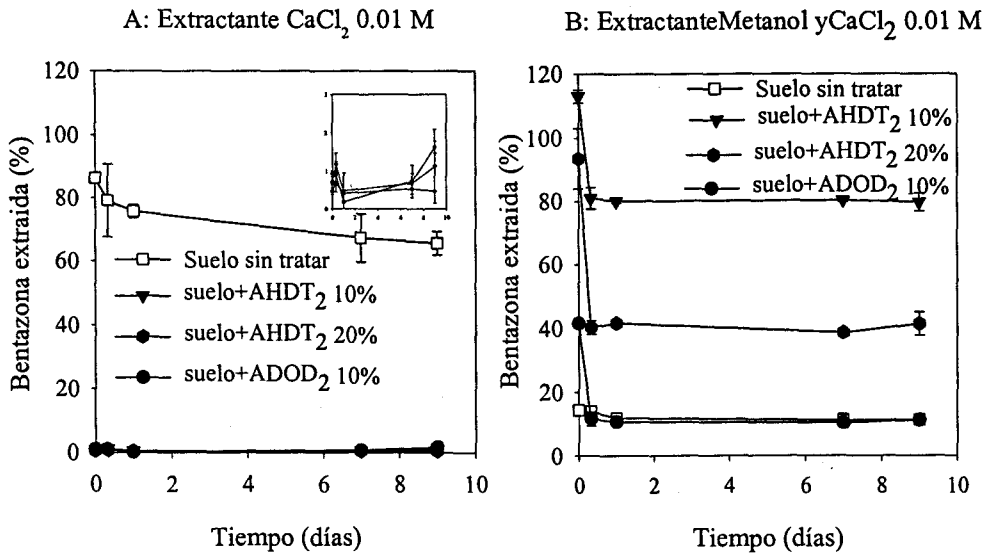


Figura 1.17: Bentazona móvil o fácilmente disponible (A), y bentazona residual (B), extraída de suelos tratados y sin tratar con organoarcillas con humedad del 50%.

un leve descenso adicional del 10% en los siguientes 9 días, como resultado de procesos de adsorción lenta o degradación (Pignatello y Xing, 1995). En el caso de suelos tratados con organoarcillas, la bentazona móvil o fácilmente recuperable (fig 1.17 A) desciende drásticamente a menos del 2 % una hora después de su aplicación, debido al papel inmovilizante que poseen estas organoarcillas como poderosos adsorbentes del herbicida bentazona. No se observaron diferencias apreciables o significativas entre las dos organoarcillas, ni entre las diferentes dosis de aplicación.

En la figura 1.17 B se representa la cantidad de bentazona no móvil o adsorbida pero extraíble con metanol:CaCl₂ 0.01 M que, como era de esperar fue mayor en el caso de suelos tratados con organoarcillas que en suelos sin tratar. En suelo sin tratar se recupera cuantitativamente la bentazona adsorbida, por el suelo, que prácticamente parece no haber sufrido degradación apreciable a lo largo del experimento. En el caso de los suelos tratados se observa que la recuperación de bentazona extraíble con metanol-CaCl₂ es gradual en función de la proporción de la organoarcilla añadida, aunque no tanto del grado de adsorción. Las cantidades extraíbles no son totalmente proporcionales a la capacidad adsorbente de las OAs que de acuerdo con la figura 1.6 son similares, pero ligeramente superiores en el caso de la AHDT₂, justo lo contrario de lo observado en la fig 1.17 B Esto puede explicarse por el medio de adsorción diferente, que en las isotermas realizadas en solución acuosa contribuyen a partir de un punto las zonas hidrófilas de AHDT₂, mientras que en el suelo con mucho menor contenido en agua el mayor carácter hidrófobo de ADOD₂ potencia y refuerza la adsorción de bentazona. La diferencia existente en la bentazona extraíble con la solución metanólica entre suelos tratados y suelos sin tratar corresponde a la fuertemente enlazada o adsorbida a las organoarcillas añadidas al suelo y que quedan permanentemente unida a ellos. Ya que, de acuerdo con Kesley et al 1997, los compuestos orgánicos extraíbles con metanol y mezclas metanol-agua están disponibles para los microorganismos del suelo, se puede sugerir la utilización de la organoarcilla AHDT₂ al 10% añadida al suelo como una herramienta potencial para combinar la inmovilización con técnicas de bioremediación, puesto que esta OA disminuiría la cantidad de bentazona fácilmente disponible del 100 al 2 % , pero el 80 % estaría disponible para la degradación por microorganismos.

Las figuras 1.18 A y 1.18 B representan los resultados de la inmoviliación de bentazona mediante el uso de organoarcilla en el suelo con un 30 % de agua. En este caso se observa de forma general que los resultados obtenidos son similares a los comentados previamente para los suelos saturados con un 50% de agua (figura 1.17), si bien la menor proporción de agua hace que la homogeneidad en la mezcla suelo contaminado-organoarcilla sea menor, lo que da lugar a mayores oscilaciones en las proporciones extraídas. Cabe destacar que la proporción de bentazona libre en la figura 1.17A se mantiene constante, al contrario que sucede en la 1.18A en la que se produce una leve disminución de la proporción de bentazona extraída, debido a que la menor presencia de agua disminuye la adsorción de bentazona por el suelo, probablemente por la menor accesibilidad a los centros de adsorción.

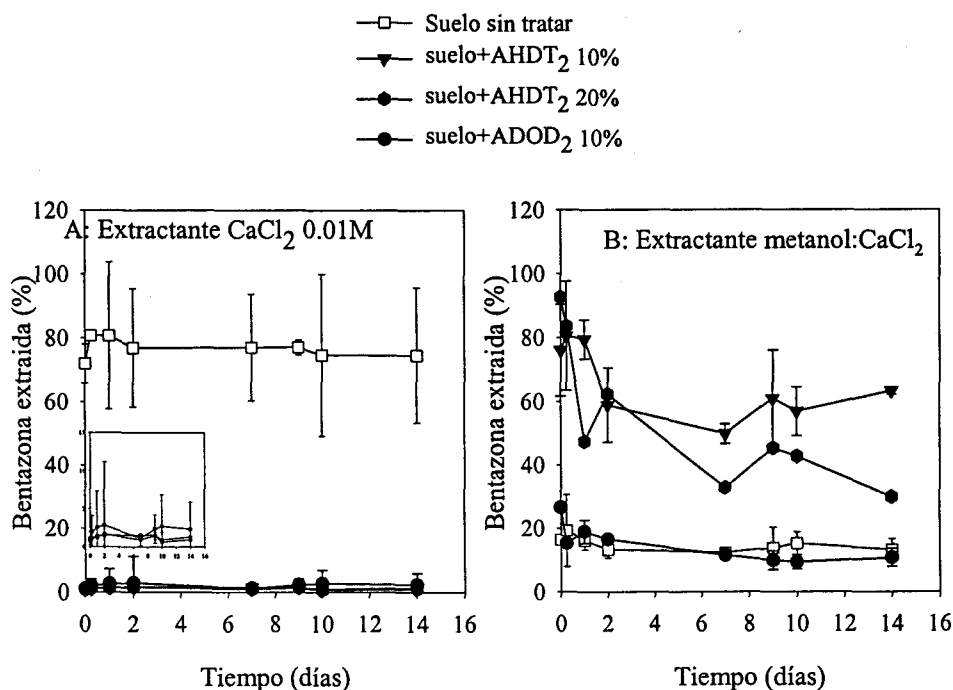


Figura 1.18: Bentazona móvil o fácilmente diponible (A) y bentazona residual (B), extraída de suelos tratados y sin tratar con organoarcillas con una humedad del 30%.

Las tabla 1.4 y 1.5 resumen el total de bentazona extraible (con CaCl_2 0,01 M y con metanol- CaCl_2 0,01 M) de los suelos sin tratar y de los suelos tratados con organoarcillas. Se puede destacar la gran disminución de la disponibilidad de la bentazona aplicada al suelo en presencia de organoarcillas, particularmente en el caso de la ADOD_2 . A pesar de que la capacidad de adsorción de ambas organoarcillas es similar, como viene indicado en las isotermas de adsorción para AHDT_2 y ADOD_2 (figura 1.5), ADOD_2 muestra mayor poder inmovilizante de bentazona en el suelo.

Tabla 1.4: Cantidades totales de bentazona (móvil y adsorbido) extraídos en suelos. (50% de humedad)

<i>Tiempo</i> (días)	<i>Suelo sin</i> <i>tratar</i>	<i>suelo+AHDT₂</i> <i>10%</i>	<i>suelo+AHDT₂</i> <i>20%</i>	<i>suelo+ADOD₂</i> <i>10%</i>
0	100±1	99±1	94±1	42±2
1/3	93±1	92±1	41±2	12±1
1	88±2	80±1	42±1	11±1
7	78±2	81±1	39±2	11±1
9	73±2	81±1	42±1	12±1

La organoarcilla ADOD_2 presenta una menor proporción de bentazona extraible con la solución metanólica, como se ve reflejado en la figura 1.17 B, comparado con AHDT_2 y por tanto la mayor parte del herbicida inmovilizado, no estaría disponible para la degradación microbiana. También cabe destacar, tanto en la tabla 1.4 como en la figura 1.17B, que el total de bentazona extraible disminuye levemente en suelos sin tratar desde el día 1 al 9, mientras que permanece constante en los suelos tratados con organoarcillas. Esto sugiere que la organoarcilla bloquea la desaparición tardía de bentazona del suelo, lo que podría estar relacionado con la biodegradación o la adsorción lenta irreversible (Pignatello y Xing, 1995).

Tabla 1.5: Cantidades totales de bentazona (móvil y adsorbido) extraídos en suelos. (30% de humedad)

<i>Tiempo</i> <i>(días)</i>	<i>Suelo sin</i> <i>tratar</i>	<i>suelo+AHDT₂</i> <i>10%</i>	<i>suelo+AHDT₂</i> <i>20%</i>	<i>suelo+ADOD₂</i> <i>10%</i>
0	83±1	77±1	93±2	28±2
1/3	100±2	82±1	85±2	17±1
1	97±2	81±1	49±1	21±2
2	90±1	60±2	64±2	19±2
7	90±1	51±2	35±2	12±1
9	91±1	62±2	47±1	12±1
10	90±1	58±2	43±1	12±1
14	88±2	65±1	31±2	13±1
16	91±1	62±2	24±2	11±1

Aplicación de las organoarcillas en formulaciones de liberación controlada

1. Cinética de liberación

Para el empleo de organoarcillas como soporte de bentazona en formulaciones de liberación controlada se seleccionaron OA con dos niveles de adsorción (alta: ADOD₂ y WDO₂ y baja AC18₁ y WHDT₂) y diferente grado de reversibilidad (totalmente reversible, ADOD₂ y WHDT₂; y no reversible AC18₁ y WDO₂). De cada una de ellas se prepararon dos tipos de complejos fuerte y débil, y además en uno de los casos se empleó una simple mezcla física

Las cinéticas de liberación en agua y agua/suelo se realizaron para conocer la velocidad y cantidad de herbicida que los complejos preparados pueden liberar tanto en medio acuoso como en suspensión del suelo estudiado.

La figura 1.19 muestra las cinéticas de liberación en agua de bentazona para las formulaciones de herbicida preparadas con las organoarcillas AC18₁ y ADOD₂. Las figuras 1.20 y 1.21 muestran las cinéticas de liberación de bentazona en suspensiones suelo-agua para el herbicida libre y las formulaciones de herbicidas preparadas a partir de las organoarcillas AC18₁, ADOD₂, WHDT₂ y WDO₂.

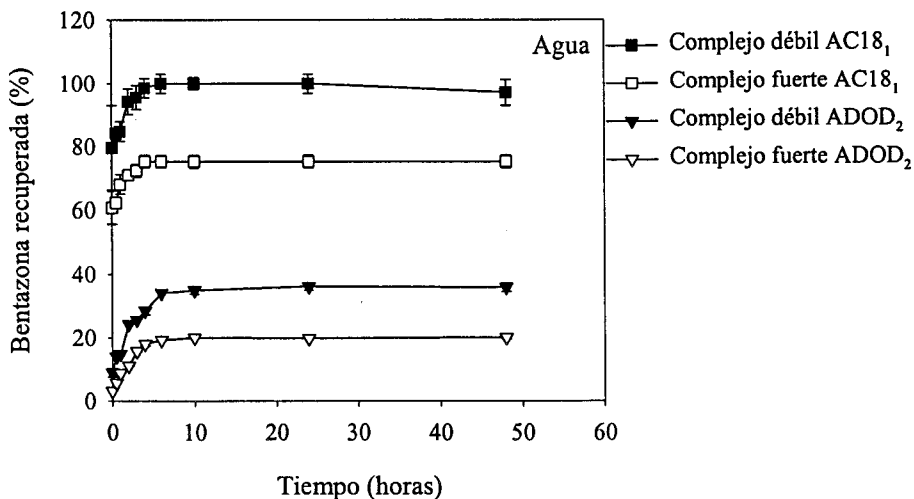


Figura 1.19: Cinética de liberación en agua de bentazona de complejos de liberación controlada que utilizan como soporte organoarcillas

En la primera muestra tomada, en el minuto 10, la concentración del herbicida en solución era del 80% y del 60 % para el CD-AC18₁-bentazona y el CF-AC18₁-bentazona, respectivamente, pero solo del 10 % y el 50% para los complejos CD-ADOD₂-bentazona y el CF-ADOD₂-bentazona. En todos los casos la bentazona liberada de los complejos alcanzaba la concentración máxima rápidamente (tras 8-10 horas) y permanecía constante durante el resto del experimento. La cantidad de bentazona liberada fue menor para los complejos ADOD₂ (20-30%) que para los AC18₁ (75-100%), principalmente debido al bajo poder adsorbente de la organoarcilla AC18₁, en comparación con la ADOD₂. Estos resultados sugieren que una fracción importante de la bentazona asociada a la arcilla orgánica, no estaría disponible para ser efectiva, en el caso de los complejos de la organoarcilla ADOD₂ altamente adsorbente. La liberación del 100% de bentazona de CD-AC18₁-bentazona sugiere que este complejo podría no ser apropiado para su utilización en formulaciones de liberación controlada mientras que el complejo SC-AC18₁-bentazona si podría tener potencial como formulaciones de liberación controlada, puesto que entre el 60-80% de la bentazona podría estar disponible en agua entre 1 y 10 horas.

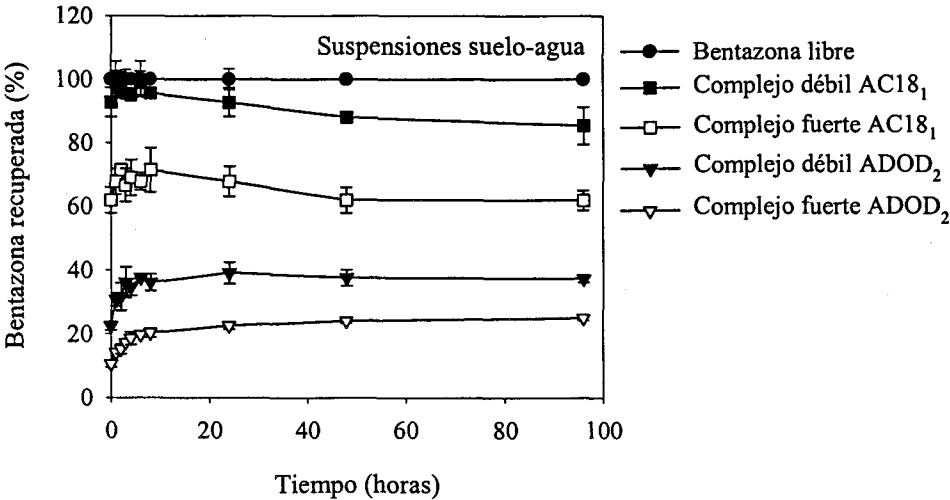


Figura 15: Cinética de liberación en suspensiones suelo-agua de bentazona de complejos de liberación controlada que usan como soporte organoarcillas (A)

El perfil de liberación de bentazona en suspensiones suelo/agua, para los diversos complejos bentazona-organoarcillas y el producto técnico libre, se

muestran en la figura 1.20 y 1.21. En la figura 1.20 se muestran los perfiles de liberación del herbicida de complejos basados en las organoarcillas de alta carga laminar AC18₁ y ADOD₂ de capacidades de adsorción baja y elevada respectivamente, todos ellos en una suspensión acuosa de suelo (1:1). De cada uno de ellos se probaron los mismos tipos de complejos débil y fuerte, que anteriormente se ensayaron en agua, pero aquí se compararon con la bentazona libre. En esta desde el primer momento se mide el 100% en disolución que disminuye muy lentamente hasta el 95% después de 98 h, mientras que en los complejos la concentración máxima de bentazona fue alcanzada tras las 8 primeras horas del experimento, y la concentración decrecía en orden CD-AC18₁>CF-AC18₁>CD-ADOD₂>CF-ADOD₂. Este orden es el inverso a la capacidad de adsorción de las OA y dentro de cada una de ellas, la liberación fue menor en el complejo fuerte. Por tanto la cantidad de bentazona liberada es inversamente proporcional tanto a la capacidad como a la intensidad o fuerza de interacción herbicida-OA. Tras las 8 primeras horas, se midió una pequeña disminución de la concentración de bentazona tanto en el producto técnico como en los complejos bentazona-AC18₁ (fuerte y débil).

Esta disminución de la concentración de bentazona, podría ser debida tanto a los procesos de adsorción lenta producida en las organoarcillas, como a procesos de degradación, potenciada por la gran cantidad de herbicida disponible tanto en el caso de los complejos formados con las organoarcillas con bajo nivel de adsorción (AC18₁), como en el caso del producto técnico. Contrastando con esto, el perfil de liberación de bentazona en el caso de los complejos sintetizados con organoarcillas con niveles altos de adsorción bentazona-ADOD₂ (fuerte y débil), permanece constante durante todo el experimento.

Las cinéticas de liberación en suspensiones suelo/agua de complejos de bentazona con dos organoarcillas de carga laminar media, una con bajo nivel de adsorción (WHDT₂) y otra con alto valor de adsorción (WDOD₂), se muestra en la fig 1.21. En el caso de la WHDT₂, no se observaron diferencias apreciables en la liberación de bentazona de los complejos fuerte y débil, salvo, que en los primeros 10 minutos del experimento la liberación del complejo fuerte del ingrediente activo era menor (30%) que para el complejo débil (60%), y hasta las 30 horas fue algo más lenta. Tras las 8 primeras horas del experimento, la proporción de bentazona recuperada fue del 80% en el caso del

complejo fuerte y del 90% en el caso del complejo débil, aumentando progresivamente muy despacio hasta la misma tasa de liberación del 95% en los siguientes 4 días. La proporción de bentazona liberada fue menor para los

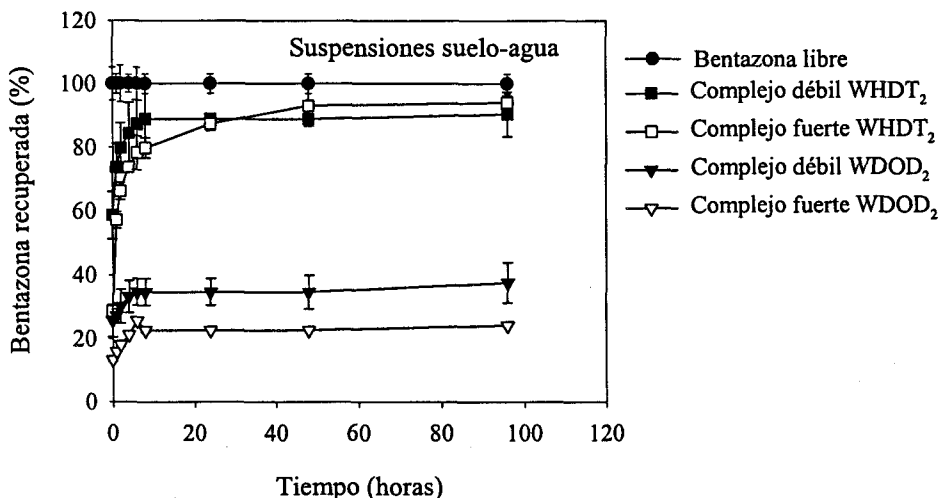


Figura 1.21: Cinética de liberación en suspensiones suelo-agua de bentazona de complejos de liberación controlada que utilizan como soporte organoarcillas (W).

complejos sintetizados a partir de la organoarcilla más adsorbente como era de esperar, recuperándose un 15 % de bentazona en el caso del complejo fuerte y un 35 % del débil, similares a los de los complejos con la OA de alta adsorción ADOD₂ (Fig 1.20)

De acuerdo en estos resultados, tanto en agua como en suspensión suelo/agua, la cantidad de herbicida liberado viene determinado en primer lugar por la capacidad adsorbente de la OA y en menor proporción el grado de interacción herbicida-OA. De las figuras 1.19 y 1.20 se sugiere que la mayor diferencia entre los complejos débil y fuerte, corresponde a los de la arcilla AC18₁, y debe estar relacionado con la adsorción altamente irreversible y el tipo de interacción polar fuerte (puente de hidrógeno entre N-H de alquilamonio y grupo C=O de bentazona) observado en este caso que deben reforzarse por el tiempo de interacción.

La cantidad de bentazona residual extraíble del suelo tras la realización de los experimentos de liberación controlada se resume en la tabla 1.6 y 1.7. La cantidad de bentazona residual era mayor en suelos tratados con los complejos sintetizados con la organoarcilla ADOD₂ y WDOD₂ (30%) que en los tratados con WHDT₂ (10-14%), y AC18₁ y bentazona libre (0%), donde no se encontró bentazona residual. Sin embargo, la cantidad de bentazona no liberada de los complejos fuerte y débil ADOD₂-bentazona (60 y 75% respectivamente) y los complejos WDOD₂-bentazona (60%), era extraíble con una solución metanólica (tabla 4) y, por tanto, podría ser biodisponible. La cantidad de bentazona no liberada en solución tanto en el caso de la bentazona libre (<5%) como en el caso de los complejos AC18₁-bentazona fuerte (<30%) y débil (<10%), es por tanto no disponible y no-móvil. Los complejos bentazona-organoarcilla, muestran un amplio rango en las cantidades de bentazona liberada, ofreciendo desde un moderado hasta un elevado descenso de bentazona en la solución del suelo, disminuyendo las posibles pérdidas de herbicida mediante lixiviación y escorrentía.

Tabla 1.6: Bentazona residual extraída de suelos tratados con complejos bentazona organoarcilla (A) y con el producto técnico (bentazona) en suspensiones suelo/agua.

Tiempo (horas)	Bentazone libre	<i>Complejos OA-bentazona</i>			
		AC18 ₁		ADOD ₂	
		CF	CD	CF	CD
0	0.0	0.0	0.0	72	58
1	0.0	0.0	0.0	57	44
2	0.0	1.1	0.0	44	50
3	0.0	0.0	0.0	39	47
6	0.0	0.0	0.0	41	37
8	0.0	0.0	0.0	36	38
24	0.0	0.0	0.0	26	32
48	0.0	0.0	0.0	29	29
96	0.0	0.0	0.0	28	30

Tabla 1.7: Bentazona residual extraída de suelos tratados con complejos bentazona organoarcilla (W) y con el producto técnico (bentazona) en suspensiones suelo/agua.

Tiempo (horas)	Bentazone libre	<i>Complejos OA-bentazona</i>			
		WHDT ₂		WDOD ₂	
		CF	CD	CF	CD
0	0.0	60	64	100	100
1	0.0	47	57	100	80
2	0.0	43	54	83	64
3	0.0	47	29	78	40
6	0.0	35	28	45	40
8	0.0	35	28	33	35
24	0.0	14	27	28	40
48	0.0	14	10	37	40
96	0.0	14	10	32	30

2. Lixiviación en columnas de suelo

Para la realización de los estudios de movilidad se seleccionaron dos de los complejos que presentaban mayor diferencia en su comportamiento en suspensión de suelo, esto es los de AC18₁ y WHDT₂ respectivamente. En el caso de la AC18₁ se probaron tres formulaciones distintas de l herbicida, complejos fuerte y débil, y una mezcla física del herbicida y la organoarcillas, mientras que en el caso de la WHDT₂ se estudiaron los complejos fuerte y débil, todos con contenidos del 4 % en producto activo.

Los complejos de bentazona se aplicaron en columnas de suelo previamente saturadas con agua y el proceso de lixiviación tanto de los complejos, la mezcla física como del producto técnico libre se siguió por aplicación diaria de 25 mL de agua, recogida y análisis de los percolados. Los resultados de este estudio de percolación se muestran en las figuras 1.22 y 1.23, en forma de perfil de elución en concentraciones absolutas de los percolados. Las curvas de elución de bentazona mostraron que los máximos se obtenían en los complejos y mezcla física correspondiente a la OA de baja adsorción próximo a los 200 ml, igualados a la bentazona. Pero en el caso de los complejos WHDT₂ se encontró una distribución más ancha de los picos y ligeramente desplazada hacia la derecha (fig 1.22) unos 100 mL más. También se observó que la aparición de la bentazona ocurría a la vez en el caso de la bentazona libre, los complejos AC18₁,

y la mezcla física, mientras que en el caso de la WHDT₂, se producirá un retraso en la aparición, necesiéndose 100 mL de CaCl₂ más para que comienza a salir el producto activo. El retraso observado tanto en la aparición como en los máximos está directamente ligado al proceso de adsorción (Beck et al 1994, Cox et al 2000), pero en este caso no guarda relación con las capacidades de adsorción de AC18₁ y WHDT₂ observadas en el mismo estudio en medio acuoso.

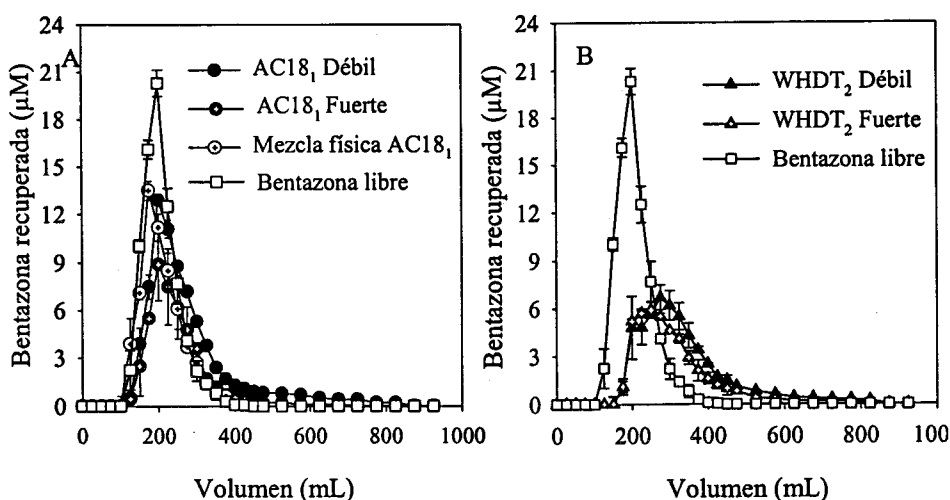


Figura 1.22: Curvas de elución relativas de los complejos de liberación controlada bentazona-organoarcilla

No obstante lo más interesante de estos resultados es que la concentración de bentazona en los lixiviados correspondientes a los complejos disminuía considerablemente, principalmente alrededor del pico máximo. La bentazona libre presentaba una concentración máxima de 20 µM, que se redujo hasta 13 µM para CD-AC18₁ y la mezcla física bentazona-AC18₁, 9 µM para CF-AC18₁, y alrededor de 6 µM para los complejos fuerte y débil de la WHDT₂. En el caso de la organoarcilla de adsorción media AC18₁, cabe destacar las diferencias entre ambos complejos, fuerte y débil, mostrando mayores concentraciones en el caso del complejo débil como era de esperar. Así mismo no se vieron diferencias apreciables entre el complejo débil AC18₁ y la mezcla física, si bien se notó un leve desplazamiento del pico en el complejo débil con respecto a la mezcla física, indicando la liberación más rápida de este último. Sin embargo,

no se encontraron diferencias significativas entre los complejos fuerte y débil en el caso de las de la organoarcilla de adsorción baja WHDT₂, como se demostró previamente en los experimentos de liberación en suspensiones suelo agua, figura 1.21, si bien la reducción es mucho mayor que en los otros casos, lo que no parece coincidir con los resultados de liberación en suspensión suelo-agua. Los perfiles de elución ponen de manifiesto la eficacia de todas las OA para reducir en diverso grado el pico máximo de elución. Hay que resaltar que este efecto es el más importante, porque corresponde a la consecuencia más adversa de la aplicación de plaguicidas y que ocurre cuando llueve de forma importante e inmediatamente tras la aplicación (Gish et al 1990).

La figura 1.23 muestra la curva de elución acumulativa de bentazona que hace evidente el gran descenso en las pérdidas de estos herbicidas tras su asociación con organoarcillas. De nuevo aparecen diferencias en la bentazona liberada de los complejos fuerte y mezcla física (90%) y débil (55%) de los complejos bentazona-AC18₁, mientras que no se revelan diferencias en el caso de los complejos fuerte y débil en el caso de la organoarcilla WHDT₂ (58%) que alcanza matemáticamente el mismo nivel que el complejo fuerte AC18₁.

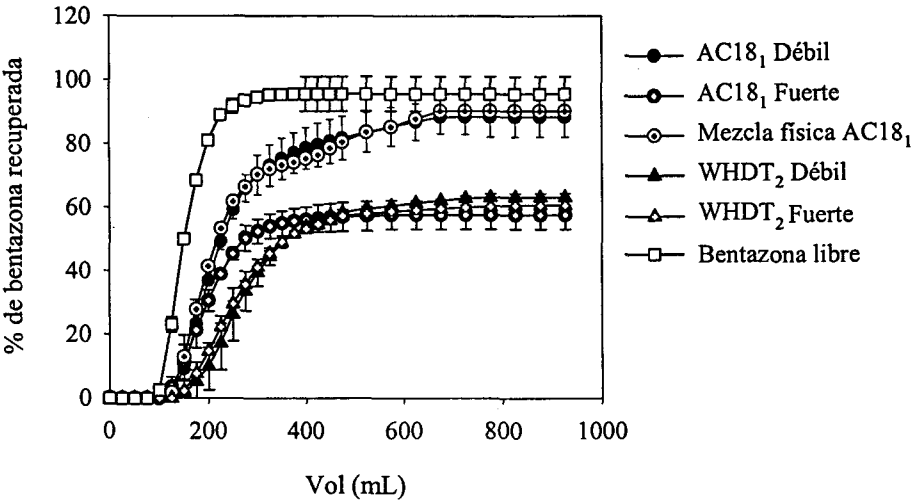


Figura 1.23: Curva de elución acumulativa de los complejos de liberación controlada bentazona-organoarcilla.

Algunas diferencias importantes aparecen comparando las cinéticas de liberación de los complejos en columnas de suelo (fig 1.22 y 1.23) y en

suspensiones suelo-agua (fig 1.20 y 1.21). Estos resultados no concuerdan completamente con lo observado previamente en suspensión acuosa de suelo, donde los complejos de WHDT₂ alcanzaban el mismo nivel de liberación que el AC18₁ de aproximadamente 90%. Podría interpretarse como que el mayor tiempo de contacto bentazona-WHDT₂ en los complejos dentro de un ambiente húmedo (pero no en exceso de agua que supone la suspensión) favorezca la interacción hidrófoba bentazona-HDTM y el herbicida progrese hacia el interior de las láminas de OA y esta posterior adsorción sea igualmente irreversible en los dos complejos. En cualquier caso la reducción en las pérdidas por percolación resultan demasiado elevadas en el caso de bentazona-WHDT₂ (CD y CF) y bentazona-AC18₁ (CF).

Tras los estudios de lixiviación se realizó la extracción del suelo con una solución metanólica, y no se detectó bentazona residual. Por tanto las diferencias en la recuperación de estos herbicidas de los complejos con respecto al producto técnico libre, deben corresponder al herbicida adsorbido de forma fuerte e irreversible con las organoarcillas, en forma de residuo ligado y por tanto no disponible. Por tanto aunque disminuyan las pérdidas por percolación y evitemos el efecto adverso de la contaminación, en el caso de los complejos WHDT y AC18 fuerte, una parte importante del compuesto activo ha sido "anulado" o "inactivado", por lo que si el producto es caro no sería ventajoso. En cambio la elución casi total pero más lenta en el tiempo de la mezcla física y el CD-Bentazona-AC18 sugieren esta organoarcilla como la más eficaz como portador en formulaciones de liberación lenta.

DICAMBA

Dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxiacético), es un herbicida empleado en el control de semillas de hoja ancha, anuales y perennes tanto en el tratamiento de pre como postemergencia. Dicamba es un herbicida ácido con un pKa de 1.95 (Weber, 1977), muy soluble en agua (6.5×10^3 mg/L), y aniónico a los valores normales de pH del los suelos y aguas, por lo que como consecuencia, se caracteriza por poseer una baja afinidad por los coloides del suelo y es considerado muy móvil (Murray y Hall, 1989). Basándonos en sus características de adsorción, el dicamba puede ser considerado como un herbicida con alto potencial de contaminación de aguas subterráneas (Bussetti y Ferreiro, 1999; Ritter et al, 1996; Koterba et al, 1993; Domagalski y Dubrovsky, 1992). La tasa de disipación de este compuesto se ha comprobado que puede variar entre 2 y 12 semanas cuando es aplicado a las dosis establecidas (Burnside y Lavy, 1966; Donalson y Foy, 1965; Friesen, 1965 y Hahn et al, 1969), por lo que esta persistencia, cuando es alta, también contribuye a hacer alto el riesgo como contaminante.

Se han realizado numerosos estudios sobre la movilidad de dicamba bajo condiciones de campo, Scifres y Allem (1973) detectaron este compuesto a una profundidad de 120 cm en un suelo arenoso 53 semanas después de su aplicación (1.68 kg/ha) y una precipitación acumulada de 380 mm. Por otro lado Ritter et al, (1987) detectaron la presencia de dicamba a 310 cm de profundidad tras 12 días de aplicación (0.28 kg/ha) en un suelo areno-arcilloso y con 54 mm de lluvia acumulada. Estudios realizados en columnas de suelo en el laboratorio también ponen de manifiesto la tendencia de este herbicida a ser altamente móvil y con gran facilidad para lixiviarse, lo que viene reflejado por las altas concentraciones de dicamba obtenidas en el eluyente empleado (Smith, 1973; Murray y Hall, 1989; Melacon et al, 1986, Krzyszowska et al, 1994). La presencia de este herbicida debajo de la zona radicular demuestra que es un herbicida poco degradable y altamente persistente (Comfort et al, 1992). Por tanto dada su elevada movilidad y su riesgo de producir contaminación ha sido seleccionado para ser estudiado como adsorbato en organoarcillas, con el fin de su posible empleo tanto en tareas de inmovilización como en formulaciones de liberación controlada del herbicida.

Adsorción de dicamba en arcillas orgánicas.

1. Cinética de adsorción.

Las figuras 2.1 muestran la cinética de adsorción de dicamba para las organoarcillas AHDT₂, WC18₂ y HDOD₂ a dos concentraciones iniciales 50 y 1500 μM . Como se puede observar el equilibrio se alcanza prácticamente a las 2 horas de interacción y durante 24 horas no existe degradación significativa, manteniéndose prácticamente los mismos valores de C_e que a las 2 horas, por lo que las diferencias entre C_i y C_e pueden atribuirse a la adsorción. Se observa el mismo perfil de adsorción instantánea, tanto a concentración baja como a concentración alta. En base a estas cinéticas se eligió 24 horas como tiempo para medir las isotermas de adsorción.

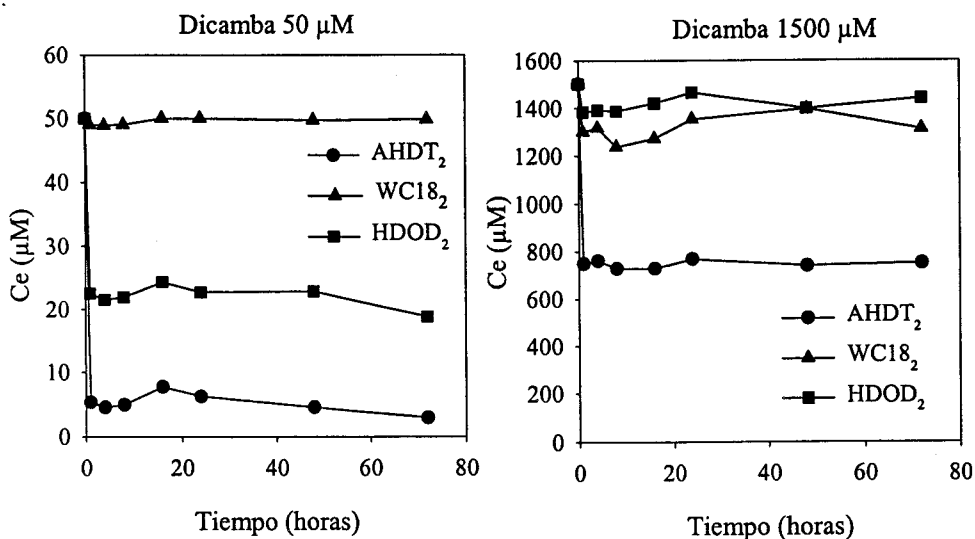


Figura 2.1: Cinética de adsorción en agua de dicamba en arcillas orgánicas.

En este caso las tres organoarcillas presentaron el mismo perfil, con una adsorción inmediata en contraste con bentazona. La mayor solubilidad del dicamba y su menor pKa parecen favorecer el establecimiento rápido del equilibrio de adsorción.

2. Isotermas de adsorción.

La figura 2.2 muestra las isotermas de dicamba en las OAs correspondientes a la esmectita de más baja carga laminar H, que de nuevo presentan niveles de adsorción muy bajos y por tanto isotermas de forma poco definida.

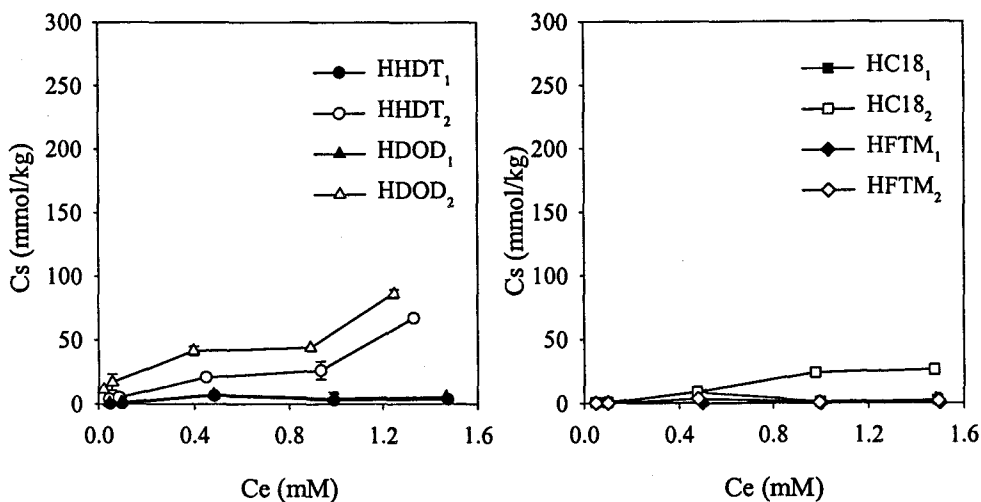


Figura 2.2: Isotermas de adsorción de dicamba en arcillas orgánicas derivadas de esmectitas de baja carga laminar (H).

Sólamamente destacan con adsorción apreciable las organoarcillas de alta saturación HC18₂ que presenta isoterma de tipo L, HHDT₂ y HDOD₂ ambas de tipo L-S. Estas OA son las de mayor espaciado basal con estructura de bicapa HC18₂ y HHDT₂ y parafínica HDOD₂, y el nivel de adsorción aumenta con el espaciado y con el tamaño del catión orgánico (HC18₂ < HHDT₂ < HDOD₂). A pesar del carácter polar y la solubilidad en agua del dicamba (6.5×10^3 mg/L) la hidrofobicidad favorece la adsorción.

La figura 2.3 recoge las isotermas de adsorción de dicamba en las OAs derivadas de las esmectita de carga laminar media W. En este caso también presentan adsorciones a niveles bajos y al igual que en los anteriores los de alta saturación WC18₂, WHDT₂ y WDOD₂ presentan mayor grado de adsorción y definición de las isotermas.

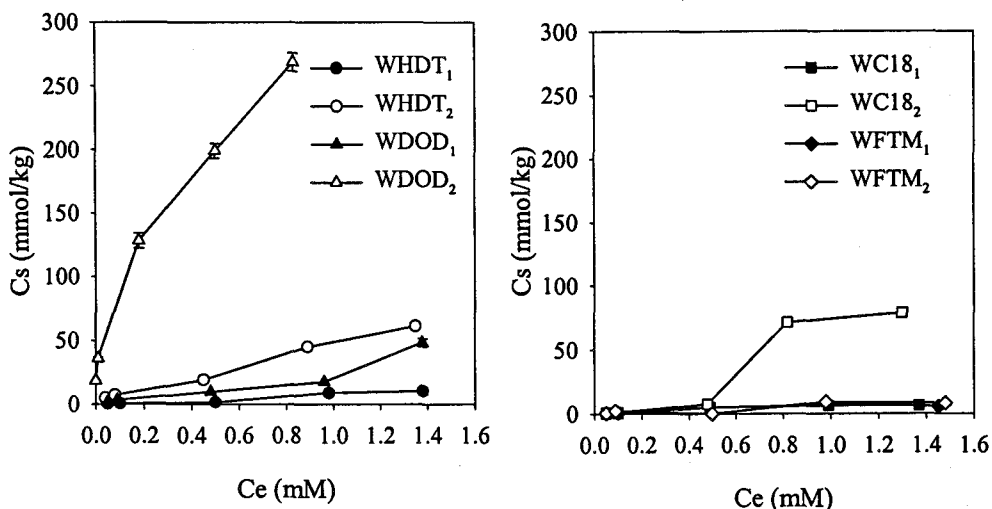


Figura 2.3: Isotermas de adsorción de dicamba en arcillas orgánicas derivadas de esmectitas de carga lamianar mediac (W).

Destaca entre ellos la $WDOD_2$ con isoterma de tipo L y que alcanza un valor de adsorción equivalente a un tercio de la CCC, lo que dado su grado de saturación (90%, tabla 1) corresponde a una molécula de dicamba por cada tres cationes orgánicos. Este alto nivel de adsorción implicaría pues la penetración de las moléculas de dicamba en el espacio interlaminar de la $WDOD_2$.

La figura 2.4, muestra las isotermas de dicamba en las OAs correspondientes a la esmectita de carga laminar más alta, A. Destaca el mayor nivel de adsorción de casi todos ellos, comparados con los de carga más baja, presentando isotermas de forma más definida que claramente corresponden a dos tipos: a) tipo L: $ADOD_2$, $ADOD_1$ y $AHDT_2$ y b) tipo S: $AHDT_1$, $AC18_1$ y $AC18_2$.

De acuerdo con Xu et al, 1997, las organoarcillas que dan isotermas tipo L se consideran "adsorbentes" y las de tipo S o C como medios de partición, estas últimas casi siempre entendidas de alta hidrofobicidad con alquilamonios voluminosos y las primeras con alquilamonios de tamaño discreto dejando entre sí espacios polares libres. Evidentemente en nuestro caso no es exactamente así, por tratarse de una molécula polar e ionizable, en lugar de las moléculas orgánicas neutras consideradas por Xu et al, 1997. Por tanto se repite la misma

tendencia que se observó para la bentazona independientemente de la mayor solubilidad y menor pKa del dicamba.

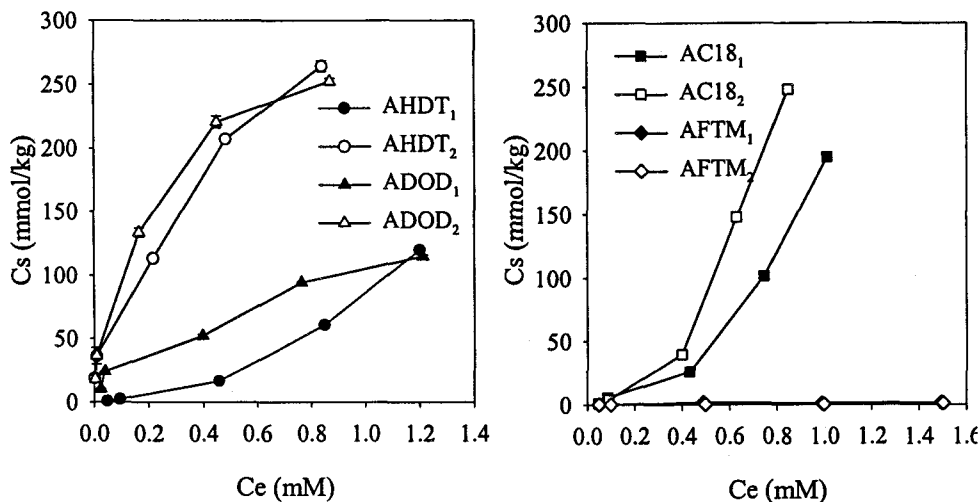


Figura 2.4: Isotermas de adsorción de dicamba en organoarcillas de alta carga laminar (A).

Zhao et al. 1996, sólo estudiaron organoarcillas con grandes cationes alquilamonio cuaternarios y con alto grado de saturación, encontrando sólo isotermas de tipo L. Las isotermas de tipo L indican una gran afinidad adsorbente-adsorbato, mientras que las de tipo S indican que el solvente, que en este caso concreto sería agua, compite con el adsorbente por los lugares de adsorción, especialmente a bajas concentraciones.

Las organoarcillas que presentan isotermas de tipo L con cierto caracter H, se caracterizan por presentar los mayores niveles de adsorción (figura 2.3 y 2.4) y que poseen altas densidades de catión alquilamonio en la interlámina. Este es el caso de la organoarcilla que presenta el alquilamonio cuaternario más voluminoso y alto grado de saturación, en el caso de las OAs de baja carga laminar (WDOD₂), y las que poseen alquilamonios cuaternarios en las de alta carga laminar (AHDT₂, ADOD₁ y ADOD₂). Este hecho sugiere interacciones hidrofóbicas como las principales responsables para la adsorción pero con una limitación de espacio disponible y quizás alguna pequeña contribución polar.

Estas arcillas, como se observa en las figuras 2.3 y 2.4, a concentraciones bajas adsorben la totalidad del herbicida presente en disolución, sin embargo en el caso de las isothermas de tipo S, AHDT₁, AC18₁ y AC18₂, habría que tener en cuenta una mayor contribución de las interacciones polares, que podrían tener lugar sobre la superficie hidrofílica libre de las arcillas, o mediante los grupos amonio del organocación. Las OAs empleadas en el presente estudio, adsorben casi el doble de dicamba que aquellas estudiadas por Zhao et al. 1997, debido a los niveles más bajos de saturación o el menor tamaño del organocación (C18) con respecto a las utilizadas por ellos. Esta saturación cercana (pero menor) a la capacidad de cambio catiónico deja superficie polar disponible en la interlámina que permite alojar moléculas polares como sería el caso de dicamba.

La tabla 2.1 resume los parámetros de adsorción de Freundlich, que reflejan básicamente los conceptos discutidos previamente. Los valores de 1/nf para las isothermas de tipo L son menores que la unidad, mientras que en el caso de las isothermas tipo S son mayores (Beck et al, 1996). Las capacidades de adsorción medidas por los valores de Kf decrecen en el siguiente orden AC18₂>ADOD₂>WDOD₂>AHDT₂>AC18₁>ADOD₁>AHDT₁>WC18₂>WHDT₂>WDOD₁>WC18₁>WHDT₁

La existencia de una posible asociación o interacción hidrofóbica dicamba-alquilamonio, vendría medida por la eficacia de los mismos para adsorber el herbicida, *Koc*. Estos valores recogidos en la tabla 2.1 repiten máximos para los alquilamonios cuaternarios en montmorillonitas de carga media WDOD₂ y alta AHDT₂ y con saturaciones cercanas pero por debajo de la CCC. El hecho de que el *Koc* del catión más voluminoso (DOD) sea superior en montmorillonitas de carga laminar media, indica la importancia de la existencia de espacio libre entre estos cationes y por tanto la coexistencia de cierto entorno de carácter polar. La superficie de las láminas de arcilla situada entre cargas, es mayor en el caso de las arcillas de carga laminar media, y debe albergar cierto número de moléculas de agua, que probablemente son desplazadas por las de dicamba. En cambio el alquilamonio lineal C18, da la máxima eficacia en alta carga, AC18₂, y alta saturación (98%), pero en este caso la fácil accesibilidad del amonio primario y el menor volumen de la única cadena alquílica facilitan la interacción

polar con la molécula de dicamba (Hermosín et al, 1992). La forma S de la isoterma (Fig 2.4) de AC18₂ contrasta con la L de AHDT₂, indicando que aunque las dos OAs dan los valores máximos de *Koc*, los mecanismos hidrófobos y polares no contribuyen por igual en ambos casos .

Tabla 2.1. Constantes de Freundlich y coeficiente de distribución *Koc*

Muestra	<i>Kf</i>	<i>nf</i>	<i>Koc</i>
AHDT ₁	77±10	1.6 ±0.08	398
AHDT ₂	272±24	0.50 ±0.02	1840
ADOD ₁	104±18	0.60 ±0.08	390
ADOD ₂	310±44	0.50 ±0.04)	808
AC18 ₁	167±52	1.6 ±0.2	965
AC18 ₂	352±71	2.1± 0.1	1380
AFTM ₁	0	0	0
AFTM ₂	0	0	0
WHDT ₁	6±3	0.70 ±0.2	66
WHDT ₂	44±5	0.70 ±0.06	302
WDOD ₁	26±5	0.90 ±0.1	120
WDOD ₂	292±21	0.50±0.2	932
WHC18 ₁	9±4)	1.5 ±0.2	91
WHC18 ₂	55±20	1.6 ±0.2	368
WFTM ₁	0	0	0
WFTM ₂	0	0	0

Por otra parte la mayor o menor definición de la forma de las isotermas depende del rango de concentraciones estudiados. Como en este caso la solubilidad del herbicida lo permite la fig 2.5 muestra las isotermas de las organoarcillas de mayor poder adsorbente prolongadas hasta concentraciones superiores a 5 mM. Se observa en la figura 2.5 como a niveles de concentración más altos, superiores a 1mM, las isotermas se igualan en su forma, mostrando ser del tipo C-L, excepto en el caso de AHDT₁ de tipo L pero todas tienden a alcanzar una meseta de saturación o “plateau”. El menor espaciado limita la entrada del número de moléculas de dicamba y parece esbozarse un plateau de saturación con una mayor definición de tipo L. Hay que reseñar que Zhao et al, 1997, solamente encontraron isotermas del tipo L-C porque las OAs estudiadas eran inicialmente de alquilamonio cuaternario y alta saturación. Nuestros resultados

ponen de manifiesto que el tipo de isoterma de adsorción de dicamba depende de la carga laminar, tipo de organocación y grado de saturación, que determinan a su vez la contribución relativa de los mecanismos de interacción hidrófoba (partición) y polar.

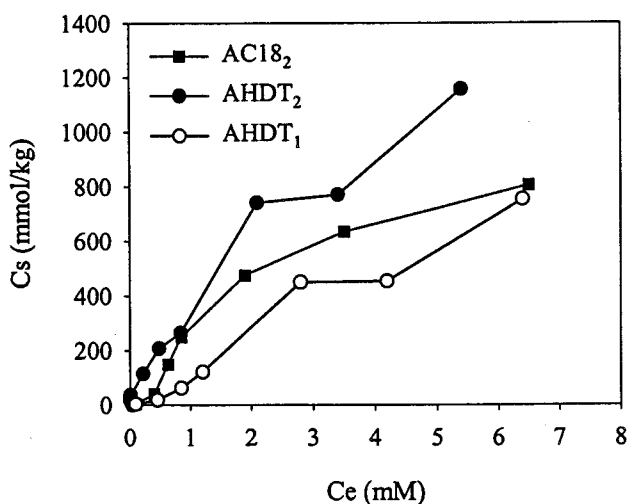


Figura 2.5: Isotermas de adsorción de dicamba en arcillas orgánicas (A) a altas concentraciones.

La tabla 2.2 resume los parámetros de adsorción de Freundlich, de las isotermas realizadas a altas concentraciones de dicamba y que reflejan básicamente los conceptos discutidos previamente y expresando que la organoarcilla con mayor poder adsorbente es la AHDT₂ incluso a elevadas concentraciones de dicamba.

Tabla 2.2: Constantes de Freundlich y coeficiente de distribución Koc.

Muestra	K_f	nf	K_{oc}
AHDT ₁	66±1	1.5±0.06	341
AHDT ₂	347±1	0.54±0.04	2350
AC18 ₂	130±1	1.5±0.2	510

3. Desorción

Las ramas de desorción de dicamba en las distintas organoarcillas, se representan junto a sus respectivas isotermas de adsorción en la figura 2.6. en la que se observa que algunas organoarcillas muestran una adsorción completamente reversible (AHDT₂, ADOD₁ y ADOD₂), en otros casos muestran adsorción pseudo-reversible (AHDT₁, WHDT₂ y WC18₂).

Por otro lado las organoarcillas AC18₁, AC18₂ y WDOD₂, presentan una adsorción irreversible, con una gran histéresis. La reversibilidad en el caso de las organoarcillas que presentan bajo nivel de adsorción como sería el caso de AHDT₁, WHDT₂ y WC18₂, puede ser debida a que gran parte de la adsorción se produjera externamente (Hermosín y Cornejo, 1992), debido a los bajos niveles de espaciado basal que poseen estas organoarcillas (tabla 5). Por el contrario la irreversibilidad en el caso de las muestras, WDOD₁, AC18₁, AC18₂, que presentan gran poder adsorbente, podría indicar adsorción interlamina, dado el gran espaciado basal que poseen estas OAs (distribución parafinica del alquilamonio, $d_{001} > 2,2$), en combinación con la superficie interlamina disponible para las moléculas de dicamba en estas arcillas. Enlaces polares, y puentes de H entre los grupos alquilamonio y los grupos carbonilo del dicamba (Hermosin y Cornejo, 1993, Zhao et al. 1997), especialmente en el caso del AC18₁ y AC18₂, contribuyen a esta irreversibilidad como se verá confirmado por el estudio de RX e IR mostrado más adelante. La gran irreversibilidad observada en el caso del WDOD₂, puede también ser debida a la dificultad de difusión de dicamba desde el interior de la interlámina, donde el espacio polar libre entre los cationes DOD podría permitir una cierta interacción polar entre los hidroxilos de las moléculas de dicamba y los oxigenos basales de las láminas de arcilla. Este enlace estabilizaría la molécula de dicamba lo que unido al gran volumen de los cationes DOD impediría la difusión de las moléculas de herbicida hacia el exterior. Los resultados de la desorción ponen de manifiesto distintos grados de reversibilidad que revelan también la contribución de diferentes mecanismos de interacción, con diferentes fuerzas y que como ya se apuntaba por las diferentes formas de las isotermas dependen de la carga lamina, tipo de organocatión y grado de saturación.

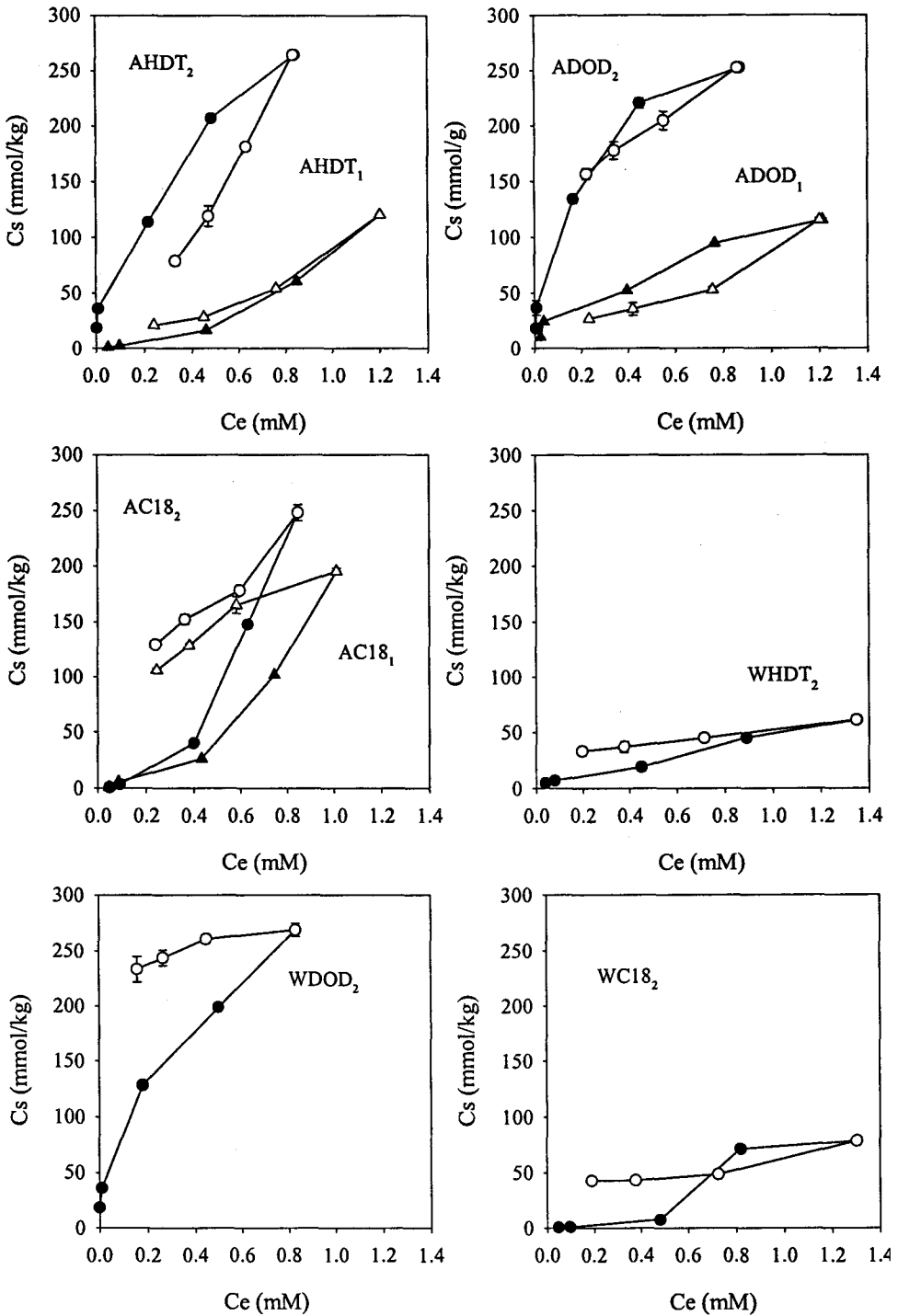


Figura 2.6: Isothermas de de adsorción-desorción de dicamba en arcillas orgánicas (los simbolos negros se refieren a la adsorción y los blancos a la desorción).

4. Efecto del pH en la adsorción.

El efecto del pH en la adsorción de dicamba viene recogido en las figuras 2.7 y 2.8. Como se demostró previamente para el 2,4-D (Hermosín y Cornejo, 1993) y Zhao et al. (1997) para el dicamba, la forma molecular del herbicida es la que se adsorbe preferencialmente, sin embargo este efecto dependerá de la concentración de dicamba y de la capacidad de adsorción de las organoarcillas.

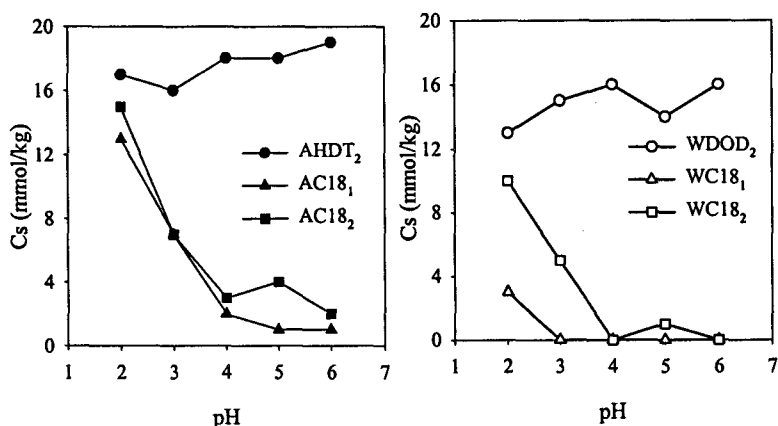


Figura 2.7: Variación de la cantidad de dicamba (50 μ M) adsorbido con el pH.

En el caso de las organoarcillas que presentan alquilamonios primarios AC18₁, AC18₂, WC18₁ y WC18₂, la adsorción se ve afectada por los cambios de pH a bajas concentraciones (50 μ M, fig 2.7), mientras que las que presentan alquilamonios cuaternarios, AHDT₂ y WDOD₂, que por otra parte son las que muestran mayor grado de adsorción, no sufrirían cambios considerables debido a que hay espacio suficiente en la interlámina que permite alojar al herbicida debido al gran tamaño del catión orgánico. Sin embargo a altas concentraciones (1mM, fig. 2.8). Las OAs más adsorbentes AC18₂ y AHDT₂ muestran grandes diferencias en la cantidad adsorbida de dicamba a pH 2, por debajo del pKa, y a pH 6. Por tanto en todos los casos parece claro que se adsorbe preferentemente a la forma molecular del ácido.

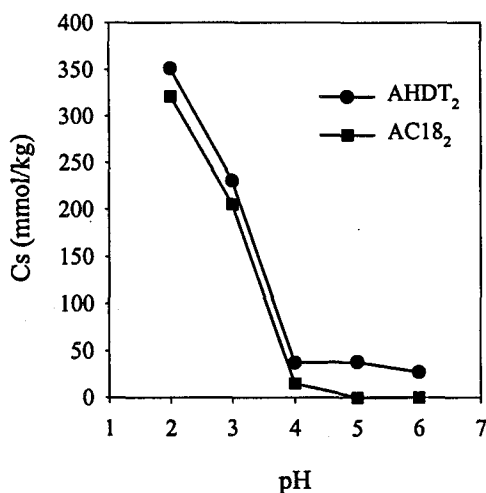


Figura 2.8: Variación de la cantidad de dicamba (1 mM) adsorbido con el pH.

Estudio por espectroscopía IR y difracción de RX de los complejos dicamba-organoarcilla

La figura 2.9 muestra la saturación sucesiva de estas organoarcillas obtenidas tras la realización de tratamientos sucesivos con una disolución concentrada del compuesto orgánico (dicamba 1,5 mM). En ella podemos ver que el grado de adsorción sigue el mismo orden que el caso de las isotemas de adsorción (figura 2.4 y 2.5). En la tabla 2.3 se muestran las máximas cantidades adsorbidas por las organoarcillas, así como la relación de moléculas de dicamba adsorbido por catión orgánico en la interlámina, que en los casos del amonio cuaternario es 1:1 y en los del amonio primario 1:2.

Tabla 2.3: Cantidad de dicamba adsorbido y porcentaje de la CCC ocupado según el grado de saturación del catión orgánico.

Muestra	Dicamba adsorbido ($\mu\text{mol/g}$)	Relación dicamba adsorbido/catión orgánico
AHDT ₁	617	9.5/10
AHDT ₂	856	8.6/10
AC18 ₁	505	6.4/10
AC18 ₂	775	6.6/10

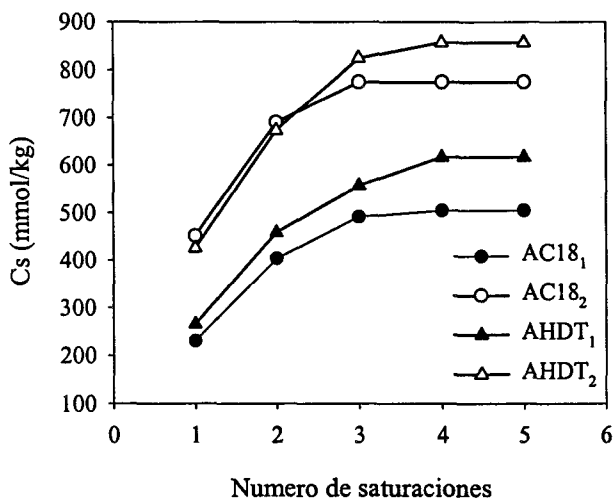


Figura 2.9: Saturaciones sucesivas de dicamba en organoarcillas

Los análisis por difracción de rayos X de los complejos preparados con las organoarcillas AHDT₂ y AC18₂, mostraron un clara diferencia entre los espaciados basales de los complejos organoarcilla-herbicida y organoarcilla pura. El espaciado basal de 23 Å de la organoarcilla AHDT₂ (figura 1.10 A) aumenta hasta 37 Å en el complejo formado con dicamba (figura 2.10 A). De la misma forma, el espaciado basal de 32 Å de la organoarcilla AC18₂ (figura 1.11 A) aumenta hasta 35 Å en el complejo (figura 2.10 B). Este aumento del espaciado basal de las organoarcillas tras su interacción con el herbicida sugiere la adsorción de dicamba en los espacios interlaminares de las organoarcillas. Estos resultados de difracción de rayos X muestran como las diferencias en los espaciados basales en el complejo dicamba-AHDT₂ fueron mucho más significativas que en el caso de los complejos bentazona-AC18₂, diferencias son debidas a la mayor adsorción y mayor numero de moléculas de dicamba por catión orgánico que presenta la organoarcilla saturada con alquilamonio cuaternario AHDT₂ con respecto a la saturada con alquilamonio primario AC18₂ (Tabla 1.2).

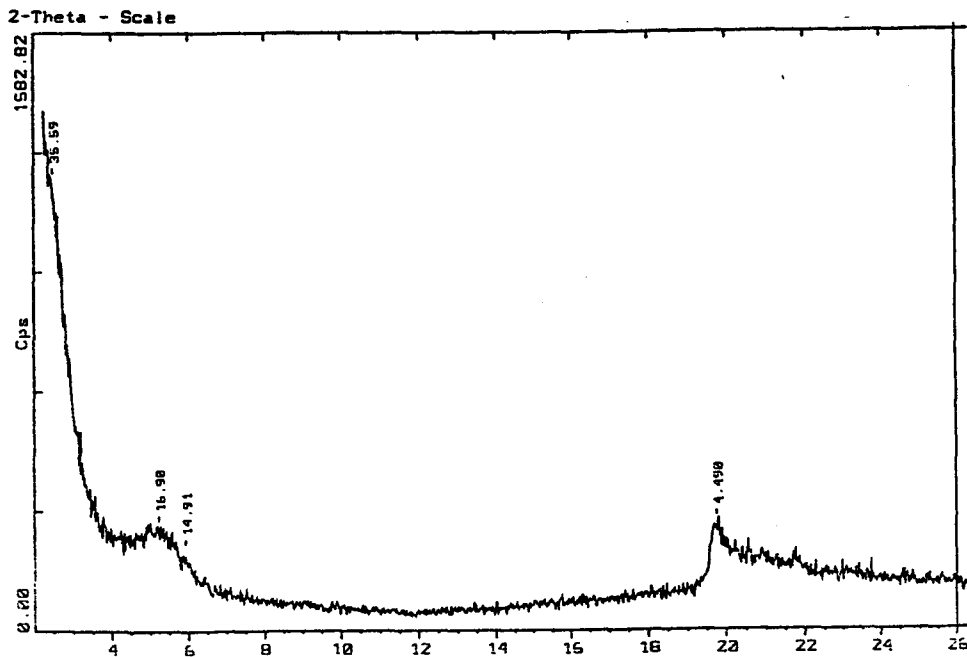
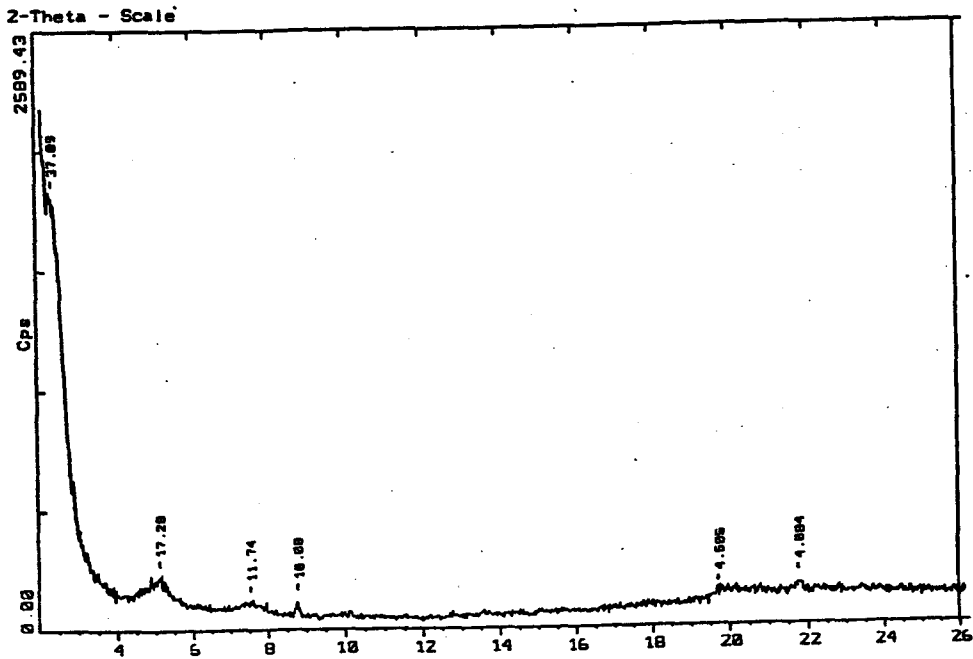


Figura 2.10: Difracción basal de los complejos dicamba-AHDT₂ (A) y dicamba-AC18₂ (B)

La figura 2.11, 2.12 y 2.13 muestran los espectros de IR de los complejos dicamba-organoarcillas AHDT₂ y AC18₂ y el del dicamba puro respectivamente. La asignación de bandas se realizó de acuerdo con Bellamy y se resume en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Frecuencias de adsorción de IR de poorganoarcillas, dicamba puro y complejos dicamba-organoarcilla.

Vibración grupo	AHDT ₂	AC18 ₂	Dicamba	Complejo AHDT ₂	Complejo AC18 ₂
ν_{OH-H_2O}	3426			3425	
ν_{NH} libre enlazado		3437 3247 3180			3262
ν_{CH-CH_2}	2919 2842	2919 2842			
δ_{OH-H_2O}	1640			1638	
$\nu_{C=O}$			1711	1730	1629
$\nu_{C=C}$ aromático			1577 1458 1420	1578 1463 1400	1578 1455 1400
δ_{C-H}	1470	1470			
ν_{C-O-C}			1235	1240	1234
ν_{C-O} carboxílico			1387 1185		1515
δ_{O-H} carboxílico			1287		
ν_{C-N}	1362	1388			

Las bandas correspondientes al dicamba puro aparecen a 1711 cm⁻¹ (carboxílico $\nu_{C=O}$), 1577, 1458 y 1417 cm⁻¹ (anillo aromático $\nu_{C=C}$), 1235 cm⁻¹ del aril eter (ν_{C-O-C}), 1387 y 1185 cm⁻¹ (carboxílico ν_{C-O}) y 1287 cm⁻¹ (carboxílico δ_{O-H}).

Las correspondientes a las organoarcillas no se representan pues son las mismas que las ya pormenorizadas en el caso de bentazona.

Los espectros de IR de los complejos dicamba-AHDT₂ mostraron bandas de adsorción correspondientes con las del herbicida y a la organoarcilla, unas de ellas aparecen a la misma frecuencia y otras cambian.

En primer lugar con respecto a la AHDT₂ se observan las bandas correspondientes al agua de hidratación (ν_{O-H}) en la organoarcilla que aparecen a una frecuencia de 3426 y 1639 cm^{-1} disminuyen enormemente en presencia de dicamba lo que puede explicarse, puesto que al crear la organoarcilla un ambiente hidrofóbico se produce un desplazamiento del agua por el compuesto orgánico dicamba por el que debe tener mayor afinidad. El cambio de frecuencia producido en este caso está asociado a esta disminución en el contenido en agua produciéndose así mismo un desplazamiento en la frecuencia de las bandas asociado a la disminución del agua de hidratación. Por lo que se refiere al dicamba, en el complejo las bandas que no cambian con respecto al compuesto puro son las correspondientes al anillo aromático $\nu_{C=C}$ a 1578, 1455 y 1400 cm^{-1} , así como la banda correspondiente al aril éter ν_{C-O} a 1242 cm^{-1} . Sin embargo otras bandas aparecen desplazadas como es el caso de la banda correspondiente a la tensión del grupo carboxílico $\nu_{C=O}$ que queda desplazada a frecuencias ligeramente más elevadas, 1723 cm^{-1} , con respecto a la del producto puro (1711 cm^{-1}). La aparición de esta banda es debida probablemente a la presencia de algunas moléculas de dicamba en su forma molecular, y el desplazamiento de la banda sugiere la presencia de una gran proporción de monómero o moléculas aisladas de dicamba situadas entre alquilamonios, lo que aísla el grupo carbonilo, el enlace se refuerza y sube a frecuencia un poco más alta.

Los resultados de espectroscopía IR muestran que el dicamba queda pues adsorbido en AHDT₂ por enlaces hidrófobos débiles entre las moléculas de dicamba y los cationes alquilamonio cuaternarios en proporción 1:1, lo que concuerda con el carácter reversible de la adsorción.

Los espectros de IR de la organoarcilla AC18₂ tratada con dicamba mostraron bandas de adsorción correspondientes con las del herbicida y las organoarcilla AC18₂. Del dicamba las bandas correspondientes al anillo aromático $\nu_{C=C}$ a 1578, 1466 y 1400 cm^{-1} , y la banda correspondiente al aril éter ν_{C-O} a 1234 cm^{-1} aparecen a la misma frecuencia que la del compuesto puro. La interacción dicamba-organoarcilla se aprecia que en las bandas correspondientes a AC18₂

de $\nu_{\text{N-H libre}}$ disminuyen significativamente, mientras que se produce un notable aumento en la banda correspondiente al NH enlazada, que se desplaza hasta una frecuencia de 3262 cm^{-1} , sugiriendo que parte de los NH que antes estaban libres pasarían a formar puentes de hidrógeno, como ya se había puesto de manifiesto para el 2,4-D por Hermosín y Cornejo, 1993. Asimismo vemos que la banda correspondiente al carboxílico, $\nu_{\text{C=O}}$, que antes aparecía a 1711 prácticamente desaparece, puesto que la mayor parte del dicamba enlaza con los grupos NH libres de la organoarcilla formando puentes de hidrógeno con el grupo carboxílico debilitándose los enlaces y apareciendo por tanto una banda a menor frecuencia que corresponde al C=O enlazado y que aparece a 1629 cm^{-1} . También podemos destacar la presencia de una nueva banda a 1521 cm^{-1} , esta puede ser producida por el stretching C-O del carbonilo que anteriormente aparecía a 1388 cm^{-1} , pero puede haber aumentado de frecuencia por la ionización de la molécula dándose lugar a la formación del carboxilato.

Estos cambios en los espectros del complejo con respecto a los de la organoarcilla y el herbicida, ponen de manifiesto que en este caso el alquilamonio primario da lugar al establecimiento de enlaces polares fuertes alquilamonio-dicamba, semejantes a los descritos para el ácido 2,4-D por Hermosín y Cornejo, 1993 y que concuerdan con el carácter irreversible medido para la adsorción de esta organoarcilla.

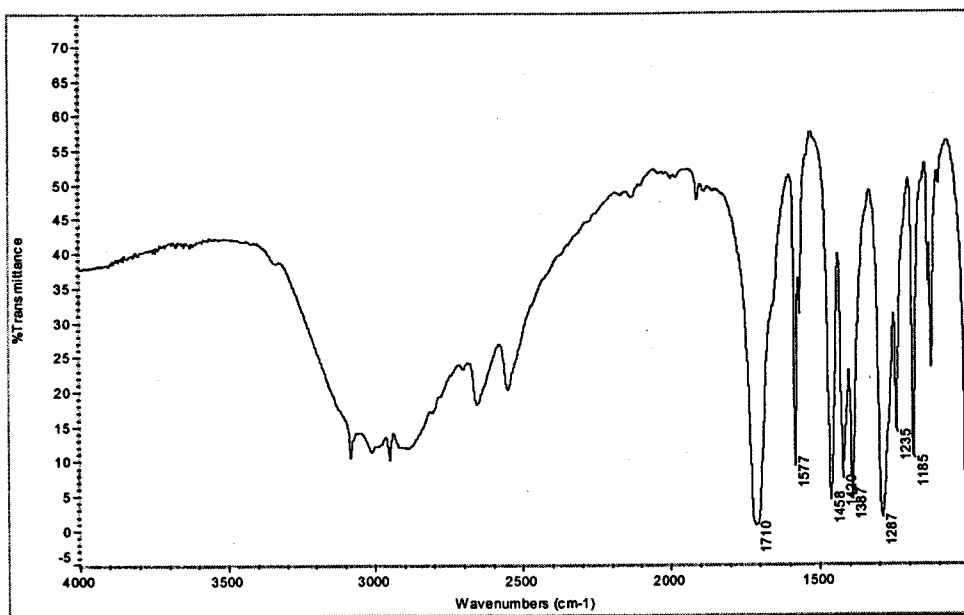


Figura 2.11: Estudio por espectroscopía IR del herbicida dicamba.

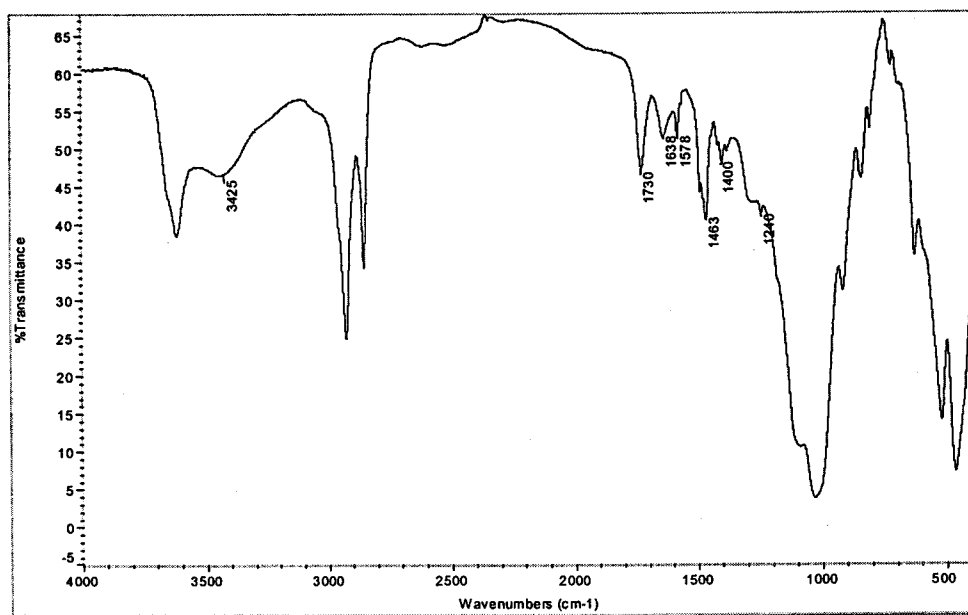


Figura 2.12: Estudio por espectroscopía IR del complejo dicamba-AHDT₂.

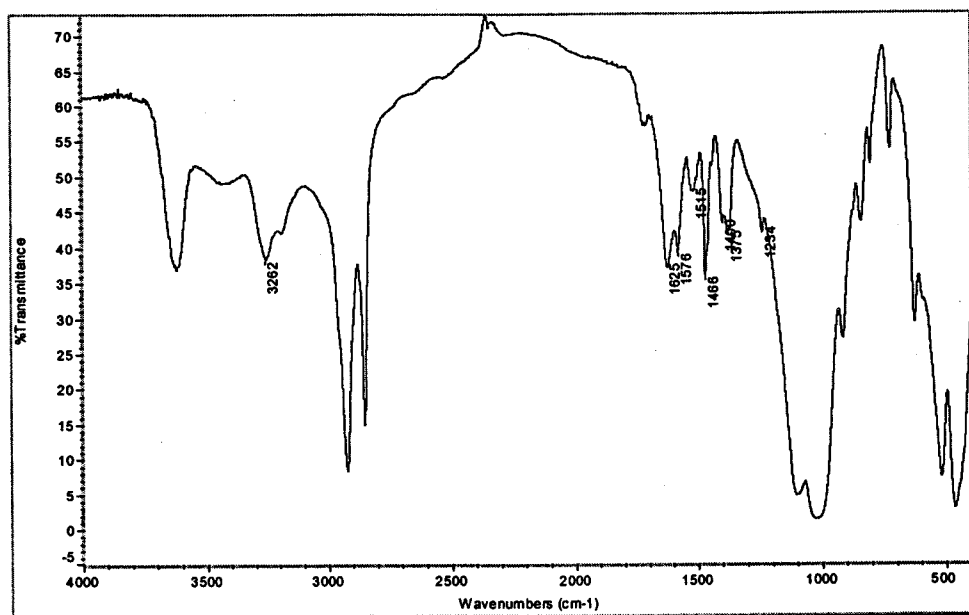


Figura 2.13: Estudio por espectroscopía IR del complejo dicamba-AC18₂.

Aplicación de las organoarcillas como inmovilizantes de dicamba en suelos.

Debido a el gran poder adsorbente las organoarcillas AHDT₂ y ADOD₂, fueron seleccionadas para ser probadas como posibles agentes inmovilizantes o descontaminantes de dicamba en suelos. La figura 2.14 A muestra los efectos de la evolución del dicamba aplicado fácilmente disponible o móvil (extraible con una solución acuosa de CaCl₂), tanto en suelos sin tratar como en suelos tratados con organoarcillas en diferentes proporciones. La figura 2.14 B muestra la evolución de la fracción de dicamba no móvil o adsorbido (extraible con metanol-CaCl₂ 80:20).

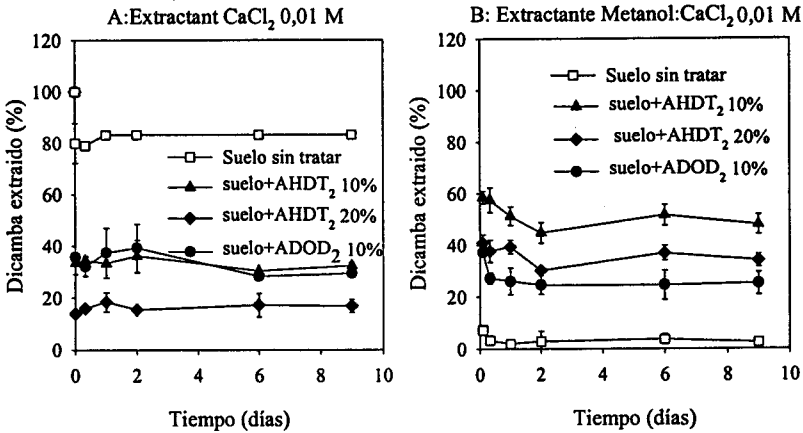


Fig 2.14: Dicamba móvil o fácilmente disponible (A) y dicamba residual (B), extraído de suelos tratados y sin tratar con organoarcillas.

La figura 2.14A muestra como la proporción de dicamba móvil, o fácilmente extraible, en suelos sin tratar, descendió desde el 100% al 80 % tras la primera hora debido a la baja adsorción que presentaba este herbicida en el suelo mientras que en los suelos tratados con organoarcillas, la fracción de dicamba móvil descendió drásticamente de un 100 a un 35 % en el caso de suelos tratados con AHDT₂ al 10% y ADOD₂ al 10% y del 100 al 15% en el caso de los suelos tratados con AHDT₂ al 20%. La disminución observada en el suelo tratado con las OA debe corresponder al herbicida adsorbido por estas, y por ello en ambos casos AHDT₂ y ADOD₂, que presentaban niveles de adsorción

semejantes (figura 2.4 y tabla 2.1), la disminución es prácticamente igual. Al aumentar la cantidad de OA añadida al suelo del 10 al 20%, aumenta la cantidad de herbicida inmovilizado. Por tanto estos resultados muestran claramente como las OA, de alto poder adsorbente, pueden ser útiles para inmovilizar o confinar el herbicida dicamba en un suelo que fortuitamente fuera contaminado. La figura 7B muestra la evolución del herbicida no móvil pero extraíble con una solución de metanol:CaCl₂ 0.01 M (después de la extracción con CaCl₂) y que debe corresponder al adsorbido fuertemente por el suelo y por las OA en el caso del suelo tratado. Se observa que la cantidad de dicamba no móvil o adsorbido, era mayor en el caso de los suelos tratados con OAs que en los suelos sin tratar. La cantidad de dicamba extractable con solución metanólica, está también relacionada con la capacidad adsorbente de las OAs (ADOD₂>AHDT₂), y con la cantidad de organoarcilla añadida al suelo. La diferencia en la cantidad de dicamba extraíble con metanol entre los suelos sin tratar y los suelos tratados con organoarcillas, corresponde a la adsorbida fuertemente a las organoarcillas añadidas al suelo. Teniendo en cuenta que los compuestos orgánicos extraíbles con metanol, pueden estar disponibles a los microorganismos del suelo (Kelsey et al, 1997), la OA AHDT₂ añadida al suelo en un 10% parece ser una herramienta potencial para facilitar la bioremediación. Las OA podrían actuar como barreras inmovilizadoras en zonas contaminadas con dicamba, en las cuales bacterias degradadoras de dicamba podrían ser introducidas.

La tabla 2.5 resume el total de dicamba extraído del suelo en las dos extracciones sucesivas, primero con CaCl₂ 0,01M y después con metanol-CaCl₂ 0,01 M.. Mientras que en el suelo sin tratar la cantidad extraíble no varía prácticamente desde la primera toma hasta los 5-9 días, por lo que debe corresponder a adsorción irreversible a los coloides del suelo principalmente, materia orgánica y óxidos de Fe. En cambio en los suelos tratados con las OAs se observa una disminución gradual, lo que indica que la adsorción por parte de las OAs es algo más lenta. Después de 9 días de incubación del suelo, se observó una gran disminución del dicamba disponible del suelo en presencia de organoarcillas, que era más importante en el caso de la AHDT₂ al 20% (50%) y ADOD₂ al 10% (54%). A pesar que las isotermas de adsorción indican una capacidad adsorbente similar en ambas organoarcillas, la ADOD₂, mostró mayor eficacia inmovilizante de dicamba (tabla 2.5), pero debido a la pequeña

cantidad extractable con la solución metanólica en comparación con la AHDT₂, la mayor parte del herbicida no estaría disponible para los microorganismos, y por tanto para la bioremediación. La baja extractabilidad del dicamba inmovilizado por la ADOD₂, podría estar asociada con la baja irreversibilidad en comparación con la AHDT₂ constatada en los experimentos de adsorción-desorción.

Tabla 2.5: Cantidades totales de dicamba (móvil y adsorbido) extraídos en suelos.

Tiempo (días)	Suelo sin tratar	suelo+AHDT ₂ 10%	suelo+AHDT ₂ 20%	suelo+ADOD ₂ 10%
0.01	86±1	92±1	55±1	73±2
0.3	83±1	92±1	54±2	59±1
1	85±2	85±1	58±1	63±1
7	89±2	82±1	54±2	53±1
9	86±2	80±1	50±1	54±1

Aplicación de organoarcillas en formulaciones de liberación controlada

1. Cinética de liberación de dicamba.

La cinética de liberación en agua se realizó para determinar la velocidad y la cantidad de herbicida liberado de los complejos en medio acuoso. La figura 2.15 recoge las cinéticas de liberación en agua de dicamba para las formulaciones del herbicida preparadas con las organoarcillas AC18₁, AHDT₂ y ADOD₂. Lo primero que cabe destacar es que no se encontraron diferencias significativas entre los complejos fuertes y débiles de cada una de las organoarcillas. Tras la toma de la primera muestra, la concentración de dicamba en solución era del 45%, 10% y 5% para los complejos AC18₁, AHDT₂ y ADOD₂ respectivamente. En los tres casos la máxima concentración de dicamba se alcanzaba tras 25

horas de experimento manteniéndose entonces constante hasta el final. La cantidad de dicamba liberado en cada caso aumentaba en el siguiente orden: $ADOD_2$ (20%) < $AHDT_2$ (60%) < $AC18_1$ (85%), que está en relación con la capacidad adsorbente de estas organoarcillas (fig 2.4).

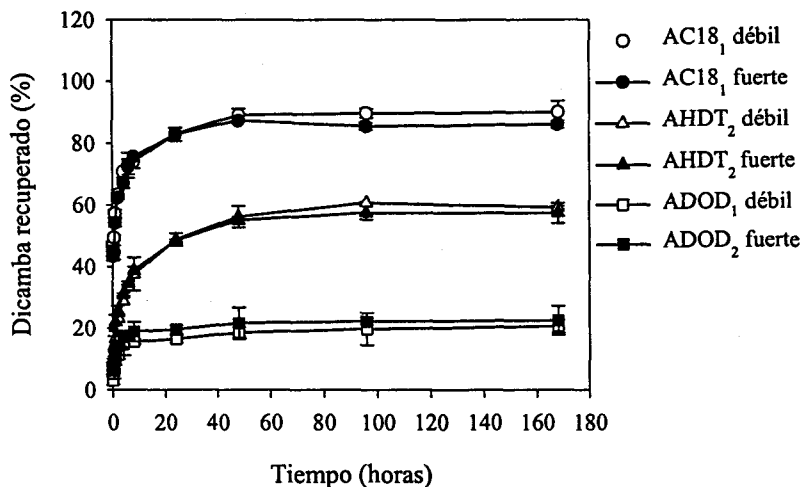


Figura 2.15: Cinética de liberación en agua dicamba de complejos de liberación controlada de organoarcillas

Aunque las isotermas de adsorción (fig 2.4) indican una capacidad de adsorción de las organoarcillas $AHDT_2$ y $ADOD_2$ similar, podemos comprobar que la organoarcilla $ADOD_2$ presentaba menor liberación del plaguicida que la $AHDT_2$, lo que puede ser debido como se comentó previamente a la baja irreversibilidad de la organoarcilla $ADOD_2$ respecto a la $AHDT_2$. Estos resultados sugieren que la fracción de herbicida no liberado se encuentra asociado a la arcilla orgánica de modo irreversible y no estaría disponible para ser efectivo, y en este caso la organoarcilla $ADOD_2$ no sería indicada como portador en formulaciones de liberación controlada.

Asimismo se realizó un estudio comparativo de la cinética de liberación de dicamba en suspensiones suelo-agua (Figura 2.16), para determinar el efecto ejercido por el suelo en la liberación del plaguicida, en este caso se comparan el dicamba técnico y la mezcla física con los complejos fuertes, puesto que no presentan diferencias con los complejos débiles.

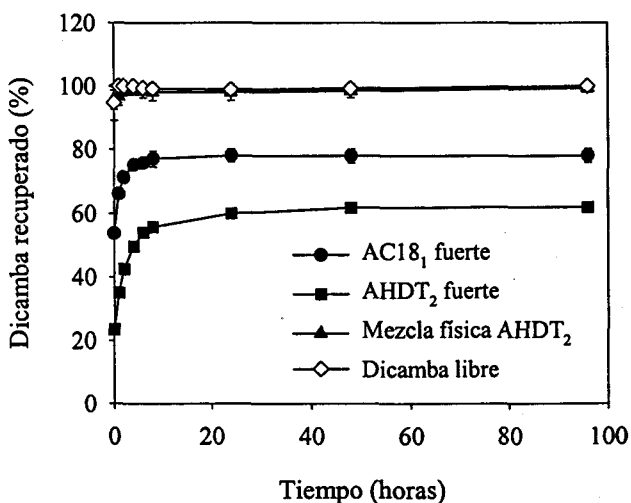


Figura 2.16: Cinética de liberación de dicamba en suspensiones suelo-agua de complejos de liberación controlada.

Tampoco se incluyó el complejo Dic-ADOD₂ ya que el nivel tan bajo de liberación en agua, hace prever su ineficacia. La figura 2.16 recoge las cinéticas de liberación del plaguicida en suspensiones suelo-agua del plaguicida libre y de los complejos fuertes de dicamba-AC18₁, dic-AHDT₂, la mezcla física seca del plaguicida y la organoarcilla AHDT₂ y el dicamba en forma de producto técnico libre. En el caso de la mezcla física dica-AHDT₂ la liberación fue muy rápida alcanzándose tras los 10 primeros minutos la liberación del dicamba del 100 %, sin encontrarse diferencias significativas entre esta mezcla física y el producto técnico libre, por lo que estos resultados no muestran la mezcla física como formulación de liberación controlada. En cambio tras la primera toma de muestras, a los 10 minutos, la concentración de herbicida en solución era del 58 % para CF-AC18₁ y sólo del 21 % en el caso del CF-AHDT₂.

En ambos casos, el dicamba liberado de los complejos, alcanzaba su máxima concentración de forma rápida, tras 8 o 10 horas, y entonces permanecía constante a través de todo el experimento alcanzándose el 78 y el 60% respectivamente. Estos resultados sugieren que parte del dicamba asociado a las arcillas orgánicas no está disponible para ser efectivo, particularmente en el caso de el complejo AHDT₂. El CF-AC18₁-dicamba, tendría potencial para ser utilizado como complejo de liberación controlada, puesto que del 60 al 80 % del

dicamba estaría disponible en agua tras las primeras 10 horas después de la aplicación. Podemos observar un descenso moderado del porcentaje recuperado en el caso del complejo AC18₁ respecto a la cinética en agua lo que puede deberse a una leve adsorción del plaguicida por el suelo. La cantidad de dicamba residual extraíble del suelo tras la realización de los experimentos de liberación controlada se resumen en la tabla 2.6 . La cantidad de dicamba residual fue del 2% en el caso del CF-AHDT₂ y del 6.5 % para el CF-AC18₁, mientras que en el caso de la bentazona libre y de la mezcla física dicamba-AHDT₂ no se encontró herbicida residual.

Tabla 2.6 : Dicamba residual extraído de suelos tratados con complejos bentazona organoarcilla (A) y con el producto técnico (bentazona) en suspensiones suelo/agua.

Tiempo (horas)	Dicamba libre	<i>Complejos OA-dicamba</i>		
		CF- AC18 ₁	CF- AHDT ₂	M-F AHDT ₂
0	0.0	42	32	0
1	0.0	22	25	0
2	0.0	17	27	0
3	0.0	9	24	0
6	0.0	12	12	0
8	0.0	12	12	0
24	0.0	8.0	2.0	0
48	0.0	8.0	2.0	0
96	0.0	7.0	2.0	0
168	0.0	6.5	1.8	0

Por tanto, y dado que en agua se había liberado el 60% en AHDT₁-dic y 78 % en AC18₁, la cantidad de dicamba “inactivado” en ambos complejos es del 38 % y 17 % respectivamente. Es decir esta cantidad de producto activo no estaría disponible ni para perderse y contaminar, pero tampoco para hacer su efecto. Según estos resultados parece que el complejo CF-AC18₁ parece el de más probabilidades de empleo como formulación controlada, ya que alcanza un nivel de liberación alto, 83% y en un tiempo adecuado 10-12 h.

2. Columnas de suelo.

Para la realización del ensayo de movilidad se seleccionaron los mismos complejos que para la cinética de liberación en suspensión en suelo correspondientes a dos organoarcillas, una de adsorción media y otra de adsorción alta, AHDT₂ y AC18₁ respectivamente. En el caso de la AHDT₂ se probaron tres formulaciones distintas del herbicida, complejos fuerte y débil, y una mezcla física del herbicida y la organoarcillas, mientras que en el caso de la AC18₁ sólo se estudiaron los complejos fuerte y débil.

La curva de elución de dicamba y sus complejos, obtenidas lavando las columnas de suelo empaquetadas manualmente con CaCl₂ 0,01M, se muestran en la figura 2.17. La curva de elución del dicamba técnico mostró su máximo próximo a los 200 ml volumen que se corresponde con el de poro de este suelo (Cox, 1994, tesis) y que por tanto corresponde a un herbicida que no se adsorbe prácticamente en este suelo.

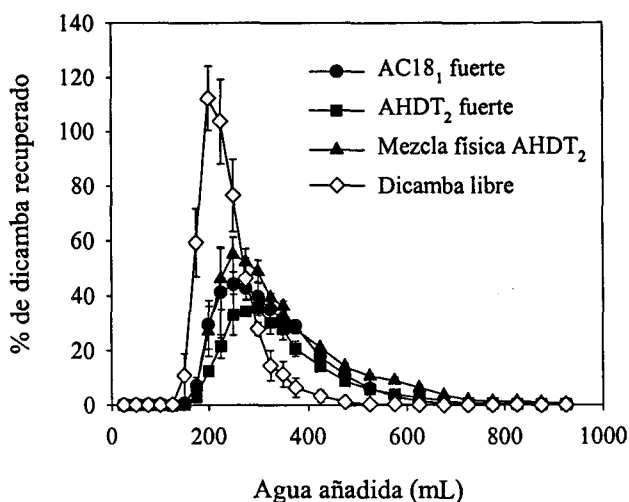


Figura 2.17: Curva de elución relativa de complejos de liberación controlada dicamba-organoarcilla.

Sin embargo, en el caso de los complejos se observó un desplazamiento del máximo hacia la derecha, apareciendo este aproximadamente a los 300 ml, como consecuencia de que su adsorción a la OA añadida como portadora retrasa

tanto su aparición como la posición del máximo. La concentración de dicamba en los lixiviados disminuyó drásticamente, pero lo más relevante y significativo de los perfiles de elución es que en el caso de la mezcla física y los complejos las concentraciones disminuyen de forma drástica con respecto al producto puro alrededor del pico máximo. El producto técnico dio una concentración máxima de 110 μM , que se redujo hasta 55 μM para la mezcla física dicamba-AHDT₂, 45 μM para el CF-AC18₁ y 35 μM para el CF-AHDT₂. La reducción más drástica de concentración corresponde al complejo sintetizado con la organoarcilla de mayor poder adsorbente AHDT₂. Contrastando con la cinética de liberación de dicamba en suspensiones suelo-agua, no se pueden destacar diferencias muy significativas entre ambos perfiles, disminuyendo la concentración en el siguiente orden: dicamba libre>mezcla física dicamba-AHDT₂>CF-AC18₁>CF-AHDT₂. Destaca también que aunque la mezcla física no se comportaba como formulación de liberación lenta en la experiencia cinética en suspensión acuosa, si lo hace en esta experiencia en columnas de suelo. Estos perfiles muestran claramente la habilidad de las organoarcillas para disminuir concentraciones elevadas de herbicidas asociadas a lluvias que podrían ocurrir inmediatamente tras la aplicación por arrastre y percolación de agua, disminuyendo por tanto la movilidad de dicamba en el suelo. Cabe destacar también que los tres tipos de formulaciones prolongan la persistencia del herbicida en el suelo, los tres picos se ensanchan con respecto al del producto técnico, lo que teniendo en cuenta que esta prolongación ocurre a niveles de concentración medios, esto podría ser ventajoso, desde el punto de vista de control de malas hierbas de forma más sostenida o prolongada en el tiempo.

La figura 2.18 muestra la recuperación acumulativa de dicamba de los lixiviados de las columnas de suelo. Se puede observar que aparecen diferencias en la proporción de dicamba liberado entre CF-AHDT₂ (50%), y CF-AC18₁ (75%) como consecuencia de las distintas capacidades de adsorción de ambas organoarcillas. En el caso de la mezcla física AHDT₂-dicamba, el 100 % del herbicida fue liberado, al igual que en el producto técnico libre, a pesar de ser una organoarcilla con un elevado poder adsorbente, pero la liberación fue más lenta que en el caso del producto técnico libre, como indica la fig 10B. Por tanto

la mezcla física actúa como formulación de liberación controlada pero sin que haya pérdida de producto activo por adsorción irreversible.

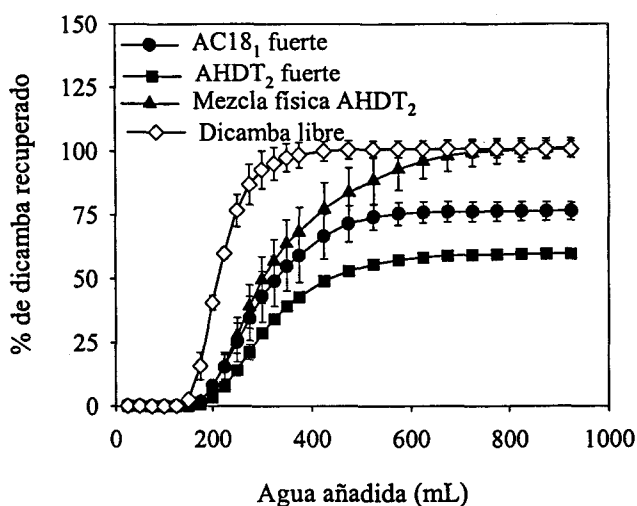


Figura 2.18: Curva de elución acumulativa de los complejos de liberación controlada dicamba-organoarcilla

Tras los estudios de lixiviación se realizó la extracción del suelo con una solución metanólica, y no se detectó dicamba residual. Por tanto las diferencias en la recuperación de estos herbicidas de los complejos con respecto al producto técnico libre, y la mezcla física deben corresponder al herbicida irreversiblemente adsorbido en las organoarcillas y por tanto no disponible. Estos resultados ponen de manifiesto que combinando el tipo de adsorbente (fuerte, medio, débil) y el tipo de asociación adsorbente-adsorbato (complejo fuerte, débil o mezcla simple), se puede diseñar una formulación con una determinada velocidad y alcance total de liberación del herbicida.

Bioensayos.

La figura 2.19, muestra los resultados de los bioensayos realizados para estudiar la efectividad biológica de las distintas formulaciones de dicamba preparadas al 4%. Las fotografías muestran el estado de las plantas utilizadas en el bioensayo (*Lepidium Sativum*) tras la aplicación del herbicida.

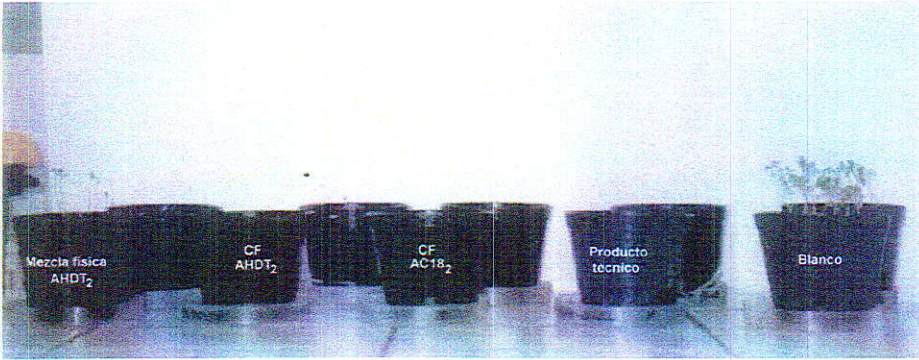


Figura 2.19: Resultados de los bioensayos realizados con berro (*Lepidium sativum*). Efecto de la adición de dicamba libre y en formulaciones basadas en organoarcillas

La comparación de las macetas a las que se aplicó el herbicida con las macetas controles, pone de manifiesto la efectividad biológica de todas las formulaciones utilizadas, no existiendo diferencias apreciables entre la efectividad biológica del producto comercial libre y la de las formulaciones preparadas usando como soporte las arcillas orgánicas.

Sólo cabe destacar la aparición de un número muy bajo de plantas en el caso de las macetas donde se ha utilizado la mezcla física dicamba-AHDT₂, lo que puede ser debido a que dado que la preparación de este complejo se ha realizado en seco, ha podido producirse una distribución del herbicida menos homogénea del producto que en el resto de los casos. Estos resultados demuestran la utilidad de las formulaciones de liberación controlada que usan como soporte las organoarcillas para el control de malas hierbas a las mismas dosis de aplicación a las que normalmente se usan el herbicida dicamba en el campo.

3. PICLORAM

Picloram es un herbicida de carácter ácido ($pK_a = 2.3$) utilizado para el control selectivo de semillas de hoja ancha. El empleo de este herbicida ha sido muy controvertido puesto que es un herbicida altamente móvil y persistente (Bovey y Richardson, 1991; Jotchan et al, 1989, Norris et al, 1981, Fryper et al, 1979). Su elevada movilidad está asociada con su baja adsorción a las partículas del suelo, que es especialmente importante en el caso de suelos con bajos contenidos en materia orgánica, bajos contenidos en óxidos de hierro y aluminio y en suelos con valores de pH de neutros a altos y altamente permeables (USDA-FS, 1984). La persistencia de picloram puede considerarse de media a alta, oscilando entre 30 días en regiones húmedas hasta 400 días en regiones más áridas (NRCC, 1976). Debido a su alta persistencia y mediana solubilidad en agua picloram ha sido considerado como un herbicida de uso restringido (Chemical and Pharmaceutical Press, 1993), dado que han sido ampliamente evidenciados los problemas de contaminación medioambiental producidos por este herbicida (Liu et al, 1997, Wood y Anthony, 1997 y Welp y Brummer, 1999).

Adsorción de picloram en arcillas orgánicas.

1. Isotermas de adsorción.

La figura 3.1 muestra las isotermas de adsorción del herbicida picloram en las arcillas orgánicas que derivan de la esmectita con menor carga laminar (H), que se caracterizan por presentar unos niveles de adsorción de picloram muy bajos, por lo que la forma de las isotermas resulta poco definida, exceptuando el caso de la HDOD₂, que presenta una isoterma de tipo L. Esta mayor adsorción en HDOD₂ puede ser debida su elevado espaciado basal con respecto a las demás (disposición parafínica), así como al gran tamaño el catión orgánico interlaminar facilitando probablemente la entrada de algunas moléculas de picloram en el espacio interlaminar.

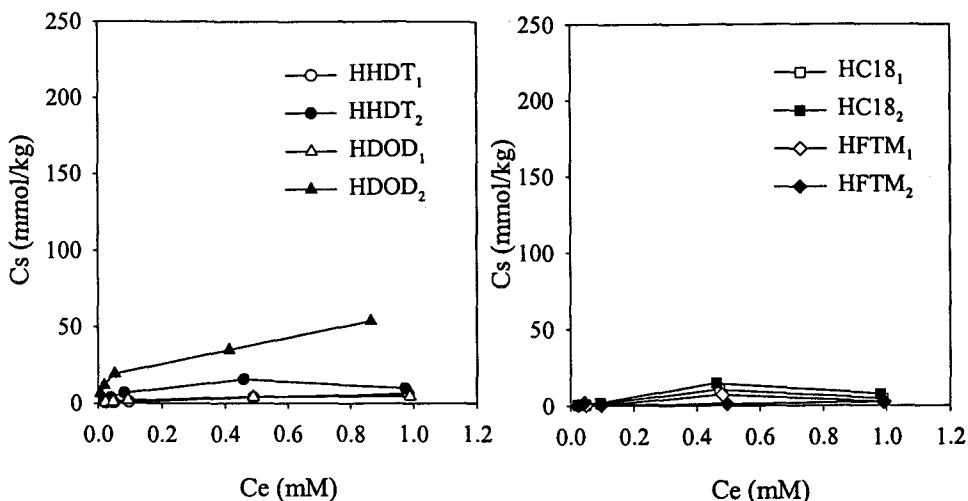


Figure 3.1: Isothermas de adsorción de picloram en arcillas orgánicas derivadas de la esmectita de baja carga laminar(H).

La figura 3.2 recoge las isothermas de adsorción de picloram en organoarcillas obtenidas a partir de la esmectita de carga laminar intermedia (W).

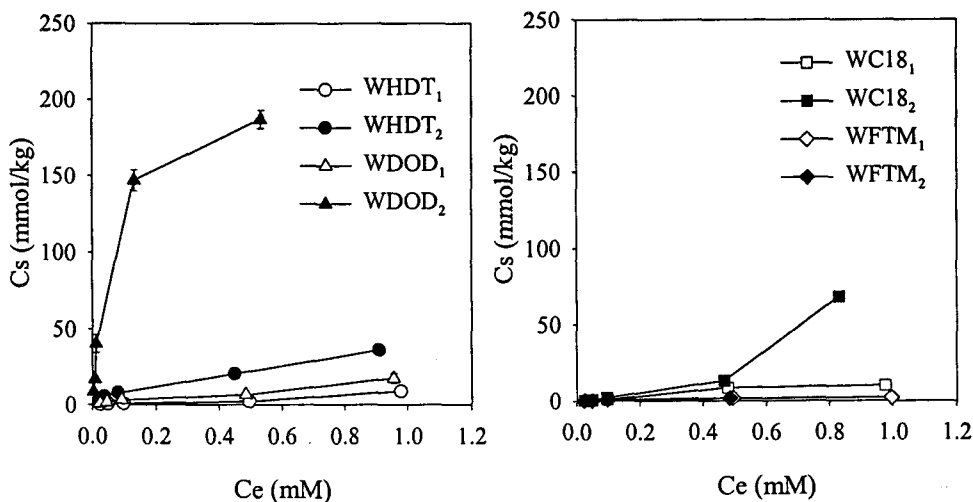


Figura 3.2: Isothermas de adsorción de picloram en arcillas orgánicas derivadas de la esmectita de carga laminar media (W)

En este caso también se presentan niveles de adsorción bajos, si bien cabe destacar el caso de las organoarcillas que presentan alto grado de saturación en catión alquilamonio, y por tanto mayor definición de las isothermas, WC18₂, tipo S y WHDT₂ y WDOD₂ de tipo L. Entre todas estas isothermas destaca el elevado

valor de adsorción de $WDOD_2$, que en el plateau alcanza un valor de adsorción equivalente a un cuarto de la CCC. Este valor correspondería teniendo en cuenta que el grado de saturación de esta organoarcilla es del 90% a una molécula de picloram por cada cuatro cationes orgánicos, sugiriendo la entrada de picloram en la interlámina de la organoarcilla.

Las isothermas de adsorción de picloram en las organoarcillas derivadas de la esmectita con mayor carga laminar (A), se muestran en la figura 3.3 y destaca su alto grado de adsorción en comparación con las organoarcillas de esmectitas de menor carga laminar. Estas isothermas presentan formas bien definidas que corresponden con isothermas de dos tipos: tipo L en el caso de las organoarcillas $ADOD_1$, $ADOD_2$ y $AHDT_2$, y de tipo S para las organoarcillas $AC18_1$, $AC18_2$ y la $AHDT_1$ parece ser de tipo C. Cabe destacar los bajos niveles de adsorción observados en el caso de las organoarcillas AFTM, que puede estar limitada por los bajos espaciados basales de este tipo de organoarcillas unido al carácter polar del herbicida.

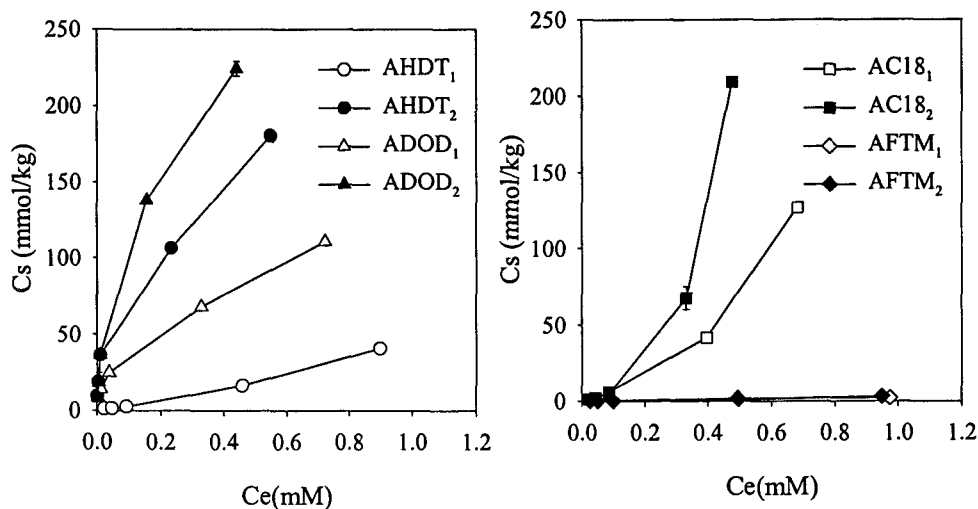


Figura 3.3: Isothermas de adsorción de picloram en arcillas orgánicas derivadas de la esmectita de carga laminar alta (A)

Las organoarcillas que presentan las isothermas de tipo L ($WDOD_2$, $ADOD_1$, $ADOD_2$, $AHDT_2$), se dan por una interacción fuerte y específica de las organoarcillas con picloram desde concentraciones muy bajas, lo que se refleja en un alto grado de adsorción. De hecho las correspondientes a $AHDT_2$ y

ADOD₂ tienen cierto carácter H que evidencia un alto grado de afinidad adsorbente/adsorbato incluso a bajas concentraciones. Estas organoarcillas son las que presentan los grupos alquilamonios más voluminosos, HDT y DOD tanto en el caso de las organoarcillas de esmectitas con alta carga laminar como de carga laminar media, si bien en el caso de la WDOD y AHDT necesitan un elevado grado de saturación en catión orgánico para obtener niveles elevados de adsorción. Esto indica que uno de los mecanismos implicados en la adsorción será la interacción hidrofóbica, si bien dado el tipo de herbicida que nos ocupa y el tipo L de la isoterma sugieren la contribución de interacciones específicas probablemente de tipo polar como ya observamos previamente en el caso de bentazona y dicamba.

En el caso de las isotermas tipo S, hay una resistencia inicial a la adsorción de picloram a bajas concentraciones, puesto que debido al menor tamaño del catión orgánico o al menor grado de saturación, se crea una superficie hidrofílica de forma que habrá una competencia entre las moléculas de agua y el picloram por los lugares de adsorción. Una vez que se supera el límite de concentración para adsorberse, se facilita el proceso de adsorción pudiendo incluso llegar a superar o igualar a las organoarcillas con alta saturación y grandes alquilamonios muy voluminosos (WDOD₂, ADOD₂, AHDT₂). En este caso el principal mecanismo de adsorción podrían ser las interacciones polares, si bien también se producirán en menor grado interacciones hidrofóbicas.

Los datos correspondientes a todas las isotermas mostradas en las figuras 3.2 y 3.3 se ajustaron a la ecuación de Freundlich y los resultados obtenidos fueron recogidos en la tabla 3.1. Las capacidades relativas de adsorción medidas por K_f reflejan lo discutido anteriormente de forma que sus valores máximos corresponden a las arcillas de mayor carga con alto valor de espaciado basal y/o amonios cuaternarios altamente hidrofóbos. Los valores de n_f ($n_f < 1$ indican tipo L y $n_f > 1$ indican tipo S) confirman en gran medida la forma de las isotermas.

Los valores de K_{oc} son parámetros significativos a la hora de determinar la posibilidad de las interacciones hidrofóbicas entre la organoarcilla y el catión orgánico interlaminar, determinando de esta forma la eficacia del catión orgánico como responsable de la adsorción de picloram por las organoarcillas.

Tabla 3.1: Constantes de Freundlich y coeficiente de distribución *K_{oc}*.

Muestra	<i>K_f</i>	<i>n_f</i>	<i>K_{oc}</i>
AHDT ₁	40±1.2	1.09±0.07	267
AHDT ₂	240±1.2	0.48±0.05	1066
ADOD ₁	130±1.1	0.53±0.01	490
ADOD ₂	417±1.3	0.61±0.06	1080
AC18 ₁	175±1.2	1.37±0.07	1017
AC18 ₂	504±1.5	1.68±0.16	1976
AFTM ₁	0	0	0
AFTM ₂	0	0	0
WHDT ₁	7±1.4	1.13±0.19	71
WHDT ₂	37±1.1	0.63±0.05	252
WDOD ₁	16±1.3	0.82±0.11	75
WDOD ₂	378±1.5	0.62±0.09	1208
WHC18 ₁	13±2.7	1.35±0.41	131
WHC18 ₂	62±1.3	1.45±0.11	413
WFTM ₁	0	0	0
WFTM ₂	0	0	0

Estos valores que vienen recogidos en la tabla 3.1 son máximos, contrariamente a la que podría pensarse, en el caso de las organoarcillas saturadas con cationes alquilamonios primarios y alta carga laminar, AC18₁<AC18₂, lo que puede ser debido a la fácil accesibilidad del amonio primario que junto con el menor volumen de la cadena alquilica facilitan la disposición de espacio libre entre ellos para la molécula de picloram. En la adsorción de picloram en las organoarcillas AC18₁ y AC18₂, pueden intervenir junto a las interacciones hidrofóbicas diversas interacciones polares, puesto que por un lado la molécula de picloram posee dos grupos funcionales (carbonilo y amino) y por otro la organoarcilla posee dos zonas polares (el grupo NH del alquilamonio primario y los oxigenos basales entre los alquilamonios lineales, por las que podrían interaccionar. Sin embargo en el caso de las organoarcillas con alquilamonios cuaternarios y con alto grado de saturación del catión orgánico, AHDT₂,

ADOD₂ y WODD₂ los valores de K_{oc} sugieren las interacciones hidrofóbicas como las principales responsables de la adsorción.

2. Desorción

Las ramas de desorción de picloram en las distintas organoarcillas, se representan junto a sus respectivas isotermas de adsorción en las figuras 3.4 y 3.5 para las organoarcillas derivadas de esmectitas de alta carga laminar y carga laminar media respectivamente. En estas figuras se observa que la tendencia general de estas organoarcillas es la adsorción irreversible como es el caso de las organoarcillas AHDT₂, ADOD₁, ADOD₂, AC18₁, AC18₂, WC18₂ y WODD₂, presentando una gran histéresis, que es más patente en el caso de la WODD₂. Por otro lado la organoarcilla AHDT₁, presentan una adsorción pseudorreversible que estaría asociada probablemente al bajo valor de su espaciado basal, lo que implica la adsorción a nivel superficial y facilitaría la desorción de picloram. La irreversibilidad en el caso de estas muestras, que presentan gran poder adsorbente en su mayoría, podría indicar adsorción interlaminar, dado el gran espaciado basal que poseen estas OAs, en combinación con la superficie interlaminar disponible para las moléculas de picloram en estas arcillas. En el caso de las organoarcillas que presentan alquilamonios primarios, WC18₂, AC18₁ y AC18₂, las interacciones polares probables entre los grupos alquilamonio y los grupos carbonilo del picloram (Hermosin y Cornejo, 1993, Zhao et al. 1997), contribuyen a esta irreversibilidad. La gran irreversibilidad observada en el caso de ADOD₂ WODD₂, puede también ser debida a la dificultad de difusión de picloram hacia la superficie externa desde la interlámina, donde el espaciado libre entre los cationes DOD podría permitir una cierta interacción polar de las moléculas de picloram. Este enlace estabilizaría la molécula de picloram lo que unido al gran volumen de los cationes DOD impediría la dispersión de las moléculas de herbicida hacia el exterior, al igual que sucediera en el caso de bentazona y dicamba. El grado de histéresis encontrado en la organoarcilla WODD₂ es mayor que para ADOD₂, lo que puede ser debido a la menor carga laminar que presenta esta organoarcilla y por tanto al mayor espacio libre en la interlámina entre dos cationes.

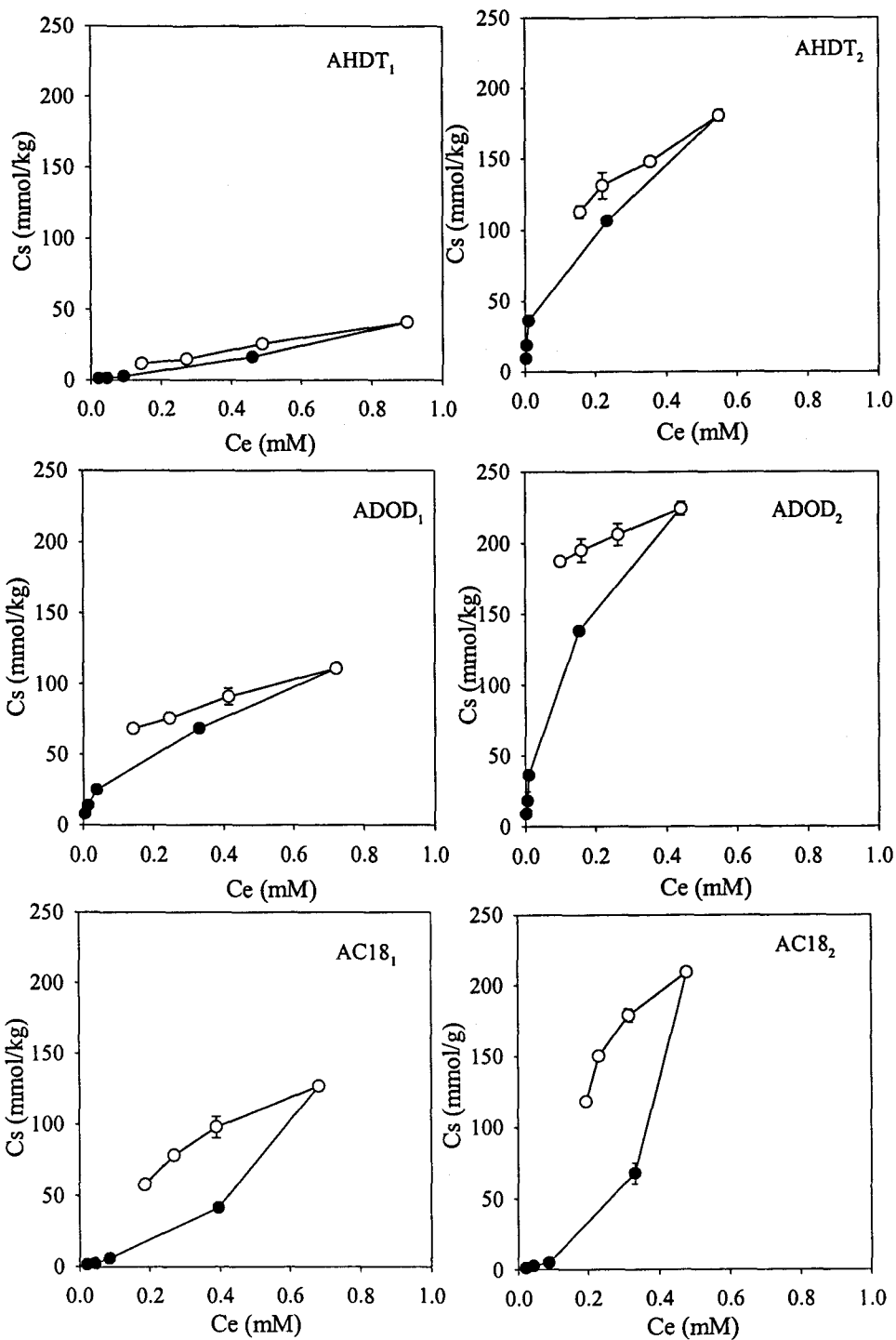


Figura 3.4: Isothermas de adsorción-desorción de picloram en organoarcillas (A)

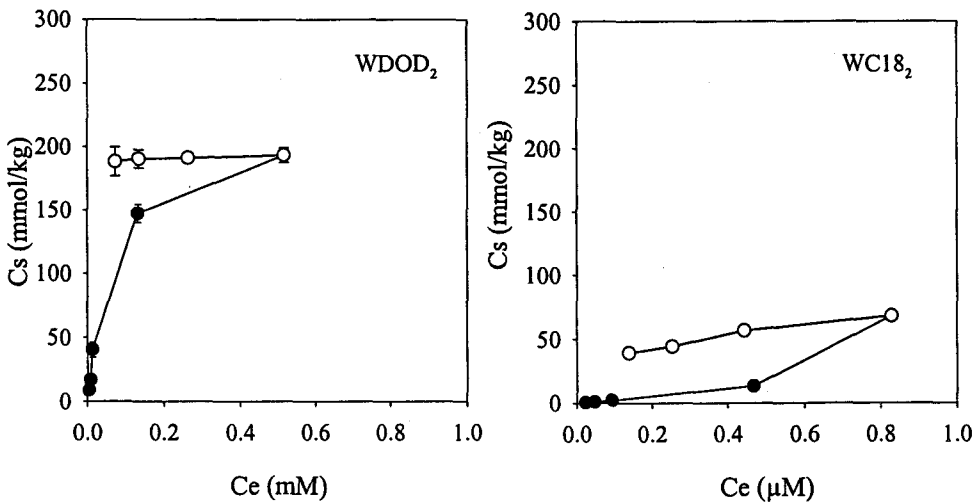


Figura 3.5: Isothermas de adsorción-desorción de picloram en organoarcillas (W)

Los resultados de la desorción ponen de manifiesto distintos grados de reversibilidad que revelan también la contribución de diferentes mecanismos de interacción, con diferentes fuerzas y que como ya se apuntaba por las diferentes formas de las isothermas dependen de la carga laminar, tipo de organocación y grado de saturación.

Estudio por espectroscopía IR y RX

Con el objeto de estimar las capacidades de adsorción máxima de las organoarcillas respecto al picloram, tratamos estas organoarcillas con una disolución 1 mM del compuesto orgánico. En la tabla 3.2 se muestran las máximas cantidades adsorbidas por las organoarcillas, así como el porcentaje de la CCC ocupado por el herbicida en función del grado de saturación del catión orgánico.

Tabla 3.2: Cantidad de picloram adsorbido y porcentaje de la CCC ocupado según el grado de saturación del catión orgánico.

Muestra	Picloram adsorbido ($\mu\text{mol/g}$)	Relación picloram adsorbido/catión organico
AHDT ₁	70	1/10
AHDT ₂	180	2/10
AC18 ₁	140	2/10
AC18 ₂	360	3/10

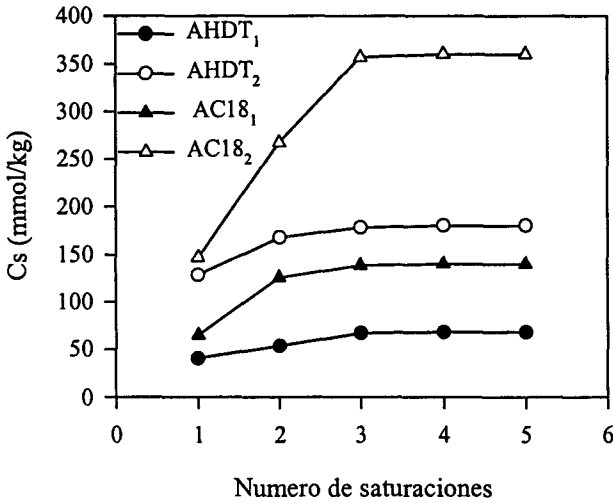


Figura 3.6: Saturaciones sucesivas de picloram en arcillas orgánicas

Podemos observar como las cantidades máximas de picloram adsorbidas siguen el mismo orden que el caso de las isotermas de adsorción (figura 3.3), si bien cabe destacar que mientras en el caso de las organoarcillas con alquilamonio cuaternario HDT, la meseta de saturación de saturación se alcanza rápidamente, en el caso de las organoarcillas que presentan alquilamonio primario C18, se produce un aumento de la adsorción en las primeras saturaciones hasta que se alcanza la adsorción máxima, lo que se hace más evidente en el caso de la AC18₂.

Los diagramas de difracción de RX de las organoarcillas AHDT₂ y AC18₂ que vienen recogidos previamente en las figuras 1.10A y 1.11A fueron comparados con los de complejos picloram-organoarcilla. En el primero de los casos, vemos como cuando saturamos la organoarcilla AHDT₂ con el herbicida, se mantienen los valores de espaciado basal, alrededor de 24 Å, o sea, no se produce expansión interlaminar, lo que no implica que no se produzca adsorción interlaminar, sino que el bajo valor del número de moléculas adsorbidas por catión orgánico, junto con el alto valor del espaciado basal, permite posiblemente la presencia de las moléculas de herbicida sin necesidad de mayor expansión.

En lo que se refiere a los complejos picloram-AC18₂, se comprueba como no aparece claramente definida ninguna difracción, lo que puede sugerir que al entrar el herbicida en la interlámina, se produzca una distribución desordenada y desigual en las interláminas, sin reflejar un espacio definido.

Las figuras 3.8, 3.9 y 3.10, muestran los espectros de IR del picloram puro y de los complejos picloram-organoarcilla, AHDT₂ y AC18₂, respectivamente. La asignación de bandas se realizó de acuerdo con Bellamy y se resumen en la tabla 3.3 aquellas fundamentales que aparecen en los complejos.

Con respecto al herbicida picloram, las bandas correspondientes a los grupos funcionales que puedan reaccionar con las organoarcillas aparecen a 3476 y 3374 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo NH₂ (ν_{NH2}), las de deformación δ_{NH2} a 1600 cm⁻¹ y las que corresponden al grupo ácido carboxílico cuya frecuencia aparece a 1710 cm⁻¹. Otro conjunto de bandas múltiples que aparecen en el espectro se corresponden a los grupos CH aromático junto con las de la respiración del anillo, tensiones C-Cl, etc.

El espectro del complejo de saturación picloram-AHDT₂ debido a la baja cantidad adsorbida solamente presenta las bandas más intensas del picloram. Se observan algunas modificaciones que se corresponden con la región de ν_{OH} a 3426 y δ_{OH} a 1639 de la organoarcilla que disminuyen enormemente en presencia de picloram, ya que el ambiente hidrofóbico creado por el alquilamonio induce el desplazamiento del agua por el compuesto orgánico, por el que es más afín.

Tabla 3.3: Frecuencias de adsorción de IR de organoarcillas, picloram puro y complejos dicamba-organoarcilla.

Vibración grupo	AHDT ₂	AC18 ₂	Picloram	Complejo AHDT ₂	Complejo AC18 ₂
ν_{OH-H_2O}	3426	3436			
ν_{NH} libre		3437	3476	3447	Ausente
enlazado		3247 3180	3374	3374 (pic)	3454(pic+OA) 3381(pic+OA) 3251 (OA) 3180 (OA)
ν_{CH-CH_2}	2919 2842	2919 2842			
δ_{OH-H_2O}	1640	1630		1625	Ausente
$\nu_{C=O}$			1710		1612
δ_{N-H}		1600	1600	1625	
respiración del anillo			1538 1456 1434		1530(pic)
δ_{C-H}	1470	1470			
ν_{C-O} carboxílico + δ_{O-H} carboxílico			1379 1238		
ν_{C-N}	1362	1388	1306		1355

Con respecto al picloram la pequeña cantidad adsorbida no permite reconocer en el espectro del complejo sus bandas características a no ser las intensas bandas de ν_{NH} alrededor de 3378 del grupo arilamino primario del picloram que parecen haber bajado ligeramente de frecuencia, quizás como consecuencia de su implicación en puentes de hidrógeno débiles con los oxígenos basales de las láminas de arcillas. El aumento de la intensidad de la banda a 1625 cm^{-1} pudiera responder a que engloba la δ_{NH} de estos grupo NH_2 , que subirá de 1600 cm^{-1} en el picloram original, por su implicación en estos puentes de hidrógeno débiles y además el δ_{OH} de las restantes moléculas de agua, por lo que la adsorción de picloram en AHDT₂ parece transcurrir por sustitución de las moléculas de agua,

favorecida por el entorno hidrófobo que implica interacciones hidrófobas junto con puentes de H débiles de oxígenos basales y el grupo amino del picloram. Todo esto concuerda con lo visto anteriormente en las isotermas de adsorción-desorción que indicaban bajo nivel de adsorción y reversibilidad.

Los espectro de IR de la organoarcilla AC18₂ tratada con picloram (figura (3.10) mostraron las bandas correspondientes con las del herbicida (fig 3.8) y la organoarcilla (fig 1.14). Del picloram podemos destacar las bandas correspondientes a la tensión ν_{N-H} simétrica y antisimétrica a 3381 y 3454. En la interacción picloram organoarcilla vemos que las bandas correspondientes al AC18₂ del NH libre que en la organoarcilla aparecían a 3436 desaparecen, mientras que la banda correspondiente al NH enlazado se desplaza levemente hasta una frecuencia de 3251, sugiriendo que parte de los NH libres pasan a formar puentes de hidrógeno (Hermosín y Cornejo, 1993). También es notable la desaparición de la banda correspondiente al δ_{OH-H_2O} , debido al desplazamiento del agua por la entrada del herbicida. Asimismo, vemos como la banda correspondiente al carboxílico sin disociar $\nu_{C=O}$, que antes aparecía a 1710 prácticamente desaparece puesto que la mayor parte del picloram enlaza con los grupos NH libres de la OA formando puentes de hidrógeno con el grupo carboxílico produciéndose una debilitación del enlace C=O que ahora vibra a frecuencia más baja de 1612 cm⁻¹ Esta banda también podría englobar las deformaciones de NH del grupo amino del picloram junto con las del alquilamonio.

Por tanto en este caso la molécula de picloram se adsorbe pues asociada a los alquilamonios desplazando también a las moléculas de agua por cierta interacción hidrófoba anillo-cadena alquílica pero en este caso la contribución polar del puente de hidrógeno del grupo C=O del herbicida con el NH del alquilamonio intensifica la interacción, por tanto justifica la mayor adsorción e irreversibilidad medida en esta AC18₂ con respecto a AHDT₂.

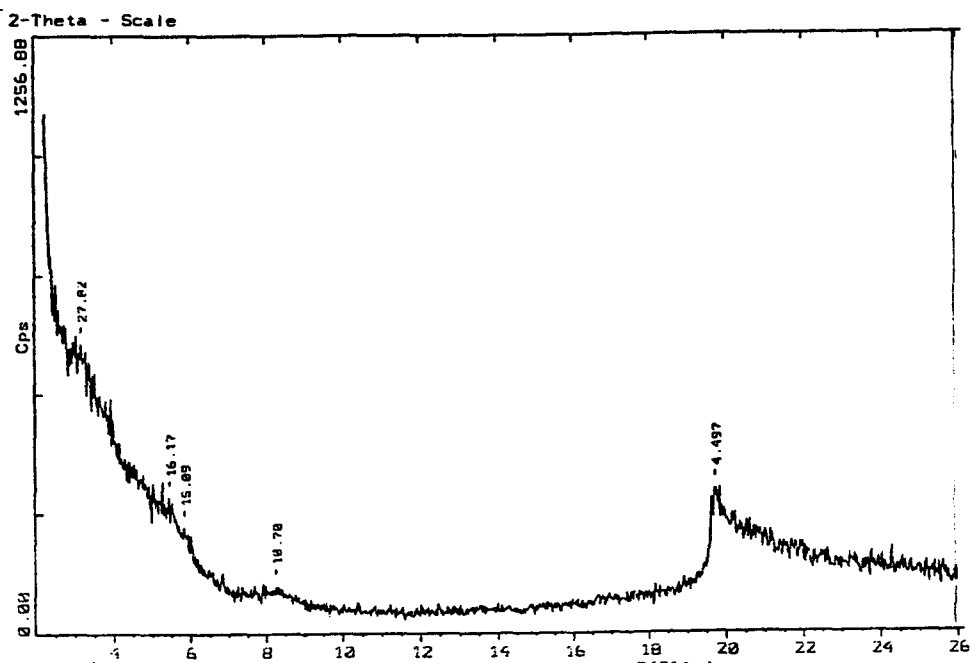
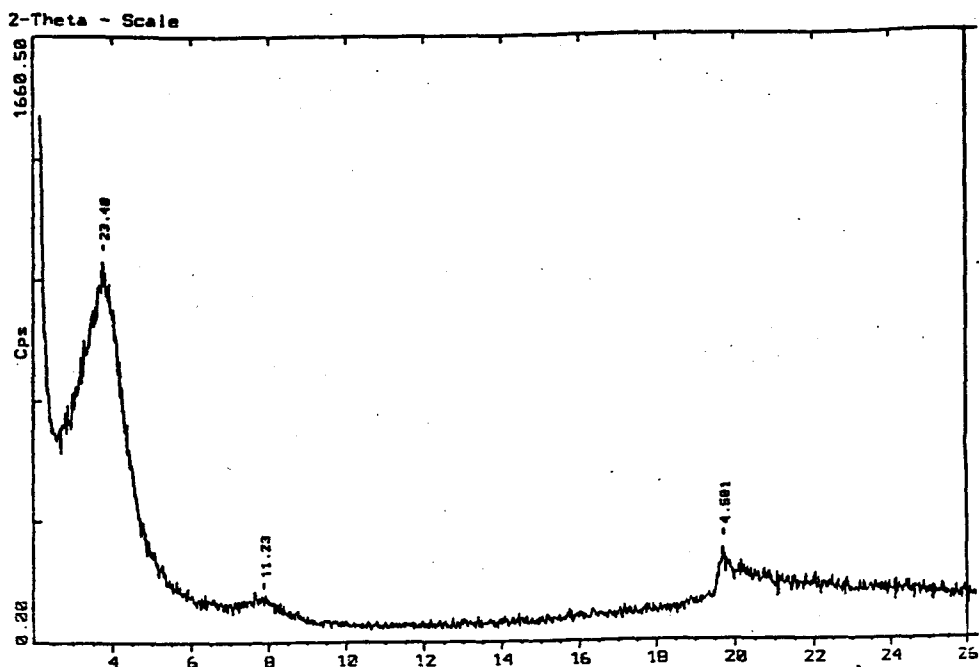


Figura 3.7. Difracción basal de los complejos picloram AHDT₂ (A) y picloram AC18₂ (B).

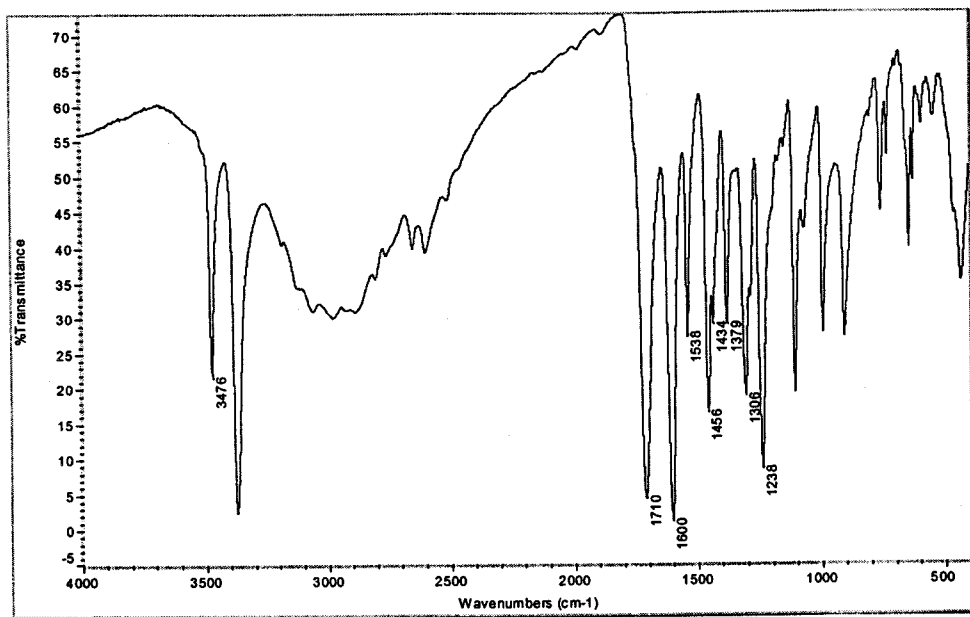


Figura 3.8: Estudio por espectroscopía IR del herbicida picloram.

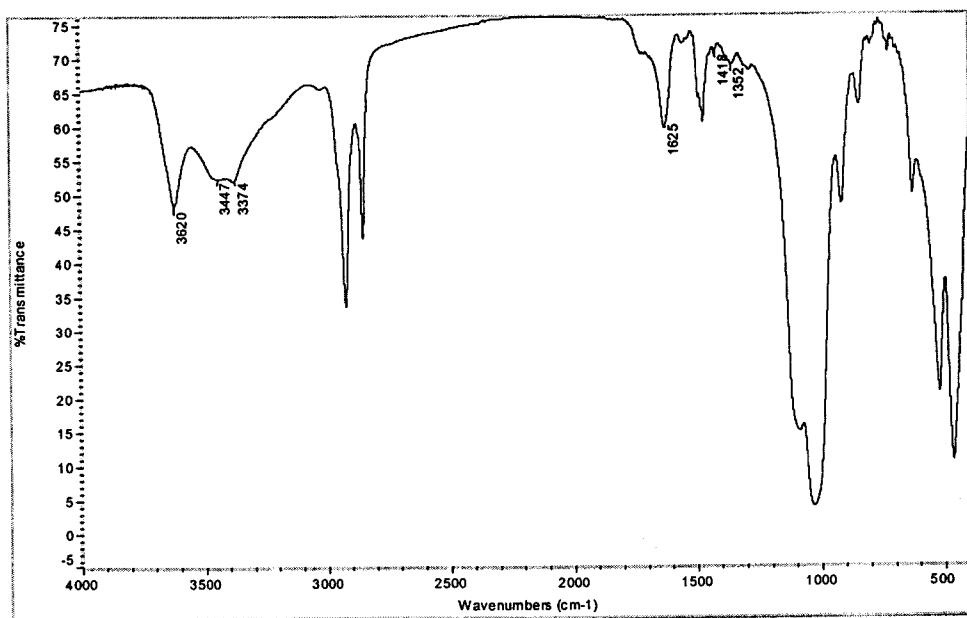


Figura 3.9: Estudio por espectroscopía IR del complejo picloram-AHDT₂

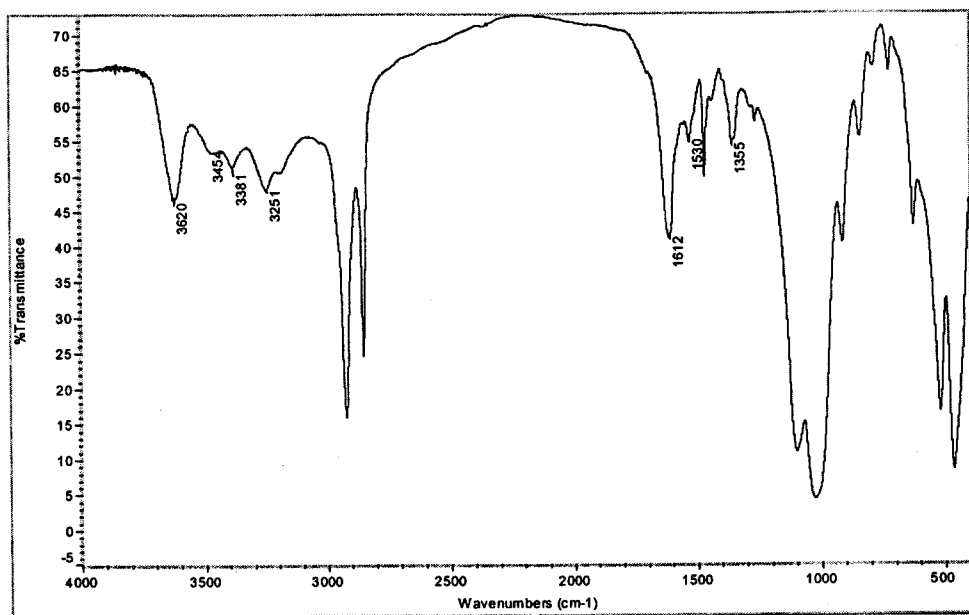


Figura 3.10: Estudio por espectroscopia Ir del complejo picloram-AC18₂.

4. HEXAZINONA

Estudios de movilidad y persistencia de hexazinona en distintos suelos realizados por Díaz (1999), ponen de manifiesto la corta persistencia del herbicida hexazinona en los horizontes de cultivo de los distintos suelos estudiados. Esta persistencia moderada se debe principalmente a la baja adsorción a los suelos (Rhodes et al, 1970; Rhodes, 1980; Bouchard et al., 1985, Bouchard y Lavy, 1985). La elevada movilidad del herbicida hexazinona se debe principalmente a su elevada polaridad y solubilidad en agua (33 g/L) que hacen que sea poco retenido por las mayoría de los suelos, y en especial, por los suelos con bajo contenido en arcilla y materia orgánica cuya capacidad de retención es de por si muy baja (Bouchard et al., 1985, Allender, 1991).

Esta poca persistencia se ve aumentada por distintos factores: a) la gran solubilidad en agua de este herbicida, que hace que se mueva mucho en el suelo y se lave rápidamente de los perfiles superiores pudiendo pasar a las aguas subterráneas con el consiguiente peligro de contaminación de los acuíferos (Felding, 1992) y b) la rápida degradación, principalmente de origen microbiano, que sufre hexazinona en condiciones naturales en los primeros horizontes del suelo (20-25 cm) que provoca su eliminación del suelo normalmente antes de seis meses, pero esta descontaminación natural no es operante por debajo de 50 cm (Rhodes, et al. 1980, Feng, 1987).

Estas características de alta movilidad, junto a la baja volatilidad y baja adsorción hacen que el uso de este herbicida conlleve riesgos de contaminación siendo recomendable se aplicación el la época de primavera y en suelos poco arenosos, para evitar, en lo posible, daños al medio ambiente y una mayor rentabilidad en su uso (Zandvoort, 1987).

Adsorción de hexazinona en arcillas orgánicas e inorgánicas

1. Adsorción de hexazinona a las arcillas inorgánicas

Las isothermas de adsorción de la hexazinona en arcillas inorgánicas derivadas de la esmectita de baja carga laminar H saturada con diferentes cationes inorgánicos (Fe^{3+} , K^+ y Na^+) vienen recogidas en la figura 4.1. Como podemos observar las isothermas de adsorción a las diferentes arcillas tienen la forma tipo L, según la clasificación de Giles y col. (1960), que indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. En consecuencia, las isothermas alcanzan un máximo en el que la adsorción aumenta muy poco al aumentar la concentración.

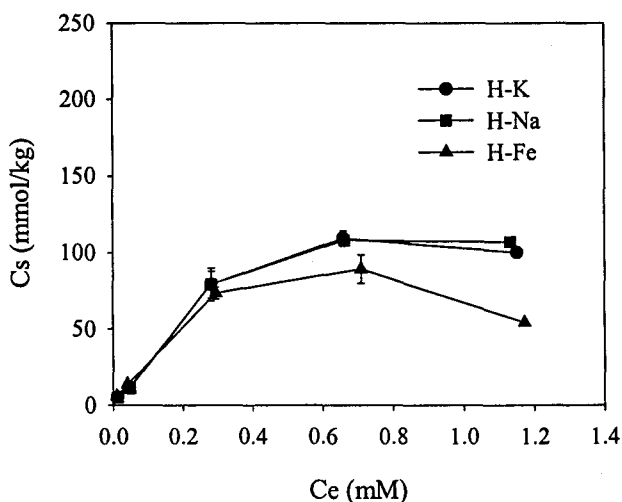


Figura 4.1: Isothermas de adsorción de hexazinona en arcillas inorgánicas de baja carga laminar (H)

La Figura 4.2 recoge las isothermas de adsorción de hexazinona en arcillas inorgánicas sintetizadas a partir de la esmectita con menor laminar media W, saturada con los cationes inorgánicos Fe^{3+} , K^+ , Na^+ y Mg^{2+} que al igual que sucedía en las arcillas de carga laminar baja son de tipo L. Se observa claramente como la montmorillonita saturada en Fe (W-Fe) tiene un poder

adsorbente mucho mayor que las muestras de montmorillonita saturadas con K^+ , Na^+ y Mg^{2+} (unas 10 veces superior), lo que puede deberse a que la adsorción de hexazinona en la interlámina de montmorillonita aumente con el poder polarizante del catión interlaminar y obteniéndose una adsorción muy elevada en la montmorillonita saturada en Fe^{3+} . Resultados similares los obtienen Celis y col. (1996) para la metamitrona, que es un herbicida de la clase de las triazinonas similar a la hexazinona.

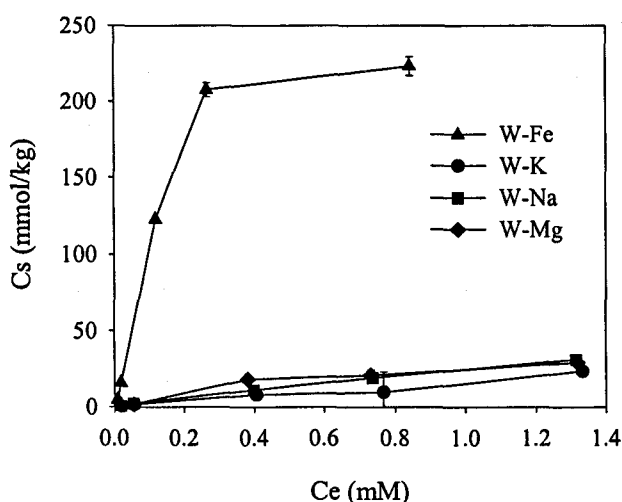
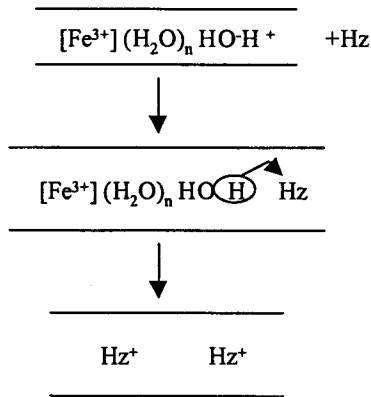


Figura 4.2: Isotermas de adsorción de hexazinona en arcillas inorgánicas de carga laminar media (W)

Al igual que Celis y col. (1996) atribuyeron la alta adsorción de metamitrona a la montmorillonita W- Fe al bajo pH encontrado, en la suspensión de W-Fe las moléculas de hexazinona se adsorberían en sustitución de las moléculas de agua asociada a los cationes, pero la acidez de esta las protonaría y pasarían a ocupar posiciones de cambio más externas. El alto poder polarizante del catión Fe^{3+} es el que provoca la disociación de las moléculas de agua interlaminar de la arcilla y la consiguiente liberación de H^+ (Cox y col., 1995). Esta adsorción podría pues representarse por dos etapas:



El hecho de que la montmorillonita de Arizona saturada en los diferentes cationes no adsorba hexazinona puede explicarse si tenemos en cuenta la elevada carga laminar de esta montmorillonita que dificulta en gran medida la separación de las láminas de arcilla necesaria para la entrada de moléculas polares como la hexazinona en la interlámina. Otros autores como Sánchez Camazano (1987), Cox et al. (1997) y Celis et al. (1997) también han observado que la adsorción de plaguicidas a montmorillonita puede disminuir mucho al aumentar la carga laminar del mineral.

Debido a la alta solubilidad de este herbicida en agua se ha prolongado la isoterma de adsorción de al arcilla inorgánica de mayor poder adsorbente hasta niveles de concentración más altos alcanzando la concentración de 8mM (fig 4.3). Vemos como se produce un gran aumento de la adsorción a mayor concentración, conservándose la forma tipo L de la isoterma, que alcanza valores que superan la CCC de la arcilla y que por tanto parece implicar formas moleculares y formas protonadas.

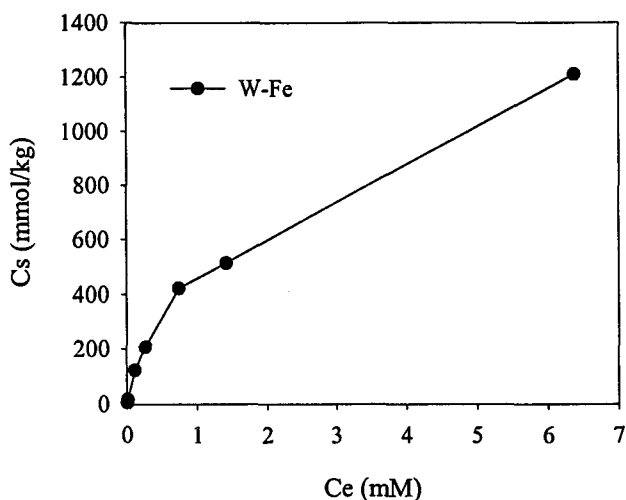


Figura 4.3: Isotermas de adsorción de hexazinona en la arcilla inorgánica W-Fe a altas concentraciones.

Los datos correspondientes a todas las isotermas mostradas en las figuras 4.1 y 4.2 se ajustaron a la ecuación de Freundlich y los resultados obtenidos fueron recogidos en la tabla 1.

Tabla 4.1: Constantes de Freundlich K_f y nf

Muestra	K_f	nf
H-K	129±1.3	0.73±0.09
H-Na	135±1.2	0.76±0.09
H-Fe	135±1.3	0.76±0.09
W-K	16±1.1	0.08±0.06
W-Na	24±1.0	0.79±0.01
W-Fe	468±1.5	0.88±0.15
W-Mg	28±1.2	0.85±0.09

Las capacidades relativas de adsorción medidas por K_f reflejan lo discutido anteriormente de forma que sus valores máximos corresponden a la arcilla W-Fe. Los valores de $nf < 1$ indican el tipo L de las isotermas confirmando en gran medida la forma lo dicho anteriormente.

La rama de desorción de hexazinona en la arcilla inorgánica W-Fe, se representa junto a la de adsorción en la figura 4.3.

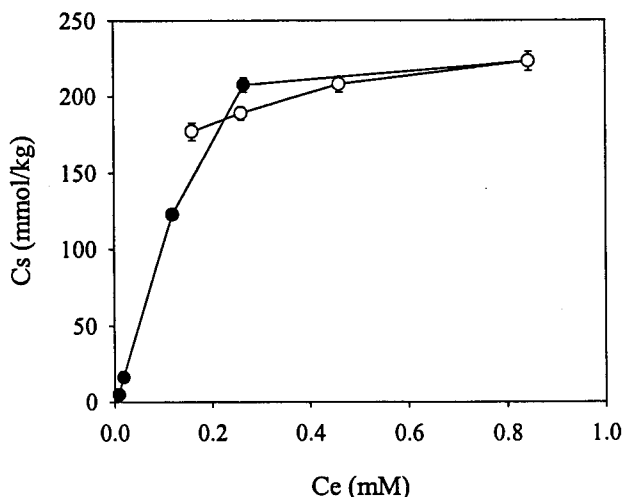


Figura 4.4: Isoterma de adsorción-desorción de hexazinona en la arcilla inorgánica W-Fe

En esta figura podemos observar como la adsorción de hexazinona en esta arcilla es completamente reversible. El tipo de interacción producido en la adsorción explicado anteriormente, en tres etapas, más la existencia de especies protonadas y moleculares, junto con la elevada solubilidad de este herbicida en agua, hacen que la adsorción de hexazinona en arcilla inorgánicas sea completamente reversible.

Al contrario de lo que veíamos previamente en los herbicidas utilizados, bentazona, dicamba y picloram (herbicidas de tipo ácido), que no se adsorbían en las organoarcillas inorgánicas, en el caso de el herbicida básico hexazinona se producirá el efecto contrario. Mientras que en los herbicidas ácidos a valores de pH por encima del pKa, se encuentran ionizados (cargados negativamente), por lo que dado que la arcilla está cargada negativamente se produce repulsión impidiendo la adsorción de este tipo de herbicidas, mientras que a pHs por debajo del pKa estaría en forma neutra, favoreciéndose la adsorción. Por otro

lado el herbicida básico hexazinona, a valores de pH por encima del pKa (de la forma protonada), está en forma neutra, favoreciéndose su adsorción y a valores de pH inferiores al pKa, se encontraría en la forma protonada, facilitándose, aun más la adsorción a la superficie cargada negativamente de las arcillas. Pero normalmente es difícil encontrar en suelos valores tan bajos de pH.

2. Adsorción de hexazinona a las arcillas orgánicas

La figura 4.4 muestra las isothermas de adsorción de hexazinona en las organoarcillas H, que se correspondería a la esmectita de menor carga laminar.

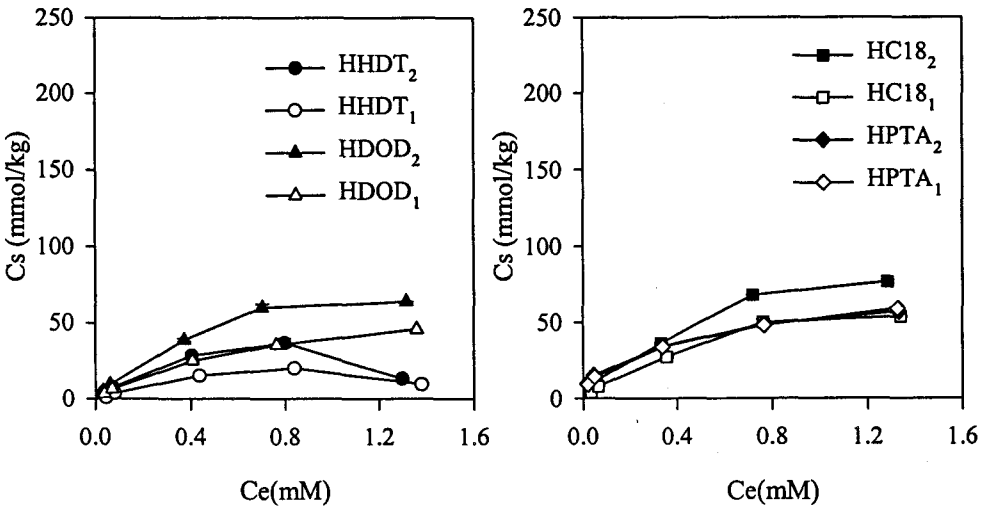


Figura 4.5: Isothermas de adsorción de hexazinona en arcillas orgánicas derivadas de la esmectita de baja carga laminar (H)

Las isothermas de adsorción en este caso perteneceran al tipo L según la clasificación de Giles (1960) que en todos los casos presentan niveles de adsorción bastante bajos que se hacen más patentes en el caso de las isothermas correspondientes a las organoarcillas saturadas con el catión orgánico HDT, lo que hace que la definición de las isothermas no sea tan clara como en el resto de los casos.

La figura 4.6 recoge las isothermas de adsorción de hexazinona a diferentes organoarcillas preparadas a partir de la montmorillonita W. Al igual que sucedía en la de baja carga lamiar la forma de las isothermas es del tipo L y nos niveles de adsorción no son muy elevados. De todas ellas las que presentaron una mayor capacidad de adsorción de hexazinona fueron aquellas saturadas con el catión orgánico FTMA, lo puede ser debido al pequeño tamaño del catión orgánico (feniltrimetilamonio) que tras adsorberse a la arcilla deja numerosos espacios para que las moléculas de herbicida puedan adsorberse.

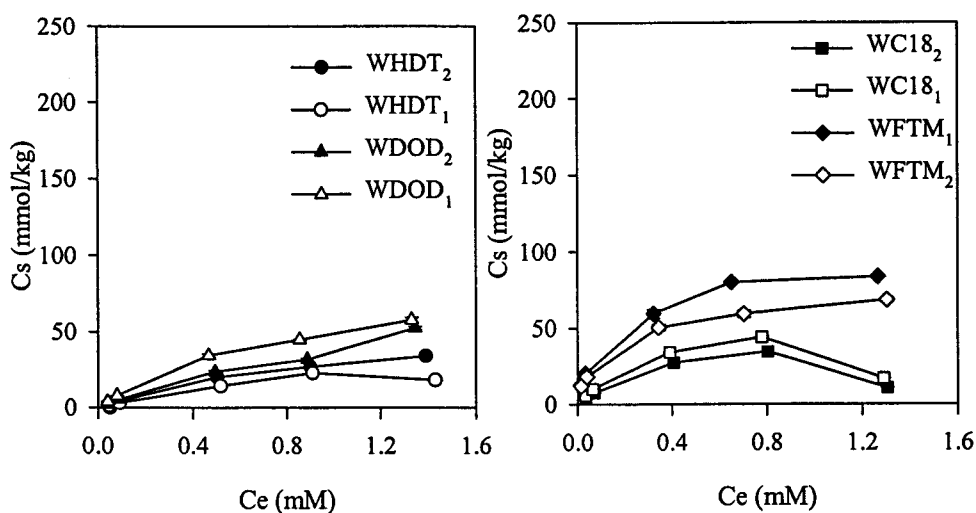


Figura 4.6: Isothermas de adsorción de hexazinona en arcillas orgánicas derivadas de la esmectita de carga lamianr media (W)

La Figura 4.7 muestra las isothermas de adsorción para las organoarcillas preparadas a partir de la montmorillonita A.

En estas que podemos diferenciar dos tipo de isothermas según la clasificación de Giles (1960) del tipo L (ADOD₂, AFTM₁ y AFTM₂) y del tipo S (AHDT₁, AHDT₂, ADOD₁, AC18₁ y AC18₂), en estas últimas se ve como se produce un aumento de la adsorción considerable a altas concentraciones de herbicida.

La organoarcilla que presenta mayor poder adsorbente fue AHDT₂. Algunos autores han atribuido la alta capacidad de adsorción de esta organoarcilla a su gran hidrofobicidad y al espacio que dejan entre sí los voluminosos grupos metilo que rodean al átomo de N de cadenas orgánicas adyacentes (Boyd y col., 1988; Lee y col., 1989). En este caso, la alta solubilidad en agua de la

hexazinona sugiere que no toda la adsorción sea de tipo hidrófobo. Como vemos en la figura 4.8, debido a la elevada solubilidad de este herbicida, se han ampliado las isotermas hasta concentraciones de 8 mM mostrando ser tipo L y tendiendo a alcanzar un plateau de saturación, a partir del cual la organoarcilla no adsorbería más cantidad de hexazinona.

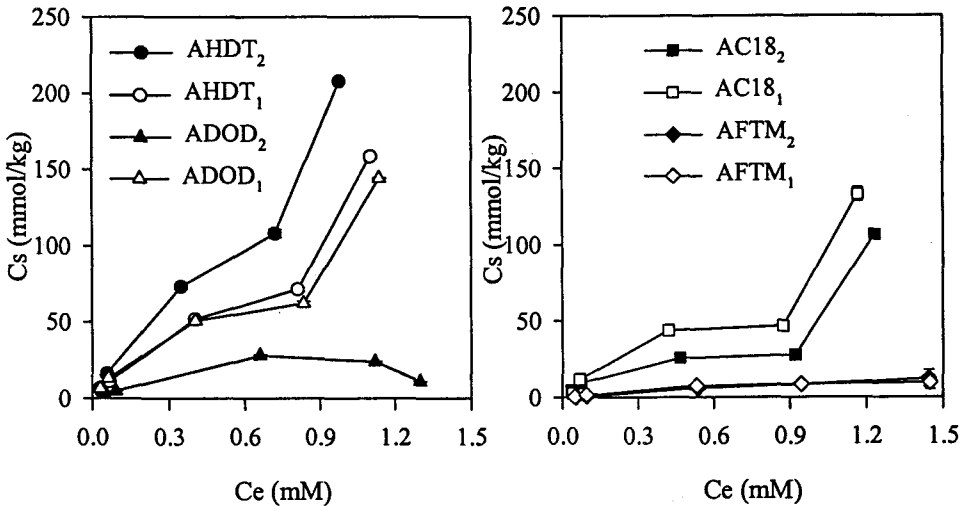


Figura 4.7: Isotermas de adsorción de hexazinona en arcillas orgánicas derivadas de la esmectita de alta carga laminar (A)

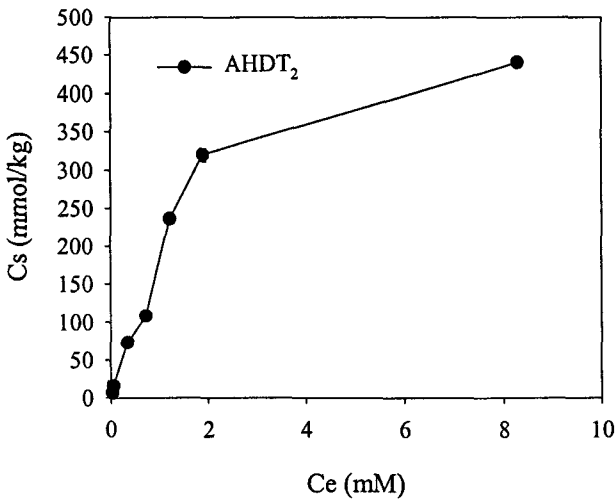


Figura 4.8: Isoterma de adsorción de hexazinona en la arcilla orgánica AHDT₂ a altas concentraciones.

A pesar del gran volumen del grupo DOD, vemos que la adsorción de la organoarcilla ADOD₂ con alto grado de saturación del catión orgánico es muy baja, esto puede ser debido a que el gran tamaño de este catión orgánico, no deje espacio suficiente para que entren los grupos tan voluminosos que rodean al N como para que se sitúe la hexazinona, lo que está favorecido aun más por el alto grado de saturación en catión orgánico.

Sin embargo, al contrario que sucediera en las organoarcillas WFTM, la adsorción en el caso de las AFTM es prácticamente inapreciable debido a que la alta carga de la esmectita A no permite la accesibilidad al espacio interlaminar del herbicida.

La figura 4.9 recoge la isoterma de adsorción-desorción de hexazinona en la organoarcilla AHDT₂, mostrando la gran reversibilidad producida en la adsorción de este herbicida debida a la gran afinidad de este herbicida por las moléculas de agua que unida a la debilidad de la interacción, hidrofobicidad, hace que la adsorción sea reversible

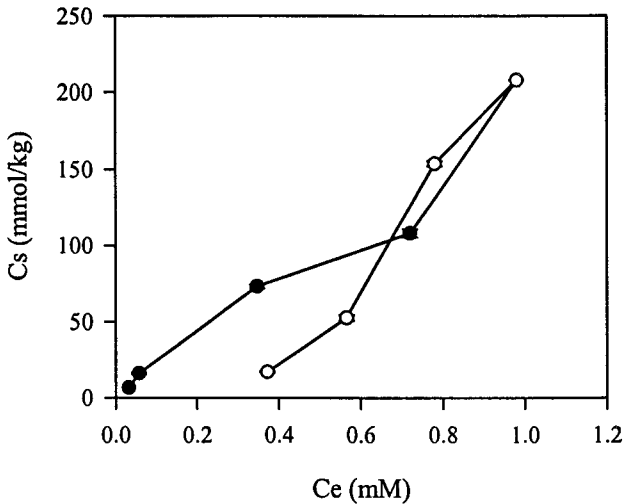


Figura 4.9: Isotermas de adsorción-desorción de hexazinona en la arcilla orgánica AHDT₂

Los datos correspondientes a todas las isothermas mostradas en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se ajustaron a la ecuación de Freundlich y los resultados obtenidos fueron recogidos en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Constantes de Freundlich y coeficiente de distribución *Koc*.

Muestra	<i>Kf</i>	<i>nf</i>	<i>Koc</i>
AHDT ₁	118±1.2	0.96±0.09	787
AHDT ₂	182±1.2	0.92±0.07	810
ADOD ₁	100±1.2	0.75±0.18	376
ADOD ₂	19±1.4	0.59±0.08	50
AC18 ₁	80±1.4	0.95±0.15	465
AC18 ₂	51±1.3	0.71±0.18	196
AFTM ₁	9±1.1	0.98±0.16	132
AFTM ₂	9±1.3	1.12±0.10	132
WHDT ₁	20±1.1	0.86±0.11	204
WHDT ₂	29±1.2	0.76±0.06	197
WDOD ₁	52±1.1	0.78±0.05	243
WDOD ₂	39±1.1	0.88±0.05	125
WHC18 ₁	31±1.5	0.43±0.19	314
WHC18 ₂	22±1.5	0.40±0.22	146
WFTM ₁	87±1.1	0.44±0.03	1930
WFTM ₂	68±1.1	0.42±0.03	1000
HHDT ₁	16±1.5	0.77±0.25	186
HHDT ₂	25±1.5	0.46±0.20	190
HDOD ₁	42±1.1	0.75±0.05	315
HDOD ₂	66±1.1	0.71±0.06	330
HC18 ₁	53±1.1	0.73±0.05	530
HC18 ₂	74±1.1	0.67±0.04	587
WFTM ₁	53±1.0	0.45±0.01	746
WFTM ₂	52±1.2	0.41±0.01	584

Las capacidades relativas de adsorción medidas por *Kf* reflejan lo discutido anteriormente de forma que sus valores máximos corresponden a la organoarcilla AHDT₂. Los valores de esta tabla, tanto de *Koc* como de *Kf*, corroboran lo observado en las isothermas de adsorción, indicando que en caso de las isothermas de alta carga laminar la adsorción es debida principalmente a las interacciones hidrofóbicas, lo que se refleja en los valores de *Kf* y *Koc* elevados de la isoterma AHDT₂, saturada con un alquilamonio cuaternario. Mientras que en el caso de las isothermas de media y baja carga laminar, los principales mecanismos que intervendrían serían las interacciones polares, ya

que vemos, que las organoarcillas que presentan mayores valores de K_f y K_{oc} en ambos casos son las que están saturadas con un alquilamonio de pequeño tamaño, FTM, que deja espacios polares libres, permitiendo la entrada de la molécula de hexazinona.

Podemos concluir por tanto que el poder adsorbente de las organoarcillas utilizadas para el herbicida hexazinona depende tanto de la naturaleza de la montmorillonita (H, W y A) como de las características del catión orgánico presente que determinan la distribución y disposición del mismo en la interlámina. En nuestro caso la muestra AHDT₂ es la que mayor capacidad de adsorción presenta entre todas las muestras utilizadas.

Estudio por difracción de RX y espectroscopia IR de complejos de hexazinona con arcillas orgánicas e inorgánicas

La figura 4.10 muestra la saturación de la arcilla inorgánica W-Fe y de la organoarcilla AHDT₂ obtenidas tras la realización de tratamientos sucesivos con una disolución concentrada del compuesto orgánico (hexazinona 8 mM).

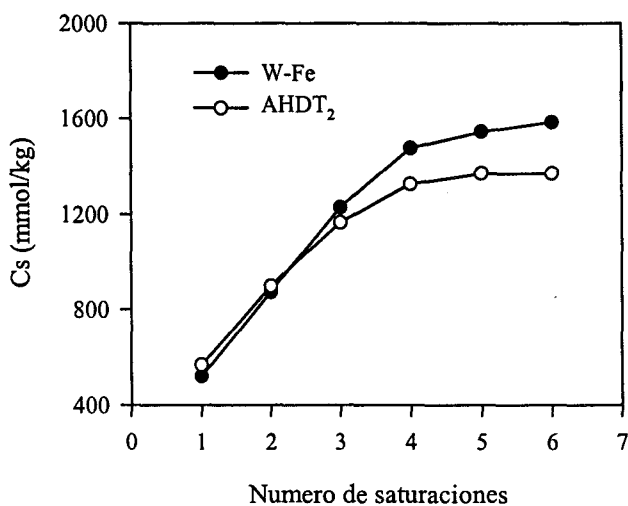


Figura 4.10: Saturaciones sucesivas de hexazinona en arcillas inorgánicas (W-Fe) y orgánicas (AHDT₂)

En esta figura podemos observar, que si bien en un principio, ambas arcillas siguen el mismo proceso, a medida que aumentamos el número de saturaciones vemos como la arcilla inorgánica presenta un ligeramente más alto grado de adsorción, como vimos previamente en las isotermas de adsorción. Los análisis por difracción de RX de los complejos preparados con la arcilla inorgánica (W-Fe) y la organoarcilla (AHDT₂) mostraron una clara diferencia entre los espaciados basales de los complejos arcilla-herbicida y de la arcilla pura. En la figura 4.11 A vemos como el espaciado basal de 13.1 Å hasta 16.6 Å en el complejo W-Fe (fig 4.11 B).

Este aumento se hace más patente cuando tratamos estas muestras a 110 °C, viendo como con la pérdida de agua la muestra de arcilla sola disminuyes su espaciado hasta 11.2 Å (fig 4.12 A), mientras que el complejo se mantiene a 16.0 Å (4.12 B), esto sugiere el desplazamiento casi total del agua de hidratación de las interlámina con la entrada del herbicida hexazinona. Otros autores como Sánchez-Camazano y Sánchez-Martín 1987, Cox et al, 1995, Celis et al, 1997 y Hermosín et al 1992, han indicado la capacidad de los plaguicidas polares como la hexazinona, de acceder a las superficies internas de minerales de la arcilla aumentando el espaciado basal de éstos.

De la misma forma, el espaciado basal de 22.7 Å de la organoarcilla AHDT₂ (fig 4.13 A) aumenta hasta 34.8 en los complejos (fig 4.13 B). Este aumento del espaciado basal de las arcillas tras su interacción con el herbicida sugiere la adsorción de la hexazinona en los espacios interlaminares de las arcillas.

Los elevados valores de espaciados basales de las muestras de organoarcilla comparados con los de las arcillas inorgánicas son debidas a la presencia del catión orgánico de tipo alquilamonio que por su gran tamaño origina una gran separación de las láminas de arcilla. No obstante, a pesar de su gran separación inicial, la adsorción de hexazinona en las organoarcillas provoca un aumento adicional de esta distancia entre las láminas. Los resultados de difracción de RX muestran que una gran parte del herbicida asociado a W-Fe y AHDT₂, se encuentra en el espacio interlaminar de las arcillas, lo que por otra parte es lógico dado el gran tamaño de la hexazinona y las elevadas cantidades adsorbidas.

La figura 4.14, muestra los espectros de IR de la hexazinona pura, cuya asignación de bandas se realizó de acuerdo con los estudios llevados a cabo por Bellamy. Las bandas más características a tener en cuenta aparecerán a 2971, 2936 y 2856 cm^{-1} y corresponden a la tensión simétrica y asimétrica de los grupos metilo ($\nu_{\text{C-H}}$), a 1710 y 1669 apareceran las bandas correspondientes a $\nu_{\text{C=O}}$, a 1588, 1509 y 1425 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a la respiración de anillo, , las bandas de $\delta_{\text{C-N}}$ aparecerán a 1451 cm^{-1} y las correspondientes a $\delta_{\text{C-H}}$ aparecen a 1469 cm^{-1} .

Tabla 4.3: Frecuencias de adsorción de IR de la organoarcilla AHDT₂, la arcilla inorgánica W-Fe, hexazinona y los complejos hexazinona-arcilla.

Vibración grupo	AHDT ₂	W-Fe	Hexazinona	Complejo AHDT ₂	Complejo W-Fe
$\nu_{\text{OH-H}_2\text{O}}$ enlazado	3426	3410		3442	3442
$\nu_{\text{CH-CH}_2}$	2919 2842			2924 2853	
$\nu_{\text{N-H}}$ de protonación en el N cuaternario fuera del anillo					3250
$\nu_{\text{C-H}}$			2971 2936 2856		2934 2858
$\delta_{\text{OH-H}_2\text{O}}$	1640	1640		ausente	ausente
$\nu_{\text{C=O}}$			1710 1669	1719 1659	1723 1651
$\nu_{\text{C-C}}$ respiración del anillo			1588 1509 1425	1582 1518 1513	1580
$\delta_{\text{C-H}}$	1470		1469	1467	

Las figuras 4.17 y 4.18, recogen los espectros de IR de la organoarcilla AHDT₂ y del complejo hexazinona-AHDT₂ respectivamente. En los espectros del complejo cabe destacar como la banda compleja de OH enlazado (del agua y OH ligados a la red) pasará una frecuencia de 3426 a 3442 cm⁻¹. La desaparición de la banda de 1640 cm⁻¹ correspondiente a $\delta_{\text{OH-H}_2\text{O}}$ sugiere el desplazamiento del agua por el herbicida, explicando que la banda de ν_{OH} enlazado, pase a mayores frecuencias (3442 cm⁻¹) probablemente por encontrarse las moléculas de agua restantes en un entorno más hidrófobo y menos polarizadas.

Por otra parte vemos como los grupos carbonilos cetónicos del herbicida cuyas vibraciones $\nu_{\text{C=O}}$ aparecen a 1710 y 1669, se modifican sólo ligeramente a 1719 y 1659 indicando una pequeña alteración del entorno molecular, evidentemente más hidrófobo y menos polarizante por tanto interacción con los OH ácidos de la red.

Además la banda que en el herbicida aparecía a frecuencia de 1710, ahora aumenta apareciendo a 1719, lo que puede implicar la ruptura de enlaces intermoleculares de la molécula de dicamba al ponerla en contacto con la organoarcilla.

Para concluir podemos decir que el principal mecanismo de interacción de esta organoarcilla con el herbicida hexazinona, sería la interacción hidrofílica de forma que la hexazinona desplazaría al agua de hidratación favorecida por el entorno hidrófobo. Esta interacción hidrofílica/hidrofoba favorece una alta adsorción pero es lo suficientemente débil como para que se produzca la desorción, favorecida así mismo por la elevada solubilidad en agua de este herbicida.

Las figuras 4.15 y 4.16, recogen los espectros de IR de la arcilla inorgánica W-Fe y del complejo hexazinona-W-Fe respectivamente. Cabe destacar la aparición de las bandas correspondientes al $\nu_{\text{C-H}}$ del herbicida a las mismas frecuencias que lo hacían en el espectro de hexazinona 2934 y 2858 cm⁻¹. Sin embargo la banda del OH ligado pasará al igual que en el caso anterior a frecuencias más altas, de 3410 a 3442 cm⁻¹, que junto a la desaparición de la banda $\delta_{\text{OH-H}_2\text{O}}$ sugieren el desplazamiento del agua por el herbicida. La interacción de los carbonilos es completamente análoga a la que veíamos en el caso anterior, pero la protonación e interacción de las moléculas protonadas con

la lamina de arcilla hace que las frecuencias varíen algo más. De este modo que se producen puentes de hidrógeno entre los carbonilos y los OH de la red que hacen que estas bandas pasen a frecuencias menores, 1651 y 1579 cm^{-1} . Así mismo se produce un aumento en la banda de $\nu_{\text{C=O}}$ de 1710 a 1723, debida a la ruptura de enlaces intermoleculares de la molécula de hexazinona.

El punto más importante que se observa es la aparición de una nueva banda a 3250 cm^{-1} correspondiente al $\nu_{\text{N-H}}$, generada por la protonación del grupo amínico de la molécula orgánica y la adsorción de hexazinona protonada por un mecanismo del intercambio catiónico, corroborando lo discutido anteriormente en las isotermas de adsorción. Este mecanismo de interacción débil permite la salida del herbicida al ser puesto en contacto con agua, explicando la reversibilidad de el proceso de adsorción.

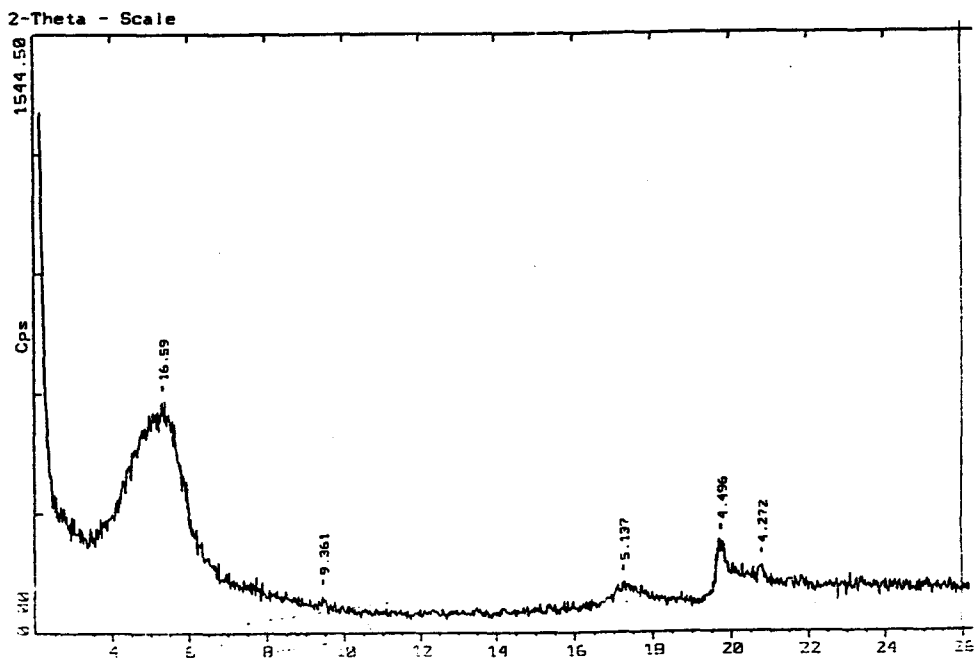
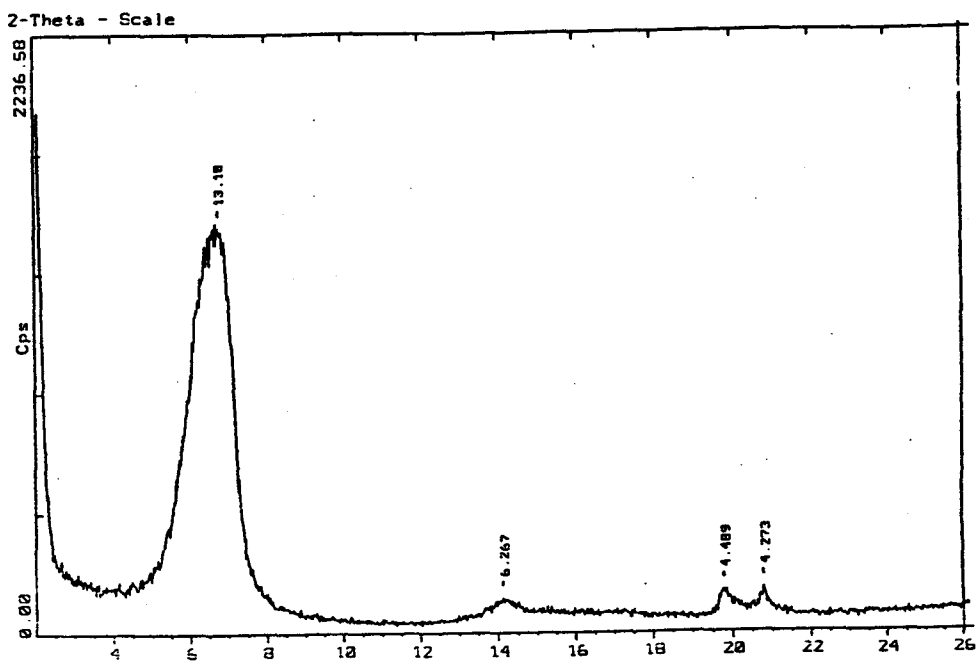


Figura 4.11: Difracción basal de la organoarcilla W-Fe (A) y del complejo hexazinona-W-Fe (B)

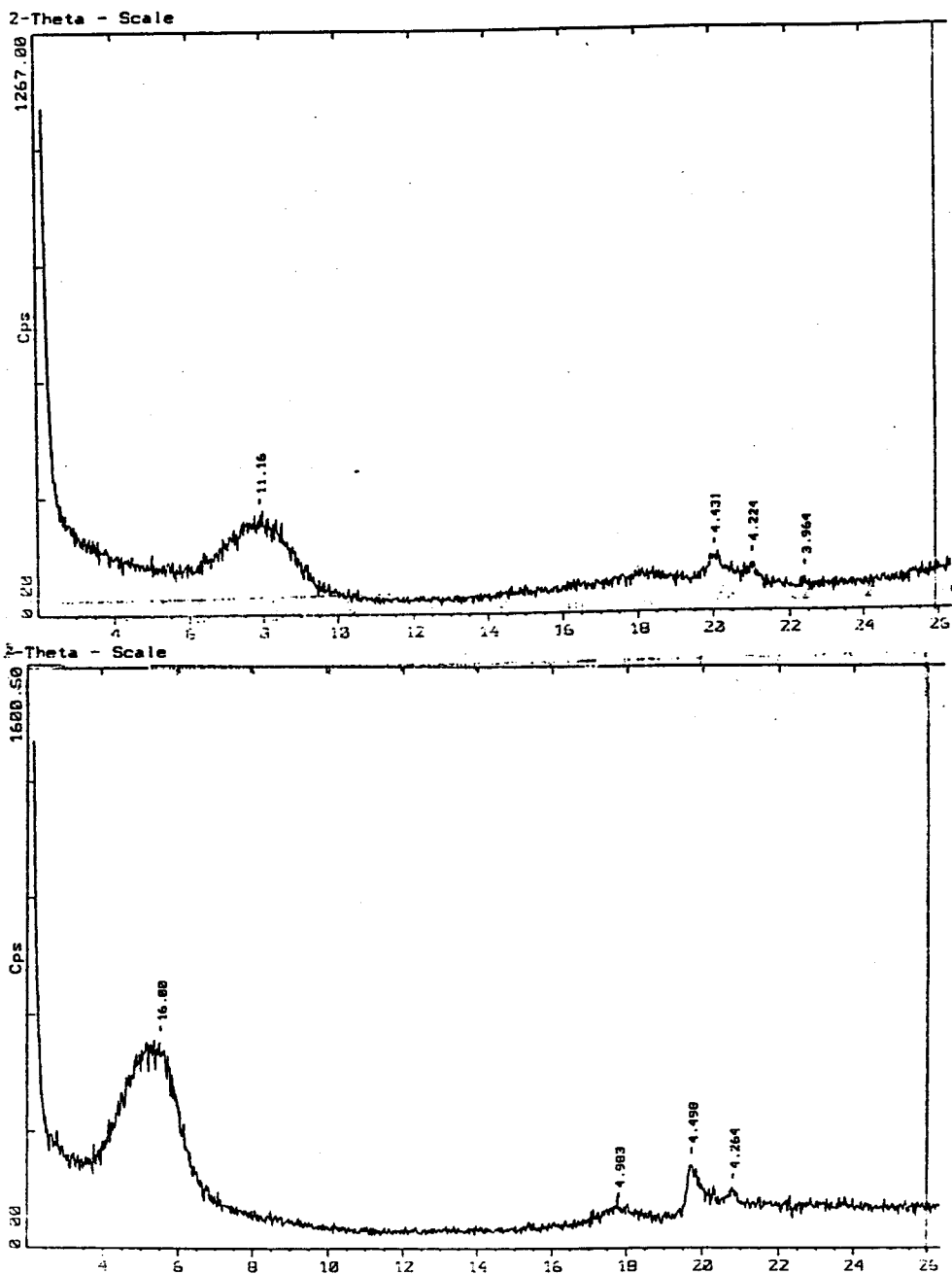


Figura 4.12. Difracción basal de la organoarcilla W-Fe (A) y del complejo hexazinona-W-Fe (B) a 110 °C.

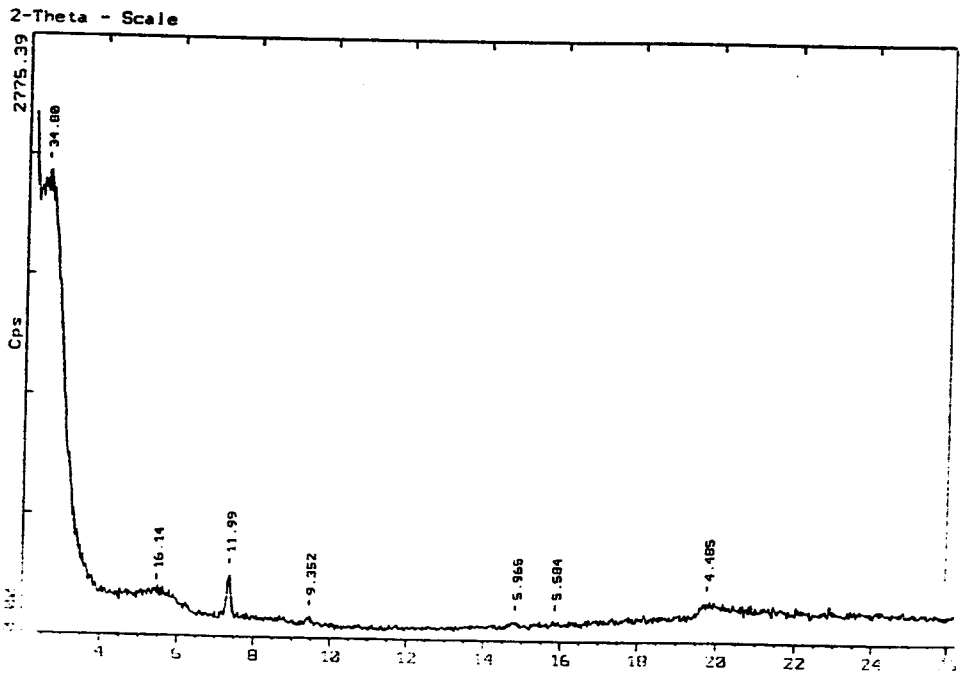
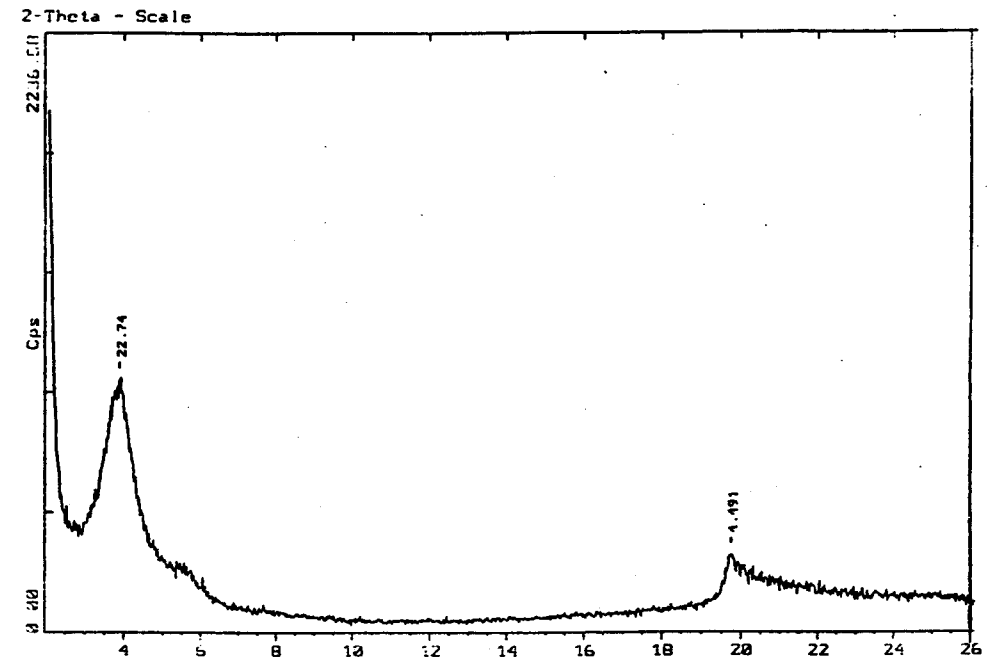


Figura 4.13. Difracción basal de la organoarcilla AHDT₂ (A) y del complejo hexazinona-AHDT₂ (B)

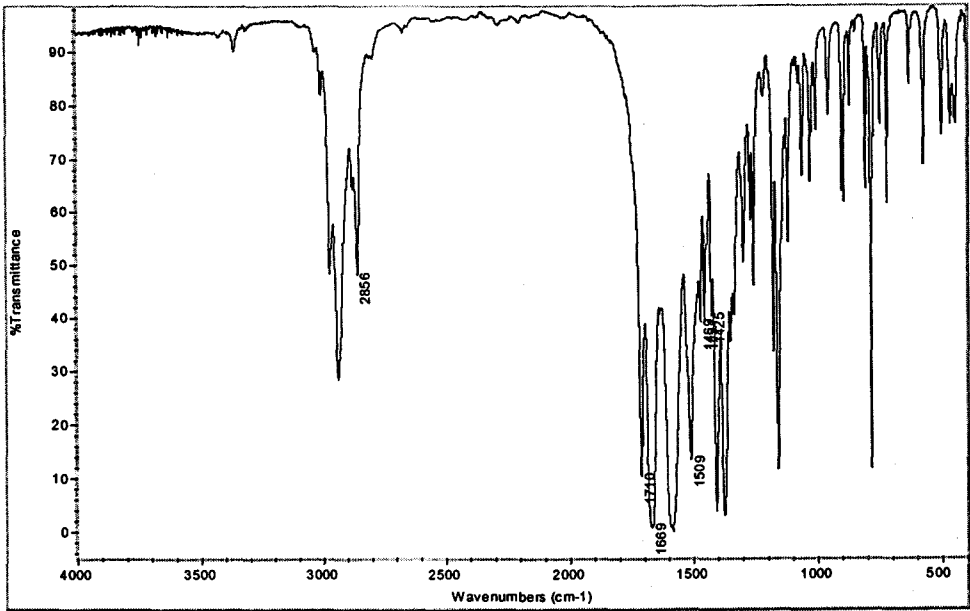


Figura 4.14: Estudio por espectroscopía IR del herbicida hexazinona.

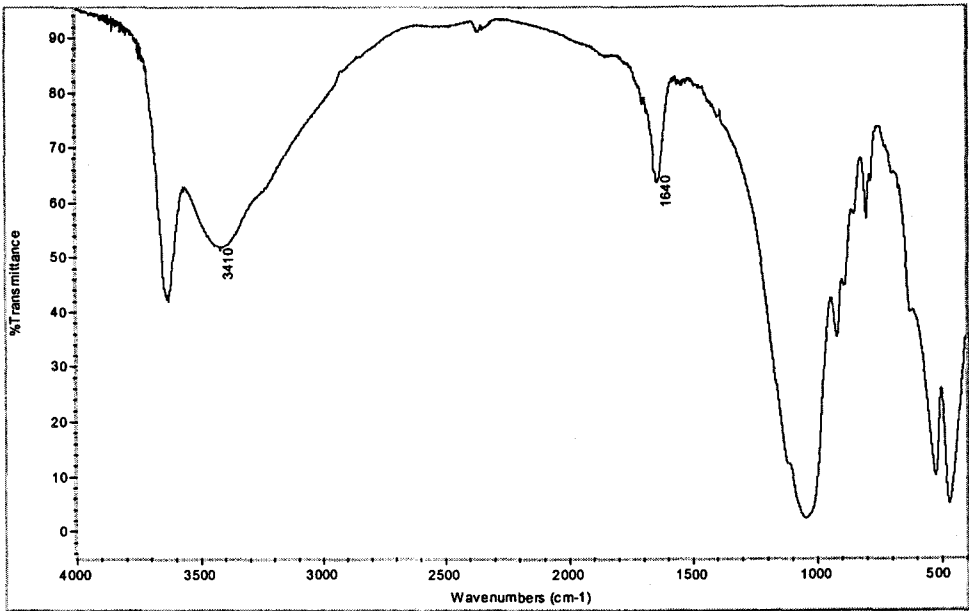


Figura 15.: Estudio por espectroscopía Ir de la arcilla inorgánica W-Fe

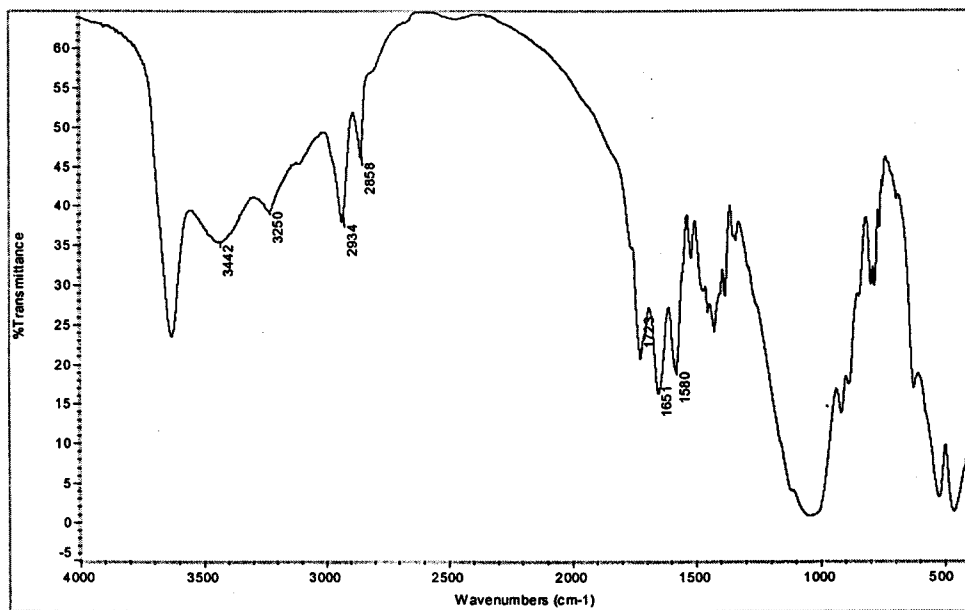


Figura 4.16.: Estudio por espectroscopía Ir del complejo hexazinona-W-Fe

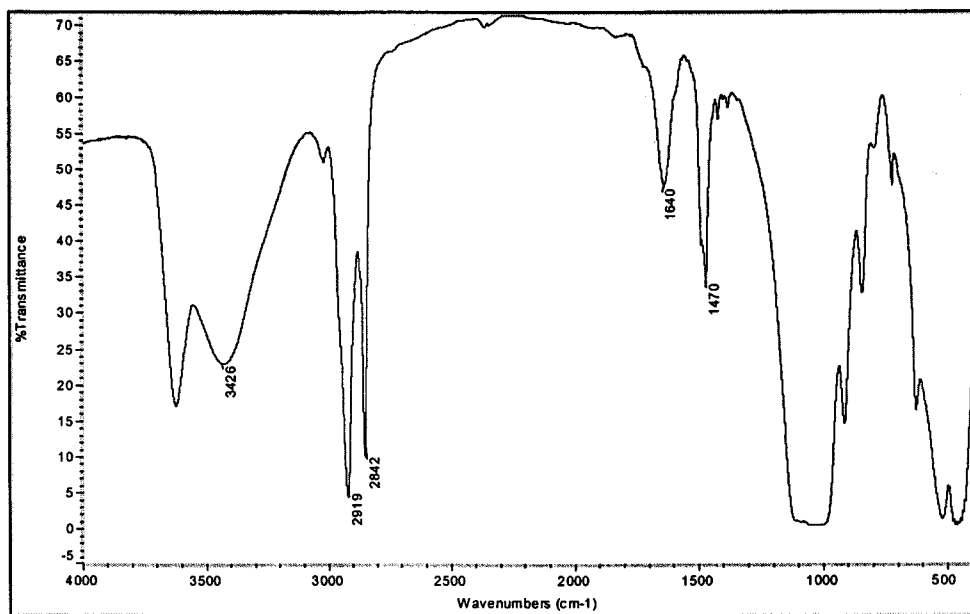


Figura 4.17.: Estudio por espectroscopía IR de la organoarcilla AHDT₂

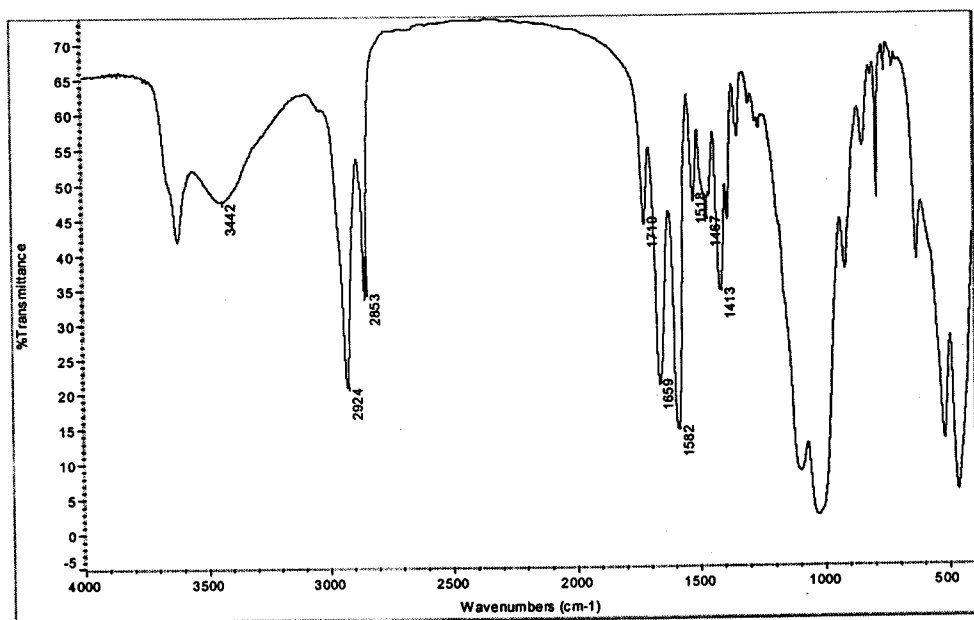


Figura 4.18.: Estudio por espectroscopía Ir del complejo hexazinona-AHDT2

Aplicación de arcillas naturales y orgánicas en formulaciones de liberación controlada

Para la preparación de los complejos adsorbente-herbicida como posible base de formulaciones de liberación lenta se seleccionaron dos arcillas: una inorgánica (W-Fe) y otra orgánica (AHDT₂). Estas arcillas fueron seleccionadas por ser las que presentaron mayor poder adsorbente de las diferentes arcillas empleadas. De cada una de las arcillas (inorgánica y orgánica) se hicieron tres preparaciones: una mezcla física del soporte y el herbicida, un complejo débil y un complejo fuerte. En principio, estos complejos se prepararon así para tener un rango de diferentes grados de asociación entre el soporte y el herbicida.

Las cinéticas de liberación en agua y en suelo se realizaron para conocer la velocidad y la cantidad de herbicida que los complejos preparados pueden liberar tanto en medio acuoso como en suspensión del suelo estudiado.

Cinéticas de liberación en agua y suspensiones suelo-agua.

1. Liberación de hexazinona de complejos hexazinona-arcilla inorgánica

La figura 4.19 muestra la cinética de liberación de hexazinona en agua a partir de la forma comercial y las distintas formulaciones de herbicida preparadas con la organoarcilla W-Fe. Puede observarse que la liberación de hexazinona de la formulación comercial en agua es muy rápida, liberándose el 100% del herbicida desde el primer momento del muestreo. Sin embargo, para las formulaciones preparadas a partir de la arcilla inorgánica, W-Fe la liberación de hexazinona ocurre mucho más lentamente y las cantidades totales de herbicida liberado fueron inferiores al 100%: un 77% para la mezcla física, un 73% para el complejo débil y un 19% para el complejo fuerte.

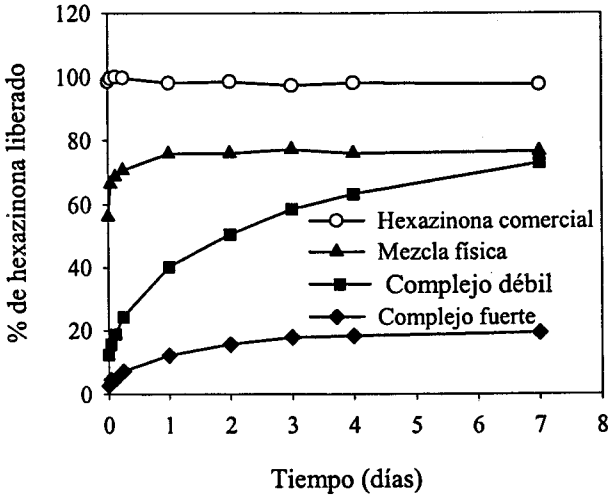


Figura 4.19: Cinéticas de liberación de hexazinona en agua de la formulación comercial y de las formulaciones basadas en la arcilla inorgánica W-Fe.

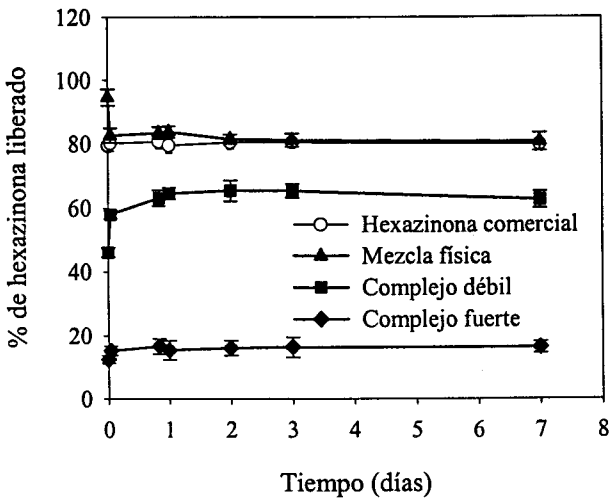


Figura 4.20: Cinéticas de liberación de hexazinona en suspensiones de suelo de la formulación comercial y de las formulaciones basadas en la arcilla inorgánica W-Fe

En suspensión agua:suelo (Figura 4.20), la liberación de hexazinona de la formulación comercial es también muy rápida aunque la cantidad liberada disminuye al 80%, debido a que parte del herbicida queda adsorbido al suelo presente en la suspensión.

La mezcla física se comporta prácticamente igual que la formulación comercial y los complejos débil y fuerte liberan algo menos de herbicida que en agua pura; el complejo débil libera un 65% y el fuerte libera un 17%. Esta diferencia ha de deberse a la adsorción por el suelo de parte del herbicida liberado. Llama la atención que el efecto adsorbente de la W-Fe en la mezcla no se ponga de manifiesto en presencia de suelo, pero será debido a que el mayor contenido en suelo enmascara el efecto del poco peso de W-Fe.

En las cinéticas obtenidas en suspensión agua:suelo también se determinó la cantidad de herbicida que se extraía de la fase sólida con una solución extractante metanol:agua (1:1) Estas cantidades se dan en las tabla 4.4 para los diferentes tiempos de muestreo.

Los datos de las tabla 4.4 ponen de manifiesto una reducción en la cantidad de hexazinona extraída de la fase sólida al aumentar el tiempo de muestreo para todas las formulaciones utilizadas.

Tabla 4.4. Cantidades de hexazinona ($\mu\text{mol/Kg}$) extraídas de la fase sólida en las cinéticas de liberación en suspensión suelo-agua: formulación comercial y complejos de la arcilla inorgánica FeSWy.

Tiempo (días)	Formulación			
	Comercial	Mezcla física	C. Débil	C. Fuerte
1	7.75±0.34 ^a	7.28±0.58	6.30±0.10	1.96±0.30
2	8.33±0.45	5.39±1.01	4.67±0.13	1.27±0.24
3	6.44±0.03	4.80±0.05	3.14±0.03	0.82±0.05
7	4.52±0.01	3.36±0.41	1.33±0.11	0.83±0.17

^a media \pm error estándar.

Aunque, en principio, esta disminución de la cantidad de hexazinona en la fase sólida podría deberse a que el herbicida se ha ido liberando a la disolución, las concentraciones de la disolución aumentaron muy poco durante los últimos días

del experimento. Esto sugiere que las uniones entre herbicida y las partículas sólidas (del suelo o del soporte) podrían reforzarse con el tiempo haciendo más difícil la extracción del herbicida.

1. Liberación de hexazinona de complejos hexazinona-arcilla orgánica

Las cinéticas de liberación para las formulaciones de organoarcilla, AHDT₂ (Fig. 4.21 y 4.22), presentaron características similares a las obtenidas para las formulaciones de la arcilla inorgánica W-Fe

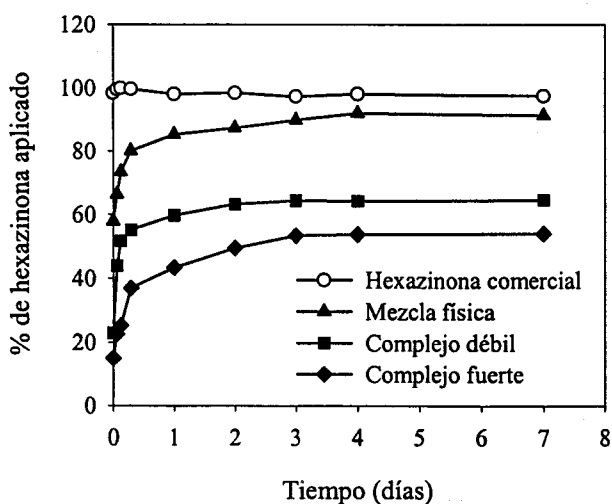


Figura 4.21: Cinéticas de liberación de hexazinona en agua de la formulación comercial y de las formulaciones basadas en la organoarcilla AHDT₂

En agua (fig 4.21), frente a una rápida liberación del 100% del herbicida de la formulación comercial, la liberación de los complejos fue mucho más lenta con porcentajes finales de herbicida liberado del 92% para la mezcla física, 65% para el complejo débil y 54% para el complejo fuerte. Las concentraciones y porcentajes de liberación en agua de hexazinona de las formulaciones con organoarcilla son en todos los casos ligeramente superiores a los observados para W-Fe excepto en el caso del complejo débil. No obstante, en este caso inicialmente la liberación también fue menos rápida, lo que parece indicar una interacción más débil de la hexazinona con W-Fe que con AHDT₂.

En suspensión agua:suelo (fig. 4.22), la liberación del herbicida de los complejos débil y fuerte fue lenta y los porcentajes totales de herbicida liberado fueron algo inferiores a los obtenidos en agua pura (70%) para la mezcla física, 54% para el complejo débil y 44% para el complejo fuerte), debido a una cierta adsorción al suelo presente en la suspensión.

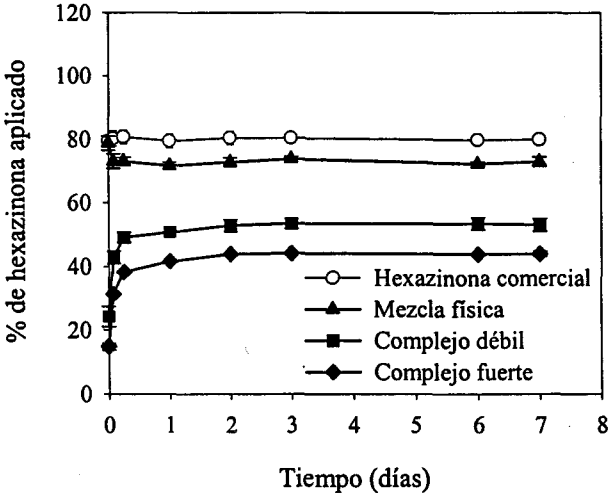


Figura 4.22: Cinéticas de liberación de hexazinona en suspensiones de suelo de la formulación comercial y de las formulaciones basadas en la organoarcilla AHDT₂

En presencia de suelo la mezcla y el complejo débil AHDT₂ se comportan de forma similar al complejo débil de W-Fe y tan solo el complejo fuerte AHDT₂-hexazinona libera más herbicida que el correspondiente a W-Fe. Tanto en uno como en otro caso, la única cinética que muestra un decrecimiento en concentración entre la 1ª y la 2ª toma es la mezcla debido a la adsorción de la hexazinona previamente disuelta a la arcilla de la mezcla física.

En las cinéticas obtenidas en suspensión agua:suelo también se determinó la cantidad de herbicida que se extraía de la fase sólida (tabla 4.5).

Tabla 4.5. Cantidades de hexazinona ($\mu\text{mol/Kg}$) extraídas de la fase sólida en las cinéticas de liberación en suspensión suelo-agua: formulación comercial y complejos de la organoarcilla AHDT₂.

Tiempo (días)	Formulación			
	Comercial	Mezcla física	C. Débil	C. Fuerte
1	7.75±0.34 ^a	8.14±0.91	7.03±1.03	5.63±0.82
2	8.33±0.45	7.86±0.63	5.57±0.34	4.64±0.01
3	6.44±0.03	6.12±0.41	5.14±0.53	4.38±0.11
7	4.52±0.01	4.22±0.13	4.15±0.56	2.67±0.02

^a media ± error estándar

Los resultados son similares a los obtenidos previamente para las arcillas inorgánicas, pero destaca que las cantidades residuales son mayores en el caso de la arcilla orgánica que en la inorgánica, debido a que el mecanismo de interacción más fuerte en este último caso impide su extracción del espacio interlamilar. El herbicida no liberado queda asociado a la arcilla portadora en la formulación y quedaría de esta forma inactivado en el suelo. Al no ser extraíble con metanol, el herbicida no es disponible para las plantas (por tanto no puede causar efectos secundarios no deseados en cultivos posteriores) ni está disponible para procesos de contaminación difusa como arrastre o lixiviado.

Lixiviación en columnas de suelos

1. Estudios de lixivitaciones de los complejos hexazinona-arcilla inorgánica

En la Figura 4.23 y 4.24 se muestran las curvas de elución de hexazinona en el suelo estudiado tras su aplicación a las columnas como formulación comercial y como formulaciones preparadas a partir de la arcilla inorgánica W-Fe. Las curvas de elución relativas (Fig. 4.23) muestran las concentraciones de hexazinona en los lixiviados recogidos diariamente, mientras que las curvas acumulativas (Fig. 4.24) muestran estos mismos resultados en forma de cantidades totales de hexazinona lixiviada desde el comienzo del experimento.

La curva de elución relativa de la hexazinona aplicada como formulación comercial (Fig. 4.23) es muy simétrica y está centrada próxima al volumen de poros de la columna ($V_p = 200$ ml). Este tipo de curvas es característica de sistemas suelo:plaguicida en los que el plaguicida es retenido poco por el suelo (Beck y col., 1993). En nuestro caso, la hexazinona es un herbicida muy polar y el suelo utilizado presenta un bajo contenido en arcilla y materia orgánica, lo que hace que el plaguicida se retenga poco (Bouchard y col., 1985; Felding, 1992). La curva de elución acumulativa muestra que la mayor parte de la hexazinona aplicada como formulación comercial (90%) es recogida en los lixiviados al final del experimento.

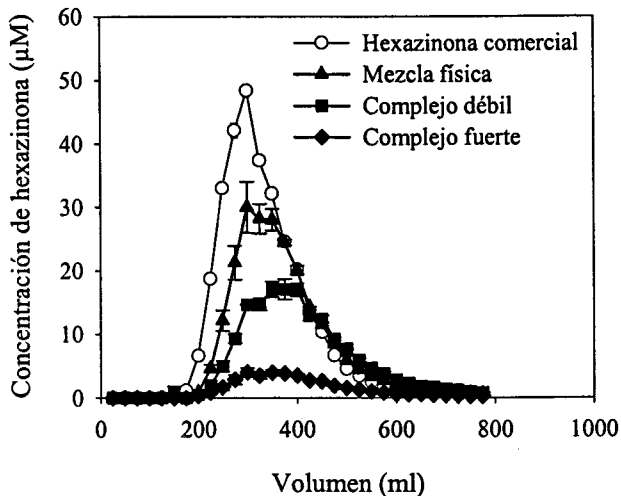


Figura 4.23: Curva de elución relativas de hexazinona aplicada a las columnas como formulación comercial y como formulaciones de la arcilla inorgánica W-Fe.

Los perfiles de elución para la formulación comercial indican, por tanto, que la hexazinona es un herbicida muy móvil, apareciendo en los lixiviados poco antes de la aplicación de 200 ml de agua y lixiviando completamente después de aproximadamente 600ml. Este valor corresponde a una lluvia de unos 300 l/m² que, según nuestros resultados, podría suponer la pérdida de la actividad de este herbicida con la consiguiente pérdida económica para el agricultor.

En comparación con la lixiviación del producto comercial, cuando la hexazinona se aplicó como formulaciones de la arcilla inorgánica W-Fe, las

concentraciones de herbicida en los lixiviados fueron menores y el pico de máxima concentración se desplazó ligeramente hacia la derecha (Fig. 4.23). El pico de máxima concentración disminuyó de 48 μM para la formulación comercial a 30 μM para la mezcla física, 17 μM para el complejo débil y tan sólo 4 μM para el complejo fuerte, indicando un menor potencial de lixiviación del herbicida en este mismo orden y, por lo tanto, una reducción del riesgo de contaminación de aguas subterráneas en condiciones de campo en el caso de un aporte de agua abundante por precipitación o por riego.

En las curvas de elución acumuladas representadas en la Fig. 4.23 se observa más claramente cómo la lixiviación de hexazinona para las formulaciones de W-Fe comienza más tarde que en el caso de la formulación comercial y cómo la cantidad total de herbicida lixiviado al final del experimento también disminuye en el orden: comercial > mezcla > débil > fuerte.

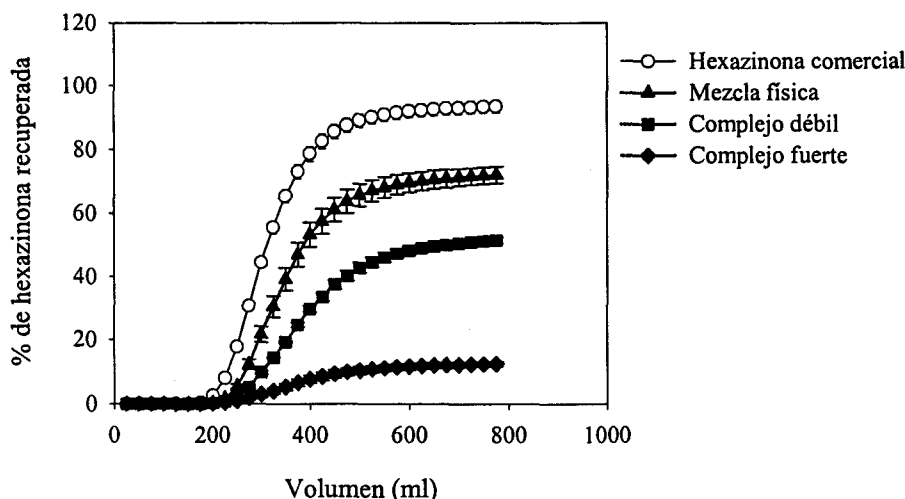


Figura 4.24: Curva de elución acumulativa de hexazinona aplicada a las columnas como formulación comercial y como formulaciones de la arcilla inorgánica W-Fe.

Los resultados de lixiviación han mostrado porcentajes de herbicida recuperado al final del experimento en los lixiviados inferiores al 100% en la mayoría de las formulaciones preparadas. La extracción de los diferentes anillos de las columnas usando una mezcla metanol:agua (1:1) indicó que la cantidad residual de herbicida que se podía extraer de los mismos era muy pequeña (en la

mayoría de los casos inferior al 1%). Esto indica que las diferencias entre la cantidad de hexazinona aplicada y lavada es debida bien a degradación, bien a adsorción irreversible al suelo o al adsorbente utilizado en las formulaciones. Esto está de acuerdo con el hecho de que, los porcentajes de herbicida lixiviado aumenten en el orden comercial < mezcla física < complejo débil < complejo fuerte, ya que en este orden también debe aumentar la fuerza de unión entre el herbicida y el soporte así como el tiempo de residencia del herbicida en la columna de suelo, lo que facilitaría su degradación.

2. Estudios de lixiviaciones de los complejos hexazinona-arcilla orgánica

Resultados similares a los obtenidos con la arcilla inorgánica, se obtuvieron en los experimentos de lixiviación en los que se aplicó la hexazinona soportada en la organoarcilla (AHDT₂) (Fig. 4.25 y 4.26).

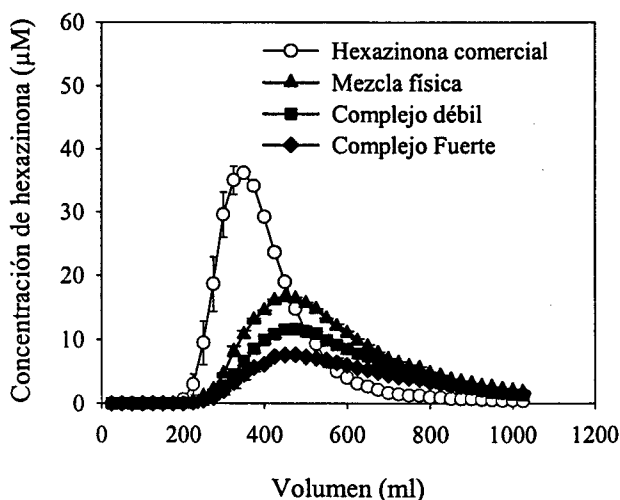


Figura 4.25: Curva de elución relativa de hexazinona aplicada a las columnas de suelo como formulación comercial y como formulaciones de la organoarcilla AHDT₂

La aplicación del herbicida soportado en la organoarcilla dio lugar a una reducción de las concentraciones de hexazinona en los lixiviados de las columnas respecto a la aplicación del producto comercial (Fig. 4.25), disminuyendo también las pérdidas totales de herbicida por percolado: 76%

para la mezcla física, 55% para el complejo débil y 41% para el complejo fuerte (Fig. 4.26).

Los perfiles de elución de la Fig. 4.25 muestran, por otra parte, una clara diferencia entre la posición del pico de máxima concentración para el producto comercial, y la posición del pico de máxima concentración para las formulaciones de organoarcilla, para las que se encuentra significativamente desplazado hacia mayores volúmenes de agua añadidos (un desplazamiento de 100-150 ml). También puede apreciarse que estas formulaciones mantienen una concentración moderada de hexazinona durante un periodo de tiempo más prolongado (de 600 a 1000 ml de agua añadida), que la formulación comercial (Fig. 4.25).

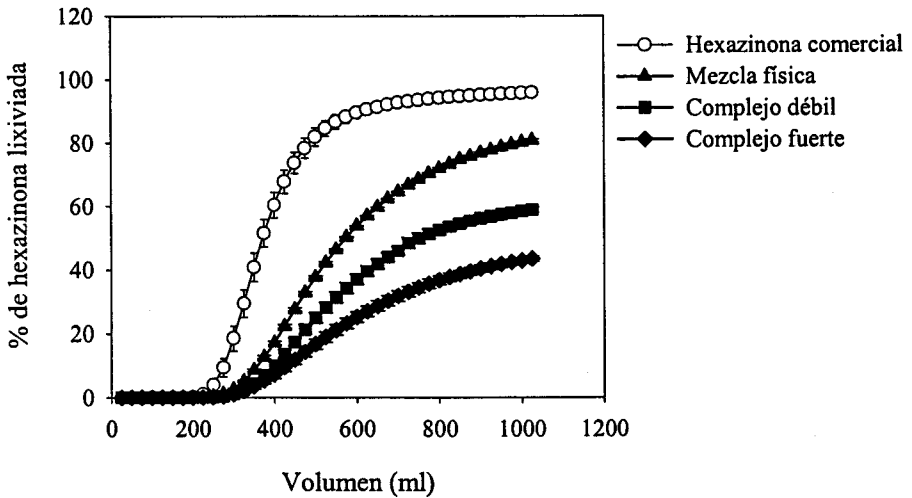


Figura 4.26 : Curva de elución acumulativa de hexazinona aplicada a las columnas de suelo como formulación comercial y formulaciones de la organoarcilla AHDT₂

Resumiendo, los resultados obtenidos en los experimentos de lixiviación ponen de manifiesto un menor potencial de percolado para hexazinona cuando ésta es aplicada en formulaciones de arcilla orgánica e inorgánica en comparación con la formulación comercial libre. Las concentraciones en los lixivados se reducen en un 35-90% y las pérdidas totales por percolado un 10-90% dependiendo del tipo de formulación. Además, y especialmente en el caso de las formulaciones

de organoarcilla, los complejos alargaron la presencia del herbicida en el suelo a concentraciones moderadas durante un periodo más largo de aplicación de agua, exhibiendo un comportamiento típico de formulaciones de liberación lenta.

Puede concluirse por tanto que las formulaciones preparadas podrían estar recomendadas a la hora de reducir los riesgos de contaminación de acuíferos bajo los campos de aplicación de hexazinona así como para disminuir las pérdidas de actividad biológica asociadas con grandes pérdidas de herbicida por riego o precipitaciones abundantes. Estas pérdidas podrían estar favorecidas en suelos con bajos contenidos en arcillas y materia orgánica como el utilizado en nuestro estudio. El potencial de lixiviación y las concentraciones de herbicida a lo largo de un determinado aporte de agua, puede por otra parte, controlarse eligiendo adecuadamente el tipo de formulación (arcilla orgánica o inorgánica o tipo de complejo: mezcla, complejo débil o complejo fuerte).

En el caso de los estudios de lixiviación los complejos preparados con las arcillas orgánicas, la extracción de los diferentes anillos de las columnas usando una mezcla metanol:agua (1:1) indicó también que la cantidad residual de herbicida que se podía extraer de los mismos era muy pequeña (en la mayoría de los casos inferior al 1%).

Bioensayos

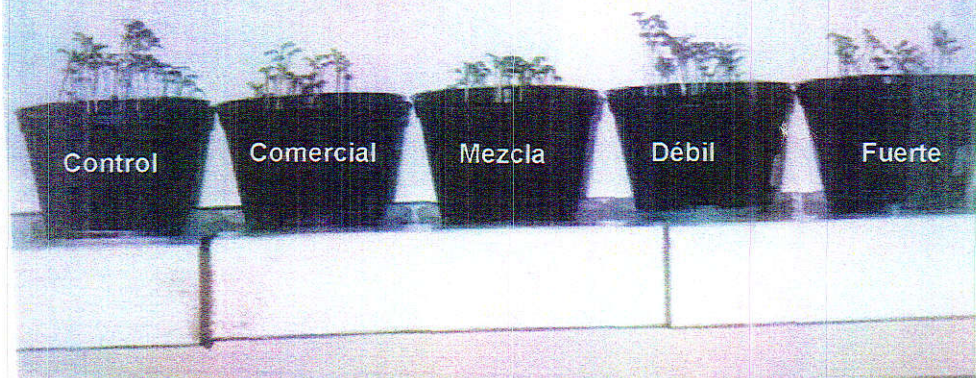
Las Figuras 4.27 y 4.28 muestran los resultados de los bioensayos realizados para estudiar la efectividad biológica de las distintas formulaciones de hexazinona preparadas en este trabajo. Las fotografías muestran el estado de las plantas utilizadas en el bioensayo (*Lepidium Sativum*) justo antes de la aplicación del herbicida (fotografía superior) y una semana después de la aplicación de hexazinona en forma de las diferentes formulaciones (fotografía inferior). La dosis de aplicación elegida fue de 10 Kg m.a./Ha, para que estuviera dentro del rango de 6-12 Kg /Ha recomendado para el uso de este herbicida en el campo (de Liñán, 1994).

La comparación de las macetas a las que se aplicó el herbicida con las macetas controles pone de manifiesto la efectividad biológica de todas las formulaciones utilizadas, no existiendo diferencias apreciables entre la efectividad del producto comercial libre y la de las formulaciones preparadas usando como soporte a las arcillas inorgánica y orgánica. Estos resultados demuestran la utilidad de las distintas formulaciones de liberación lenta preparadas en el presente trabajo para el control de malas hierbas a las mismas dosis de aplicación a las que habitualmente se aplica la hexazinona en el campo.



Figura 4.27: . Resultados de los bioensayos realizados con berro (*Lepidium Sativum*). Efecto de la adición de hexazinona en forma de formulación comercial y en forma de formulaciones basadas en la arcilla inorgánica W-Fe.

Antes de la aplicación de hexazinona



1 semana tras la aplicación



Figura 21. Resultado de los bioensayos realizados con berro (*Lepidium Sativum*). Efecto de la adición de hexazinona en forma de formulación comercial y en forma de formulaciones basadas en la organoarcilla AHDT².

VII. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de la presente memoria nos permiten deducir las siguientes conclusiones, que agruparemos cuando sean comunes por tipos de herbicida y cuando se diferencien se particularizará:

1 La adsorción de los herbicidas ácidos, bentazona, dicamba y y picloram, no se adsorben en las arcillas inorgánicas por su carácter ácido, incompatible con los centros de carga permanente de estos minerales.

2 La adsorción de los estos herbicidas ácidos en arcillas orgánicas de forma general aumenta con la carga laminar de la arcilla, con el tamaño y volumen del catión orgánico, con el grado de saturación y con el valor del espaciado basal.

3. Las isothermas de adsorción de los herbicidas ácidos en las organoarcillas presentan dos formas bien diferenciadas (cuando el nivel de adsorción lo permite).

- a) Forma L ó H que indican interacción específica por el solvente desde concentraciones muy bajas.
- b) Forma S: Implican una resistencia inicial a adsorberse, por competir con el solvente, pero a concentraciones superiores la adsorción aumenta drásticamente.

4. Las isothermas de tipo L se dan en el caso de OA de carga laminar alta y media y con cationes cuaternarios más voluminosos DOD y HDT. Las isothermas de tipo S corresponden a OAs de alquilamonio primario o cuaternarios de baja saturación.

5. Las formas de las isothermas, las capacidades de adsorción derivadas de la ecuación de Freundlich y la eficacia de los alquilamonios medidos como *K_{oc}* indican que los herbicidas ácidos, además del entorno hidrófobo de los alquilamonios, necesitan la existencia de superficie "polar" para alojarse en la interlámina de las OAs.

6. En todos los casos la interacción de los herbicidas ácidos con las OA de elevada capacidad adsorbente es una combinación de interacciones hidrófobas y

polares, las primeras predominan en el caso de isothermas L y las segundas en las S.

7. Las capacidades de adsorción de las OAs son similares para todos los herbicidas ácidos, si bien a concentraciones bajas ($< 1\text{mM}$) está favorecida en el caso de la bentazona con valores de solubilidad y pK_a medios.

8. Las adsorciones de bentazona y dicamba en organoarcillas que presentan isothermas de tipo L son reversibles, a excepción de la arcilla WDOD_2 , mientras que los de tipo S son irreversibles lo que está de acuerdo con la contribución relativa de fuerzas hidrofóbicas y polares. La arcilla WDOD_2 por tener menor carga dispone de mayor espacio "polar" entre los cationes alquilamonio y estabilizan en mayor grado las moléculas de herbicida asociada a ellos.

9. El herbicida amino ácido picloram presenta todas las isothermas de tipo irreversible, si bien en algunos casos las histéresis (AC18_2 y AC18_1) son menores, indicando en este caso una mayor interacción que en los otros ácidos.

10. La variación de la adsorción con el pH indica que en todos los casos está favorecida la adsorción de la especie molecular.

11. La hexazinona por su alta solubilidad se adsorbe en las arcillas inorgánicas de carga baja y media dando isothermas de tipo L. Esta adsorción está enormemente favorecida en el caso del catión de cambio Fe^{3+} por su pH ácido, y transcurre en tres etapas, adsorción de la molécula neutra, protonación y desplazamiento del H^+ o Fe^{3+} . Llegan a superar la CCC indicando que algunos protones son compartidos por dos moléculas de hexazinona. Esta adsorción es reversible.

12. La hexazinona se adsorbe en las OAs de carga baja y media en una extensión similar que en las correspondientes inorgánicas, a excepción del Fe. Las organoarcillas de carga laminar alta cationes voluminosos, alta saturación y alto espaciado son de nuevo las más poderosas adsorbentes de hexazinona pero

en todos los casos se obtienen isotermas de tipo L→S y de carácter reversible, indicando una interacción débil con el adsorbente.

13. Los difractogramas de Rayos X muestran que en la mayoría de los casos los herbicidas ácidos se adsorben en el espacio interlaminar de las OAs y la hexazinona lo hace igualmente en la W-Fe y en las organoarcillas con mayor poder de adsorción.

14. Las espectroscopia IR de los complejos herbicidas ácidos-OA, revelan diversos tipos de mecanismos de enlaces según el tipo de arcilla y herbicidas.

- a) Los herbicidas ácidos, bentazona, dicamba y picloram, en las organoarcillas más adsorbentes de alta saturación en alquilamonios cuaternarios voluminosos (AHDT₂) muestran un aumento en las frecuencias de tensión del enlace C=O que indica la ruptura de enlaces intermoleculares, y las formas monoméricas sustituyen al H₂O interaccionando hidrofóbicamente con las cadenas alquílicas del alquilamonio. Además se establecen débiles enlaces polares de los diversos grupos funcionales conteniendo NH (bentazona y picloram) con los oxígenos basales.
- b) Los herbicidas ácidos en el caso de las OAs de alquilamonio primario, sustituyen igualmente al agua interlaminar, pero muestran todos una disminución importante de frecuencia $\nu_{C=O}$ del ácido y del ν_{NH} del grupo amino del alquilamonio por establecer entre ellos enlaces polares fuertes. En el caso de la bentazona el grupo S=O también revela este tipo de enlace y en el picloram los grupos -NH₂ también muestran enlace con los oxígenos basales.

15. Los espectros IR de los complejos de hexazinona con W-Fe y AHDT₂ muestran ambos la entrada de las moléculas en el espacio interlamianr pero mientras en la OA no aparecen cambios importantes en las bandas de la hexazinona, sugiriendo solamente interacción hidrofóbica en la W-Fe aparece una nueva vibración correspondiente a la protonación del grupo amino terciario de la hexazinona. La coexistencia en ambos complejos de la hexazinona y moléculas de H₂O, también revelada por los grandes espaciados de los

complejos unido a la alta solubilidad en H_2O , justifica la reversibilidad del proceso de adsorción.

16. El poder inmovilizante de las OAs se ensayó para las más adsorbentes $AHDT_2$ y $ADOD_2$ y para los herbicidas ácidos bentazona y dicamba. Ambas mostraban un fuerte poder inmovilizante, mayor en el caso de la bentazona que llegan a restringir el 100 % del herbicida libre y entre el 60 y el 80 % en el caso del dicamba. Este efecto inmovilizante es inmediato, y es proporcional a la cantidad de OA añadida pero no tanto a su capacidad de adsorción, y casi no varía con el contenido de agua del suelo (50 % y 30 %). Mientras que en el caso del dicamba prácticamente todo el herbicida inmovilizado parece biodisponible, en el caso de la bentazona queda adsorbido de forma no extractable en cantidades del 80 al 20 % dependiendo de la cantidad de OA y de su capacidad adsorbente.

17. Los adsorbentes elegidos como portadores de liberación lenta fueron alguno de adsorción alta y reversible (alquilamonios cuaternarios de alta saturación) y otro de adsorción media o irreversible ($AC18_1$) y se diseñaron tres tipos de interacciones, mezcla física en seco (MF), complejo débil por asociación a tiempo corto (CD) y complejo fuerte por asociación a tiempo largo (CF). Los herbicidas seleccionados fueron los dos ácidos, bentazona y dicamba, de distinta solubilidad y la hexazinona.

18. Las cinéticas de liberación de las preparaciones bentazona-OA en agua o en suspensiones agua/suelo muestran que las cantidades liberadas son inversamente proporcionales a las capacidades de adsorción. Las OAs altamente adsorbentes de amonio cuaternario liberan sólo entre 20 % y 40% respectivamente en CF y CD y las de menor poder adsorbente ($WHDT_2$ y $AC18_1$) liberan hasta casi el 100 % de la bentazona y sólo en el caso de adsorción irreversible en $AC18_1$ el CF libera menos (80%) que el CD (100%). Las cantidades máximas liberadas se alcanzan en todos los casos entre 20 y 24 h permaneciendo invariables.

19. Los ensayos de bentazona de movilidad en columnas se relizaron con los CD y CF de las OAs de baja adsorción (una reversible WHDT₂ y otra irreversible AC18₁). Los perfiles de concentraciones eluidos o perfiles de elución muestran una reducción del pico de concentración máxima desde 21 μM para el producto técnico libre hasta 14 μM para la MF y CD-AC18₁ y 9 μM CF-AC18₁. En el caso de los complejos bentazona-WHDT₂ muestran ambos (CD y CF) una reducción muy drástica del pico máximo hasta 6 μM con un significativo desplazamiento a volúmenes más altos. Las curvas de elución acumulativas muestran reducciones de las pérdidas por lavado sólo en los casos de bentazona-AC18₁/CF y bentazona-WHDT₂/CF y CD, mientras que en bentazona-AC18₁/MF y CD esta reducción total fue sólo del 10%.

20. Las cinéticas de liberación de las preparaciones dicamba-OA mostraron que las cantidades liberadas eran inversamente proporcionales a las capacidades de adsorción variando desde el 90 % para Dicamba-AC18₁, hasta 20% para dicamba-ADOD₂ no mostrando diferencia entre complejo débil y fuerte, ni la mezcla fisova con respecto al producto técnico libre.

21. Las curvas de elución muestran una gran reducción del pico máximo de 110 μM para el producto técnico a 55 μM para el dicamba-AHDT₂/MF, seguidos con pequeñas diferencias por dicamba-AC18₁/CF (45 μM) y dicamba AHDT₂/CF (35 μM). Las curvas acumulativas mostraron igual precolación del 100% tanto en el producto técnico como en la mezcla física dicamba-AHDT₂ aunque más lenta en este último caso que se reduce hasta un 75 % en el dicamba-AC18₁/CF y hasta el 50 % en el dicamba-AHDT₂/CF.

22. El bioensayo llevado a cabo con *Lepidium sativum* muestra que las tres preparaciones dicamba-organoarcilla son igualmente eficientes. Teniendo en cuenta que las preparaciones dicamba-AC18₁/CF y dicamba-AHDT₂/CF proporcionan concentraciones medias en los lixiviados mucho menores que el producto técnico, esto abre la posibilidad de poder disminuir las dosis aplicar, sobre todo en el caso de la mezcla física.

23. Para la hexazinona se seleccionaron la arcilla inorgánica altamente adsorbente W-Fe y la organoarcilla de adsorción alta (AHDT₂) dado que en los dos casos la adsorción era muy reversible, y se ensayaron las tres preparaciones MF, CD y CF. Las cinéticas de liberación en agua y suspensiones suelo-agua muestran que las cantidades liberadas eran para el mismo tipo de preparación inversamente proporcional a las capacidades adsorbentes (Hexazinona-W-Fe > Hexazinona-AHDT₂) y disminuían con la intensidad de la asociación MF (80-90%) >> CD (60-80 %) > CF (20-50 %)..

24. Las curvas de elusión muestran una reducción del pico máximo de concentración gradual desde 50 µM en el producto técnico hasta 4 µM en hexazinona-W-Fe/CF, en el orden hxz > hxz-Wfe/MF) > hxz-Wfe/CD > hxz-AHDT₂/MF > hxz-AHDT₂/CD > hxz-AHDT₂/CF > hxz-Wfe/CF. Las curvas acumulativas de elusión muestran una reducción gradual de las pérdidas por precolación en este mismo sentido.

25. Los bioensayos muestran la eficacia de todas las preparaciones del herbicida hexazinona, lo que pone de manifiesto que las dosis recomendadas engloban las grandes pérdidas por lavado que puede experimentar este herbicida y sugiere a la vez la posibilidad de disminuir las dosis en caso de utilización de estas preparaciones.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

Abernathy J.R. y Wax L.M. 1973. Bentazon mobility and sorption in twelve Illinois soils. *Weed Sci.* 21: 224-227.

AEPLA 2000, Memoria del año 2000, p. 7.

Aguer J.P., Calderon M.J., Hermosin, M.C. and Cornejo, J. 2000. Feruron sorption by homoionic natural and modified smectites. *Water Res.*

Ahlich J.L. 1972. The soil environment. En: *Organic Chemicals in the soil Environment* (eds. C.A.I. Goring y J.W. Hamaker). Vol. 1 Marcel Dekker, New York.

Aiken G.R. McKnight D.M. y Wershaw R.L. (eds). 1985. "Humic Substances in Soil, Sediments & Water. Wiley Intersci. New York

Allen R. y Walker A. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pestic. Sci.* 18, 95-111.

Allender, W.J. 1991. Movement of bromacil and hexazinone in a municipal site. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 46: 284-291.

Anderson W.P. *Weed Science Principles*. West Publishing Co., St Paul, MN, 1977.

Anselme C. Bruchet A. y Mallevalle J. 1992. Influence and removal of organics in drinking water. Duguet J.P. y Mallevalle J. Eds.). Lewis Chelsea, Mich. Pp: 233-251.

Armstrong D.E., Chester G. y Harris F. 1967. Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31: 61-66.

Arrúe J.L. 1997. *Agricultura de Conservación: Fundamentos agronómicos, Medioambientales y Económicos*. García Torres & Gonzalez Fernández (eds) Asoc. Esp. Laboreo de Conservación/Suelos Vivos. Córdoba. Pp 191-199.

Aue D.H. Webb H.M. y Bowers M.T. 1976 a. A thermodynamic analysis of solvation effects on the basicities of alkylamines. An electrostatic analysis of substituent effects. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 318-330.

Aue D.H. Webb H.M. y Bowers M.T. 1976b. Quantitative proton affinity, ionization potentials, and hydrogen affinities of alkylamines. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 311-317.

AWWA. 1986. Utility operating data. Report. American Water Works Association. Denver, Colo.

Barrer R.M y Kelsey K.E. 1961. *Trans Farad Soc.* 57: 625

Bayley G.W. y White J.L. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *Agr. Food Chem.* 12, 324-332.

Bayley G.W. y White J.L. 1970. factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue review* 32, 29-92.

Bayley S.W. 1980. Structures of layer silicates. En: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (eds. G.W. Brindley y G. Brown) Mineralogical Society. London.

Barrer R,M. y Brummer, K. 1963. Relations between partial ion exchange and interlamellar sorption in alkylammonium montmorillonite. *Trans:Faraday Soc.* 59, 959-968.1

Bergstron L.F. y Jarvis N.J. 1993. Leaching of dichlorprop, bentazon and ^{36}Cl in undisturbed field lysimeters of different agricultural soils. *Weed Sci.* 41, 251-261.

Bergstron L.F. 1992. Leaching of bentazon in Swedish soils using field lysimeters. Swedish J. agric. Res. 22, 103-109.

Beck A.J., Johnston A.E.J. y Jones K.C. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 23 (3), 219-248.

Bellamy L.J. 1980. The infrared spectra of complex molecules (vol I) Chapman y may (eds.), London y New York.

Beven K y German P. 1982 Water Resour. Res., 18, 1311-1335. rafa

Botero J.Y. Khatib K. Thomas F. Jucker K. Bersillon J,L. y Mallevalle J. 1994. Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays, in presence of background organics. Wat. Res. 28: 483-490.

Bouchard D.C. y Lavy T.L. 1985. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. J. Environ. Qual. 14: 181-186.

Bouchard D.C., Lavy T.L. y Lawson. 1985. Mobility and persistence of hexazinone in a forest Watershed. J. Environ. Qual., Vol. 14 n° 2.

Boyd A. Shaobai, S., Lee J.F. y Mortland M.M. 1988. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. Clays and Clay min. 36, 125-130.

Boyd S.A. , Lee J.F. y Mortland M.M. 1988 a. Attenuating organic contaminat mobility by soil modification. Nature 33, 345-347.

Boyd S.A. Mortland M.M. y Chiou. 1988b. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammoniumsmectite. Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 652-657.

Boyd S.A., Jaynes W.F. y Ross B.S. 1991. Immobilization of organic contaminants by organoclay: Application to soil restoration and hardous waste

contaminants. En: *Organic substances and sediments in water*. (R.A. Baker, Ed.), vol 1, pp. 181-200. Lewis, Chelsea, MI.

Boydstone R.A. 1992. Controlled release starch granule formulations reduce herbicide leaching in soil columns. *Weed Technol.* 6, 317-321.

Bowman B.T. y Sans W.W. 1985. Partitioning behaviour of insecticides in soil-water systems. I. Adsorbent concentration effects. *J. Envir. Qual.* 14, 265-269.

Bowman B.T. 1989. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor y terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimetyers. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 485-491.

Blair A.M. y Martin T.D. 1988. *Pesticide Sci*, 22, 195

Bouchar D.C. y Lavi T.L. 1985. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. *J. Environ Qual.* 14, 181-186.

Bovey R.W. y Richardson, 1991. Dissipation of clopyralid and picloram in soil and seep flow in the blacklands of texas. *J. Environ. Qual.* 20: 528-231.

Brahimi B., Labbe P. Y Reverdy G. 1992. Study of the adsorption of cationic surfactants on aqueous laponite caly suspensions and laponite clay modified electrodes. *Langmuir* 8: 1908.

Brindley G.W. y Moll W.F. 1965. *Am. Min.* 50:1355

Brixie J.M. y Boyd S.A. 1994. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. *J. Environ. Qual.* 23, 1283-1290.

Bundt M.; Binmersdorf W.S.L. y Albretch A. 1999.ASA-CSSA-SSSA. *Agronomy Abstracts*. Salt Lake City. P. 176.

Burnside, O.C. y Lavy. 1966. Dissipation of dicamba. *Weeds*. 14, 211-214.

Burris D.R. y Antworth C.P. 1992. In situ modification of aquifer material by cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants. *J. Contam. Hydrol.* 10, 325-337.

Bussetti S.G. y Ferreiro E.A. 1999. Concentration effect of dicamba on adsorption in soils, montmorillonite, bayerite, and silica gel. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 30(3&4), 407, 417.

Calderón M.J. Hermosín M.C. Moreno F.; Cornejo J. 1999. Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. En: IV L. Invest. Zona No Saturada. Tenerife.

Calvet R., Terce M. y Arvieu J.C. 1980. Adsorption des pesticides par les solset leurs constituents. *Ann. Agron.* 31, 333-385.

Calvet R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 88, 145-177.

Celis R., Cox L. Hermosín M.C y Cornejo J. 1996. Retention of metamilon by model and natural particulate matter. *Intern. J. Environ. Anal Chem.* 65, 245-260.

Celis R., Hermosín M.C., Cornejo J. y Koskinen W. 1997. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 61, 436-443.

Celis R., Cox L. Hermosín M.C y Cornejo J. 1997. Sorption of thiazifluron by iron and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26: 472-479.

Celis R., Cornejo J. Hermosín M.C. y Koskinen W.C. 1998. Sorption of atrazine and simazine by model soil colloidal association. *Soil. Sci. So. Am. J.* 62, 911-915.

Celis R. y Koskinen W.C. 1999 a. J. An isotopic exchange meethod for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption by soil. *Agric Food Chem.*, 47, 782-790.

Celis R. y Koskinen W.C. 1999 b. Characterization of pesticide imazamox by organoaclays and organoahydrotalcites. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 63, 1659-1666.

Celis R., Hermosín M.C. Cox L. y Cornejo J. 1999. Sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulations naturally occuring soil colloids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1200-1206.

Chawla R.C. Porzucek C. Cannon J.N. y Hohnson J.H. 1991. Importance of soil-contaminant-surfactant interactions for in situ soil washing. En: *Emerging Technologies in Harzdous waste management II.* (D.W. Tedder and F.G. Pohland, eds.), pp 316-341. American chemical society. Washington D.C.

Cheng. H.H. y Lehmann R.G. 1985. Characterization of herbicide degradation under field conditions. *Weed Sci.* 33 (2), 7-10.

Chester G., Simsiman G.V. Levy j. Alhajjar B.J., Fathuulla R.N. y Harkin J.M. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of environmental Contamination and Toxicology* 110, 1-74.

Chiou C.T., Peters L.J. y Freed V.H. 1979. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* 206, 831-832.

Chiou C.T. Porter P.E. y Schmedding D.W. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 17, 227-231.

Chiou C.T., Shoup T.D. y Porter P.E. 1985. Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Org. Geochem.* 8, 9-14.

Chiou C.T. 1989. Theoretical considerations of partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. En: "Reactions and movement of organic chemicals in soils. pp 1-29, SSSA Special Publication N. 22.

Clarke A.N., Plumb P.D. Subramanyan T.K. y Wilson D.J. 1991. Soil clean-up by surfactant washing. 1. Laboratory results and mathematical modeling. *Separation Sci. Technol.* 26, 301-343.

Comfort S.D., Inskeep W.P. y Macur R.E. 1992. Degradation and transport of dicamba in a clay soil. *J. Environ. Qual.* 21, 653-658.

Connick W.J. 1982. Controlled release of the herbicides 2,4-D and dichlobenil from alginate gels. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 3341-3348.

Cornejo J. Hermosín M.C., White J.L. Barnes J.R. y Hem S.L. 1983. Role of ferric iron in oxidation of hydrocortisone by sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Min.* 31, 109-112.

Cornejo J. y Hermosín M.C. 1996. Interaction of humic substances and soil clays. En: *Humic substances in Terrestrial Ecosystems* (ed. Piccolo) Elsevier Sci. Amsterdam, pp. 595-624.

Cowam C.T. y White D. 1958. The mechanisms of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. *Trans. Faraday Soc.* 54, 691-697.

Cox L., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1993. Adsorption of methomil by soils of Southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27 (5), 837-849.

Cox L., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1994a. Adsorption and desorption of thiazafluron as a function of soil properties. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* ?????

Cox L., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1994b. Interaction mechanism of methomil with montmorillonites, *Clay Minerals*

Cox L., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1995. Adsorption mechanism of thiazafluron by mineral soil clay components. *European Journal of Soil Science* 46, 431-438.

Cox L., Walker A. y Welch S.J. Evidence for accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pesticide Sci.* 48: 253-260.

Cox L., Hermosín M.C., Celis R y Cornejo. 1997. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Wat. Res.* 31, 1309-1316.

Cox L., Celis R. Hermosín M.C. Becker A. y Cornejo J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric. Ecosys. Environ.*, 65, 151-161.

Cox L. Celis R., Hermosín M.C. y Cornejo. 1999. Porosity and surface fractal dimension of soils as affecting sorption, degradation and mobility of three polar herbicides.. *European J. Soil Sci.* (en prensa)

Cox L., Celis R. Hermosín M.C., Cornejo J., 2000. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* (en revisión)

Cox L., Celis R. Hermosín M.C., Cornejo J., 2000. Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. Food Chem.* 48, 93-99.

Crocker F.H. Guerin W.F. y Boyd S.A. 1995. Bioavailability of naphthalenesorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2953-2958.

CSIC, 1998 Informe de Comisión de Expertos Sobre el Vertido de las Minas de Aznalcollar.

Dayley O.D. 1991. Preparation and characterization of cyclodextrin complexes of selected herbicides. En: *Biotechnology of amyloextrin oligosaccharides* ed. R.B. Friedman. American Chemical Society, Washington DC, pp. 317-330.

Dayley O.D. 1993. Polymeric microcapsules of herbicides atrazine y metribuzin: preparation and evaluation of controlled release properties. *J. Agric. Food Chem.* 41, 1517-1522.

Day B.E. Jordan L.S. y Jolliffe V.A. 1968. The influence of soil characteristics on the adsorption and phytotoxicity of simazine. *Weed Sci.* 1, 209-213.

Di Toro D.M. y Horzempa L.M. 1982. Reversible and resistant components of PBC adsorption-desorption isotherms. *Environ. Sci Technol.* 16, 594-602.

Dixon J.B. y Weed S.B. 1989. *Minerals in Soil Environments*. 2nd Ed. SSSA, Madison, 1244 p.

Domagalski J.L. y Dubrovsky N.M., 1992. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. *Journal of hydrology.* 130, 299-338.

Donaldson T.W. y Foy D.L. 1965. The phytotoxicity and persistence in soils of benzoic acid herbicides. *Weeds.* 13, 195-202.

El-Nahhal Y., Nir S. Polubesova T. Margulies L. Y Rubin B. 1998. Leaching, phytotoxicity and weed control of new formulations of alachlor. *J. Agric. Food Chem.* 46(8), 3305-3313.

El-Nahhal Y., Nir S. Polubesova T. Margulies L. Y Rubin B. 1999. Movement of metholachor in soil: effect of new organoclay formulations. *Pest Sci.* 55, 857-864.

Favre H. y Lagaly G. 1991. *Clay Min.* 26: 19.

Felding G. 1992. Leaching of atrazine and hexazinone from *Abies nordmanniaca* (Steven) spach plantations. *Pest. Sci.* 35, 271-275.

Feng J.C. 1987. Persistence, mobility and degradation of hexazinone in forest silt loam soils. *Lo tengo*

Ferrer A, Cabral R. 1994. Epidemias profesionales por plaguicidas: Mecanismos de producción. Mecanismos de prevención. *Revista toxicológica.* 11, 2, 61-64.

Friesen H.A. 1965. The movement and persistence of dicamba in the soil.. *Weeds.* 13, 30-33.

Fruhstorfer P, Schneider R.J. Weil L. y Niessner R. 1993. Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorrillonite and caolinite clays. *Sci. Total Environ.* 138, 317-328.

Fryer J.D., Smith P.D. y Ludwig J.W. 1979. Long term persistence of picloram in a sandy loam soil. *J. Environ. Qual.* vol 8. nº 1.

Furestenau D.W. 1970. Interfacial processes in mineral/water systems. *Pure Appl. Chem.* 24, 135-164.

Fusi P., Arfaioli P., Calamai L. Y Boceto M. 1993. Interactions of two acetanilide herbicides with clay surfaces modified with Fe(III) oxohydroxides and hexadecyltrimethyl ammonium. *Chemosphere* 27, 756-771.

Gannon O.K., Bibring P., Ward J.A. Wilson D.j. Underwood J.L. y Debelak K.A. 1989. Soil clean up by in situ surfactant flushing. III. Laboratory results. *Separation Sci. Technol.* 24, 1073-1094.

Garcia Hernandez J,E., Notario del Pino J.S. Gonzalez Martín M.M., Díaz R. y Febles Gonzalez E.J, 1995. Natural phillipsite as matrix for a slow release formulation of axamyl. *Environ. poll.* 88, 355-359.

Gaston L.A., Locke M.A. y Zablotowicz. 1996. Sorption and degradation of bentazon in conventional-and no-till dundee soil. *J. Environ. Qual.*, 25, 120-126.

Gerstl Z. 1984. Adsorption, descomposition and movement of oxamyl in soil. *Pest. Sci.* 15, 9-17.

Gerstl Z. Nasser A. Mingelgrin A. 1998a. Controlled release of pesticides in soils from clay-polymer formulations. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3797-3802.

Gerstl Z. Nasser A. Mingelgrin A. 1998b: Controlled release of pesticides into water from caly-polymer formulations. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3803-3809.

Giles C.H. MacEwan S.N., Nakhwa S.N. y Smith D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of clasification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area in solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

Glotfelty D.E. y Caro J.M. 1975. Introduction, transport and fate of persistant pesticides in the atmosphere. *Am. Chem. Soil Symp. Ser. No.17: Removal of trace contaminants from Air*, pp. 42-62 (esta es la que esta n;bien)

Gish T.G. Shirmohammadi A y Wienhold. 1994. Fieldscale mobility and persistence of commercial and strach-encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 23, 355-359.

Jimeno M. 1996. An overview of the latest development of microencapsulation for agricultural products. *J. Environ.Sc. Health.* B31, 407-420.

Gonzalez-Pradas E., Fernández-Pérez M., Villafranca-Sanchez M., Martín-López F. Y Flores-Céspedes F. 1999. Use of bentonite and humic acid as modifying agents in alginate-based controlled-release formulations of imidacloprid. *Pest Sci.* 55, 546-552.

Green M.B. 1984. Los plaguicidas ¿Beneficiosos o perjudiciales?. Ed. Academis León.

Green R.E. 1974. Pesticide-Clay-Water Interactions. En: *Pesticides in Soil and Water* (ed. Guenzi), pp. 39-60, SSSA, Madison WI.

Green R.E. y Karickhoff S.W. 1990. Sorption estimates for modeling. En: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling* (ed. H.H. Cheng). SSSA, Madison, WI. pp. 79-101.

Greenland D.J. y Quirk J.P. 1962. Adsorption of n-alkylpyridinium bromides by montmorillonite. *Clays and Clay min.* 9, 484-499.

Grim R.E. 1968. *Clay Mineralogy*. 2nd ed. MacGraw-Hill Book Co., NY.

Grim R.E. Allaway W.H y Cuthbert F.L. 1947. Reaction of different clay minerals with some organic cations. *J. Am. Chem. Soc.* 30, 137-142.

Guenzi W.D. y Beard W.E. 1974. Volatilization of pesticides. En: "Pesticides in soil and water", W.E. Guenzi (ed.) pp. 108-122. Madison, WI.

Haggerty G.M. y Bowman R.S. 1994 Sorption of chromate and other organic anions by organo-zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 28, 452-458.

Hamaker J.W. y Thompson J.M. 1972. Adsorption. En: Organic Chemicals in the Soil Environment (eds C.A.I. Goring y J.W. Hamaker). Vol:1. Marcel Dekker, New York.

Hance R.J. 1980. Interactions between herbicide and soil. Academic Press. London.

Hahn R.R., Burnside O.C. y Lavy T.L. 1969. Dissipation and phitotoxicity of dicamba. Weed Sci. 25, 159-162.

Hasset J.J., Banwart W.L., Wood S.G. y Means J.C. 1981. Sorption of o-naphtol: implications concerning the limits of hydrophobic sorption. Soil. Sci. Soc. Am. J. 45, 38-42.

Hayes M.H.B. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. Residue Review 32, 131-174.

Hederlein S.B. y Schwarzenbach R.P. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. Environ. Sci & Technol. 27: 316-328.

Helz J.R., Zepp R.C. y Crosby D.G. Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla., 1994.

Hermosín M.C. 1978. Estudio de la adsorción del pesticida clordimeform por minerales de la arcilla. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. 242 p.

Hermosín M.C., Maqueda C. y Pérez-Rodríguez J.L. 1980. Estudio de la adsorción de clordimeform en suelos. Proc. III Cong. Nac. Quim. Agric y Alim, Sevilla, EFCE Publication series nº 12 vol 1, 217-224.

Hermosín M.C. y Cornejo. J. 1987. Adsorption and desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. Soil Sci. 44(4), 250-256.

Hermosín M.C. y Cornejo. J. 1989. assessing factors related to pesticide adsorption by soils. *Toxicol. Environ. Chem.* 25, 45-55.

Hermosín M.C. y Cornejo. J. 1991. Soil adsorption of 2,4-D as affected by clay mineralogy. *Toxicol. Environ. Chem.* 31-32, 69-77.

Hermosín M.C. y Cornejo. J. 1992. Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere* 24, 1493-1503.

Hermosín M.C. Martín P. y Cornejo. J. 1993. Adsorption mechanism of momobutylin in clay minerals. *Environ. Sci & technol.* 27: 2606-2611.

Hermosín M.C. y Cornejo. J. 1993. Binding mechanism of 2-4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* 22, 325-331.

Hermosín M.C. y Cornejo. J. 1994. Suggesting soil clay fraction (Kclay) as predictor for nonpolar or ionic pesticide adsorption. En: *Proceedings of the 5th International Workshop on Environmental Behaviour of pesticides and Regulatory Aspects* (eds. A. Copin y col.) ESS, Rixensart, Belgium. Pp. 206-207.

Hermosín M.C. Crabb, A. y Cornejo. J. 1995. Sorption capacity of organo-clays for anionic and polar organic contaminants. *Fresenius Envir. Bull.* 4, 514-519.

Hermosín M.C., Cornejo. J. y Cox L. 2000. Calculation and validation of Kclay as predictor for polar or ionic pesticide adsorption by soils. *Pesticide-soil interactions: Some current research methods.* Jamet P. (ed) INRA, Paris (en prensa).

Hermosín M.C., Calderón M.J. Ager J.P. y Cornejo J. 1999 Organoclays for controlled release of the ureic herbicide fenuron.

Hingston F.J. , Posner A.M. y Quirk J.P. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil. Sci.* 23, 177-192.

Horspool W.M. 1970. *Aspects of organic photochemistry*. Ed. Academic press. Londres.

Horvath R.S. 1972. *Bacteriol. Rev.* 36, 146.

Hubber R. y Otto S. 1994. Environmental behaviour of the herbicide bentazon. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 137: 111-134.

Insensee A.R. y Dagheddi, A.M. 1995. *Proc. Clean Water-Clean- Environment-21st Century*. Kansas City.

Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1990. Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons. *J. Air Waste Management Assoc.* 40, 1649-1653.

Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1991 a. Clay Mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium exchanged calys. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 43-48.

Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1991b. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Min.* 39, 428-436.

Jamet P. 1993. Environmental fate of pesticides. Behaviour of pesticides in soil. *International Journal for Food, Chemicals, Pharmaceuticals, Cosmetics as Linked to Agriculture Through Advanced Technology*, May/June, 19-21.

Johnson M. y Pepperman A.B. 1995a. Mobility of atrazine from alginate controlled release formulations. *J. Environ. Sci. Health. B* 30., 27-47.

Johnson M. y Pepperman A.B. 1995b. Metribuzin mobility from alginate-encapsulated controlled release formulations. *J. Agric. Food. Chem.*, 43, 241-246.

Jordan J.W. 1949. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. *J. Phys. Colloid Chem.* 53, 294-306.

Jordan J.W. hook B.J. y Finloyson C.M. 1950. Organophilic bentonites. II. organic liquids gels. *J. Phys. Colloid Chem.* 54, 1196-1208.

Jotcham J.R, Smith D,W. y Stephenson G.R. 1989. Comparative persistence and mobility of pyridine and phenoxy herbicides in soil. *Weed Tech.* 3(1): 155, 161.

Kalyanasuldaram K y Thomas J.K. 1977. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluosforecence and their application in studies of micellar systems.

Karickhoff S.W. 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.* 110, 707-735.

Karickhoff S.W., Brown D.S. y ScottT.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants in natural sediments. *Wat. Res.* 13, 241-248

Kavanagh B.V, „Posner A.M. y Quirk J.P. 1977. The adsorption of phenoxyacetic acid herbicides on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 61: 545-553.

Khan S.U. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soil. En: *Pesticides in the soil environment* (ed. R.J. Wakeman). Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. P. 29-118.

Kelsey JW, Kottler BD, Alexander M. 1997. Selective chemical extractant to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*; 31: 214-217.

Kordel W.M., Herrchen M. y Hamm R.T. 1991. Lysimeter experiments on bentazone. *Sci. Total Environ.* 123/124: 421-434.

Kordel W.M., Herrchen M, Traub-Eberhard U. Kloppel H y Klein W. 1992. Determination of the fate of pesticides in outdoor lysimeter experiments. *Sci. Total Environ.* 123/124. 421-434.

Koskinen W.C., O'Connor G.A., Cheng H.H. 1979. *Soil. Sci.Soc. Am. J.*, 43, 871-874.

Koskinen W.C. y Cheng J.B. 1983. Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. *J. Environ. Qual.* 12, 325-330.

Koterba M.T., Banks W.S.L. y Sheldock R.J. 1993. Pesticides in shallow groundwater in Delmarva Peninsula. *J. Environ. Qual.* 22: 500-518.

Krzyszowska A.J. Richard D.A. y Vance G.F. 1994. Assessment of the fate of two herbicides in a Wyoming Rangeland Soil: Column studies. *J. Environ. Qual.* 23, 1051-1058.

Kukkadapu R.K. y Boyd S.A. 1995. Tetramethylphosphonium and tetramethylammonium smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: Effect of water on adsorption efficiency. *Clays Clay Min.* 43, 318-323.

Lagaly G. 1982. Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays and Clay Min.* 30. 215-222.

Lagaly G. 1994. Bentonites: adsorbents of toxic substances. *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 95, 61-72.

Lagaly G y Weiss A. 1969. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. En: *Proceedings of the international Clay conference, Tokyo, 1969.* (L Heller Ed.), vol I., pp. 61-80. Israel Univ. Press, Jerusalem.

Lagaly G y Weiss A. 1976. The layer charge of smectitic layer silicates. En: Proceedings of the international Clay conference, Mexico City, 1975. (S.W. Baylei, Ed), pp, 157-172. Applied Publishing, Wilmette, IL.

Lambert S.M. 1968. Omega: a useful index of soil sorption equilibria. J.Agric. Food and Chem. 16, 340-343.

Laird D.A., Yen P.Y., Koskinen W.C., Steinheimer T.R. y Dowdy R.H. 1994. Sorption of atrazine on soil clal components. Environ. Sci. Techol. 26, 1054-1061.

Laird D.A. 1996. Herbicide metabolites in surface waters and ground waters. Meyer & Truman (eds) Amer. Chem. Soc. Washington D.C. pp. 86-100.

Lee , J.F., Crum J. y Boyd S.A. 1989 a. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations- Environ. Sci. Technol. 23, 1365-1372.

Lee J.F., Mortland M.M., Chiou C.Y. y Boyd S.A. 1989b. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 85, 2953-2962.

Lee J.F., Mortland M.M., Chiou C.Y., Kile D.E. y Boyd S.A. 1990. Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium smectites having differet charge densities. Clays and Cay Min. 38, 113-120.

Leistra M. y Boesten J.J.T.I. 1989. Pesticide contamination of groundwaters in Western Europe. Agriculture, Ecosystems and Environment. 26: 369-389.

Lewis D.H. y Cowsar D.R. 1977Principles of controlled release pesticides. En: Controlled release pesticides, ed. H.B. Scher. American Chemical Society, Washington, D.C. pp. 1-16.

Lián C. 1994. Vademecum de productos fitosanitarios y nutricionales. C. Liñan (ed.) Madrid.

Liu L., Dumas J.A. y Cacho C.L. 1997. Picloram groundwater contamination from pasture use. *J. Agric. Univ. P.R.* 81 (3-4): 211-218.

Loux M.M. Liebl R.A. Slife F.W. 1989. Adsorption of clomazone on soil, sediments and clays. *Weed Sci.* 37 (3), 440-444.

Lury W.A., Grover R. y Spencer W.F. 1987. Modelling vapor losses of soil incorporated triallate. *Soil Sci. Soc. Am J.* 44: 445-450.

MacEwan D.M.C. y Wilson M.J. 1980. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. En: *Crystal Structures of clay minerals and their X-Ray identification* (eds. G.W. Brindley y G. Brown) Mineralogical Society. London.

Mader B.T., Uwe-Goss K. y Eisenreich S.J. 1997. Sorption of Nonionic, Hydrophobic Organic Chemicals to Mineral Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1079-1086.

McBride M.B. 1979. Cation sorption probes on hectorite surfaces: Demixing and mobility as a function of adsorption level. *Clays and Clay Min.* 27, 97-104.

McBride M.B y Mortland M.M. 1973. Segregation and exchange properties of alkylammonium ions in a smectite and vermiculite. *Clays and Clay Min.* 21, 323-329.

McBride M.B, Pinnavaia T.J. y Mortland M.M. 1977. Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension. En: *Fate of pollutants in the air and water environments*, Vol 8, Pt 1, pp. 145—154. Wiley, New York.

McCarthy J.F. y Zachara J.M. 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23: 496-502.

Maes A., Leemput L. Cremers A., y Uyternhoeven J. 1980. Electron density distributions as a parameter in understanding organic cation exchange in montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 77, 14-20.

Maes A. y Cremers A. 1983. Mixing-demixing behaviour of calcium-ethylammonium mixtures in otay montmorillonite. *Clays and Clay Min.* 31, 73-74.

Madird L y Díaz -Barrientos E. 1991. Effect of phosphate on the adsorption of 2,4-D on lepidocrocite. *Aust. J Soil Res.* 29, 15-23.

Mansour M., Feicht E. y Mealier P. 1989. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicol. And Environ. Chem.* 20-21, 139-147.

Mackintosh E.E. Lewis D.G. y Greenland D.J. 1972. Dodecylammonium-mica complexes- II. Characterization of the reaction products. *Clays and Clay Min.* 20: 125.

Margullies L., Cohen E. y Rozen H. 1987. Photostabilization of biresmethrin by organic cations on a clay surface. *Pestic. Sci.* 18, 79-87.

Margullies L. 1992. Using clays for stabilizing light sensitive pesticides. En: *Layer charge characteristics of clays. Premeeting workshop, CMS-SSSA.*

Margullies L., Stern T. Rubin B y Ruzo L.O. 1992. Photostabilization of trifluralin adsorbed on clay matrix. *J. Agric. Food Chem.* 40, 152-155.

Margullies L., Stern T. y Rubin B. 1994. Slow release of S-ethyl dipropylcarbamothioate from clays surfaces. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1223-1227.

Means J.C., Wood S.G., Hasset J.J. y Banwart W.L. 1982. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 14, 1524-1528.

Mehltretter C.L. Roth W.B. Weakley F.B. McGuire T. y Russell C.R. 1974. Potential controlled-release herbicides from 2,4-D esters of starches. *Weed Sci.* 22, 415-418.

Melacon S.M. Pollard J.E. y Hern S.C. 1986. Evaluation of SESOIL, PRZM y PESTAN in laboratory column leaching experiment. *Environ. Toxicol. Chem.* 5: 865-878.

Merhrian T., Keizer A. y Lyklema J. 1991. Effect of temperature on adsorption of organic cation on charged surfaces. *Langmuir.* 7, 3094-3098.

Mersie W y Foi C.L. 1985. Phytotoxicity and adsorption of chlorsulfuron affected by soil properties. *Weed Sci.* 33, 564-568.

Meyn M. Beneke K. y Lagaly G. 1990. Anion exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.*, 29, 5201-5207.

Michot L.J. y Pinnavaia T.J. 1991. Adsorption of chlorinated phenols from organic solution by surfactant modified pillared clays. *Clays and Clay Min.* 39, 634-641.

Miller R.H. y Faust S.D. 1973. Sorption from aqueous solution by organoclay. III. Effect of pH on sorption of various phenols. *Environ. Lett.* 4 (3), 211-223.

Mills M.S. y Thurman E.M. 1994. reduction of nonpoint source contamination of surface water and groundwater by starch encapsulation of herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 28, 73-79.

Mingelgrin U. y Gerstl Z. 1983. Reevaluation of partitioning as mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Environ. Qual.* 9, 9, 627-633.

Mingelgrin U. Tsvetkov F. 1985. Surface condensation of organophosphate esters on smectites. *Clays and Clay Min.* 33:62.

Moore D.M. y Reynolds Jr. R.C. 1987. X-Ray diffraction, identification and analysis of Clay Minerals. Oxford University press, New York

MorilloE., Pérez-Rodríguez J.L. y Maqueda C. 1991. mechanisms of interaction between montmorillonite and 3-aminotriazole. Clay Min. 26, 269-279.

Mortland M.M. 1966. Urea complexes with montmorillonite, and infrared absorption study. Clays and Clay min. 6, 143-146.

Mortland M.M y Raman K.V. 1968. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation and structure. Clays and Clay Min. 16: 393.

Mortland M.M y Barake N. 1964. Interaction of ethylamine and metal ions on montmorillonite. Trans 8th Int. Congr. Soil Sci. 3, 433-443.

Mortland M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. Adv. Agron. 22, 75-117.

Murray R.S. y Quirk J.P. 1990. Surface area of clays. Langmuir 6, 122-124.

Murray M.R. y Hall J.K. 1989. Sorption-desorption of dicamba and 3,6-dichlorosalicylic acid in soils. J. Environ. Qual. 18, 51-57.

Narine D.R. y Guy R.D. 1981. Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems. Clays and Clay Min. 29: 205.

National research Council of Canada. 1974. Picloram: Effects of its use as a herbicides on quality. NRC of Canada Rep. 13684. NRCC, Ottawa.

Navarro Blaya S. 1986. Dinámica de los plaguicidas en el suelo. En: Plaguicidas en el suelo. Monografías del Medio Ambiente N° 4. Ed. Junta de Andalucía.

Navarro S., Cámara M.A. y Navarros, 1992. Persistencia de las plaguicidas en los suelos agrícolas. Universidad de Murcia. 105 pp.

Nearpass, D.C. 1972. Hydrolysis of propazine by surface acidity of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 606-610.

Nicholls P.H. 1988. Factors Influencing the entry of pesticides into soil water. *Pest Sci.* 22, 123-137.

Nir S., Undabeytia T., Yaron-Marcovich D, Nahhal Y.E., Polubesava T., Serban C. Rytuo G., Lagaly G. y Rubin B. 2000. Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic catio: Interaction between phenyl rings. *Environ, SciTechol.* 34: 1269-1274.

Norris L.A. 1981. The movement, persistence and fate of phenoxy herbicides and TCDD in the forest. *Residue Rev.* 80: 65-135.

Nye J.V. Guerin W.F. y Boyd S.A. 1994. Feterotrophic activity of microorganisms in soils treated with queaternary ammonium compounds. *Environ. Sci. Technol.* 28, 944-951.

Oades J.M. 1989. An introduction to organic matter in mineral soils. En: *Minerals in Soil Environments* (eds. J.B. Dixon y S.B. Weed) 2nd Ed. Madison WI. Pp. 89-159.

Ogawa M. Hirata M. Kuroda K. Kato C. 1992. *Chem Lett*: 365.

Ogram A.V., Jessup, R.E., Ou, L.T. y Rao P.S.C. 1985. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 49, 582-587.

OMS. Residuos de plaguicidas en los alimentos. Informe técnico. 1990. FAO/OMS. Ginebra

Otto S., Beutel P., Dreschner N. y Huber. 1979. Investigations into the degradation of bentazone in plants and soil. Pp. 551-556. En: H. Geissbuhler (ed.). *Advances in pesticide science*. Vol 3. Pergamon Press. Elmsford, NY.

Park J.W. y Jaffé P.R. 1993. Partitioning of three nonionic organic compounds between adsorbed surfactants micelles and water. *Envir. Sci Technol.* 27, 2559-2565.

Park J.W. y Jaffé P.R. 1995. Phenantrene removal from soil slurries with surfactant-treated oxides. *J. Environ. Engr.* 121. 430-437.

Parker L.W. y Doxtader K.G. 1983. Kinetics of the microbial degradation of 2,4-D in soil: Effects of temperature and moisture. *J. Environ- Qual.* 12 (4), 553-558.

Paramasivan S. y Alva A.K. 1997. Leaching of nitrogen from controlled-release nitrogen fertilizers. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 28, 1667-1674.

Pepperman A. B. , Kuan J.C.W. y McCombs C. 1991. Alginate controlled release formulations of metribuzin. *J. Controlled release.* 17, 105-112.

Pereira W.E. y Hostettler F.D. 1993. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1542.

Pimentel D. y Levitan L. 1986. Pesticides: Amount applied and amount reaching pests. *Bioscience* 36: 38-39.

Pfirrmann G., Lagaly G y Weiss A. 1973. Phase transitions in complexes of nontronite with n-alkanols. *Clays and Clay Min.* 40: 239.

Pignatello J.J. 1989. Sorption dynamics of organic chemicals in soils and sediments. En "reactions and Movement of Organic Chemiclas in Soils", B.L. Sawhney y K. Brown (eds.), pp. 45-80. American Society of Agronomy, Madison, WI.

Pignatello J.J. y Xing B. 1995. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1-11.

Porst R. 1975. Interactions between adsorbed water molecules and the structure of clay minerals. En: *Proceedings of the International Clay Conference, 1975.* (S.W. Bailey Ed.) Applied Publishing. Wilmette. IL.

Quirk J.P. y Aylmore L.A.G. 1971. Domains and quasi-crystalline regions in clay systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35, 652-654.

Racke K y Coats J.R. 1990. *Am. Chem. Soc. Ser.* 426

Rausell- Colon J.A. y Serratosa J.M. 1987. Reactions of clays with organic substances. en: "Chemistry of clays and clay minerals" A.C.D. Newman Ed., Mineralogical Society, Mongr. No. 6, Longman Scientific and Technical, Harlow. UK pp 371-373.

Reardon E.J. y Della Valle S. 1997. Anion sequestering by the formation of anionic clays: Lime treatment of fly ash slurries. *Environ. Sci Technol.* 31, 1218-1223.

Reddy K.S. y Gambrell R.P. 1987. Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments. *Agric. Ecosys. Environ.* 18, 231-241.

Rhodes R.C., Belasco. I.J. y Pease H.L. 1970. Determination of mobility and adsorption of agrochemicals in soils. *J. Agric. Food Chem.* 18: 524-528.

Rhodes: R.C. 1980. Soil studies with ¹⁴C-labelled hexazinone. *J. Agric. Food. Chem.* 28: 311-315.

Rhodes R.C. Krause R.L. y Williams M.H. 1980. Microbial activity in soils treated with hexazinone. *Soil. Sci.* 129: 311-314.

Riggle B.D. y Penner D. 1987. Evaluation of pine craft lignins for controlled release of alachlor and metribuzin. *Weed Sci*, 35-243-246.

Riggle B.D. y Penner D. 1988. Controlled release of three herbicides with the kraft lignin PC940C. *Weed Sci*, 36. 131-136.

Ritter W.F., Sacrborough R.W. y Chrinside A.E.M. 1985. Contamination of groundwaters by triazines, metachlor and alachlor. *J. Contam. Hydrology* 15: 73-92.

Ritter W., Chirnside A. y Scarborough R. 1987. Pesticide leaching in a coaastal plain soil. Pap. 87-2930. Am, Soc. of Agric. Eng. St Joseph, MI.

Ritter W.F. Chirnside A.E.M. y Scarborough. 1996. Leachin of dicamba in a coastal plain soil. *J. Environ. Sci. Health*, A31(3), 505-517.

Romero E, Sanchez-Rasero F, Peña A, Colina C, Dios G. 1995. Bentazone leaching in spanish soils. *Pestic. Sci.*; 47: 7-15.

Romero E. Dios G., Mignorance M.D. Matallo M.B. Peña A. y Sánchez-Rasero F. 1998. Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight. *Chemosphere*, vol 37. nº 3. pp. 577-589.

Roberts, S.J., Walker A., Cox L y Welch S.J. 1998. Isolation of isoproturon.degrading bacteria from treated soil via three different routes. *J. App. Microbiol.* 85: 309-316.

Ruz-Nitzky E. y Fripiat J.J., 1976: organomineral derivates obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic. *Clays and clay minerals* 24, 25-30.

Rupprecht H. 1987. En: Muller B.W. (ed) "Controlled drug delivery" APV paperback No 17, WVG Stuttgart pp 197-225.

Rutherford D.W. y Chiou C.T. 1992. Effect os water saturation in soil organic matter on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26, 965-970.

Rutherford D.W., Chiou C.T y kile D.E. 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26, 336-340.

Sanchez-Camazano M. Y Sanchez-Martín, 1990. Effect of colloidal soil components on the adsorption of mevinphos. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44 (1), 106-113.

Sanchez-Camazano M. Y Sanchez-Martín, 1991. Hydrolysis of Azinphosmethyl induced by the surface of smectites. *Clays and Clay Min.* 39(6), 609-613.

Sanchez-Martín y Sanchez-Camazano M, 1987. Adorption of choridazone by montmorillonite. *Chemosphere.* 16, 937-944.

Sato T. Wakabayashi T. y Shimada M. 1986a. Adsorption of various anions by magnesium-aluminium oxide ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25: 89-92.

Sato T. Kato K. Endo T. y Shimada M. 1986b. Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions. *Reactivity of solids.* 2, 253-260-

Schmidt R.R. y Fedtke C, 1977. Metamitron activity in tolerant and susceptible plants. *Pesticide Sci.* 8: 611-617.

Schrieber M.M., Shasha B.S., Ross M.A. Orwick P.I. y Edgecomb D.W. Efficacy and rate of release of EPTC and butylate from starch encapsulated formulations under greenhouse conditions. *Weed Sci.* 26, 679-686.

Schrieber M.M., Hickman M.V. y Vail G.D. 1993. Starch encapsulated atrazine: Efficacy and transport. *J. Environ. Qual.* 22, 443-453.

Schrieber M.M., Hickman M.V. y Vail G.D. 1994. Efficacy of starch-encapsulated formulations of atrazine containing two or three herbicides in same granule. *Weed Technol.* 8, 105-113.

Schwertmann U. y Taylor R.M. 1989. Iron oxides. En: *Minerals in Soil Environments* (eds. J.B. Dixon y S.B. Weed). 2nd Ed. Madison WI. pp. 379-438.

Scifres C.J. y Allen T.S. 1973. Dissipation of dicamba from grasslands of Texas. *Weed Sci.* 21, 393-396.

SCOPE (Scientific Committee of problems of the Environment). 1993. Informe n° 49 "Adverse effects of pesticides on nontarget organisms" *Chemistry International.* 15, 3, 83-86.

Shasha B.S. Doane W.M. y Russell C.R. 1976. Starch encapsulated pesticides for slow release. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 14, 417-420.

Shea P.J. y Weber J.B. 1983. Effect of soil pH on fluridone activity and persistence as determined by chlorophyll measurements. *Weed Sci.* 31, 347-350.

Sheng G., Xu S., y Boyd, S.A. 1996 a. Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant derived and natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1553-1557.

Sheng G., Xu S., y Boyd, S.A. 1996b. Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Water Res.* 30, 1483-1489.

Sheng G y Boyd, S.A. 2000. Polarity effect on dichlorobenzene sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Clays and Clay Min.* 48, 43-50.

Smith C.R. 1936. Base exchange reactions of bentonites and salt of organic bases. *J. Am. Chem. Soc.* 56. 1561-1563.

Smith A.E. 1973. Transformation of dicamba in Regina heavy clay. *J. Agric. Food. Chem.* 21, 708-710.

Socias-Viciano MM, Hermosin MC, and Cornejo J. 1998. Removing prometone from water by clays and organo clays. *Chemosphere.* 37: 301-318

Spencer W.F. 1982. Review: Behaviour of organic chemicals at soil, air water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. *Environmental Toxicol. Chem.* 1, 17-26.

Sposito G. y Porst R. 1982. Structure of water adsorbed on smectites. *Chem Rev.* 82, 553-573.

Stevenson F.J. 1982. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions.* John Wiley & Sons. New York.

Suett D.L. y Jukes A. A. 1988. Accelerated degradation of aldicarb and its oxidation products in previously treated soils. *Crop Protection* 7 (3), 147-152.

Suett D.L. y Waltr A. 1988. Accelerated degradation of soil-applied pesticides-implications for UK horticulture. *Aspects of Applied Biology* 17 (1), 231-222.

Takahashi T y Yamaguchi M. 1991. *J. Colloid Interface Sci.* 146: 556.

Taylor a.w. y Spencer W.F. 1990. Volatilization and vapor transport processes. En: *Pesticides in soil environment, Processes, impacts and modeling.* SSSA Book Series 2, pp. 213-216, Madison. WI.

Theng B.K.G. Grenland D.J. y Quirk J.P. 1967. Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. *Clays and Clay Min.* 7, 1-17.

Theng B.K.G. 1974. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*. Wiley, N. York.

Theng B.K.G. 1979. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*. Adam Helger. London.

Theng B.K.G. 1982. Clay polymer interactions. Summary and perspectives. *Clays and Clay Min.* 30, 1-10.

Terce M. y Calvet R, 1977. Some observations on the role of Al and Fe and their hydroxides in the adsorption of herbicides by montmorillonite. *Z. Pflanzl. Pfl. Sonderheft* 8, 237-243.

Terce M y Calvet R. 1978. Adsorption of several herbicides by montmorillonite, kaolinite and illite clays. *Chemosphere*. 4, 365-370.

Thomas R.G. 1982. Volatilization from soil. En: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods* W.J. Lyman, W.P. Reehl and D.H. Rosenblatt (eds.). Cap.16, pp. 1-50- McGraw Hill, New York.

U.S. Department of Agriculture-Forest service. 1984. Pesticide background statements: Vol I. Herbicides. USDA Agric. Handb. 633. U.S. Gov. Print. Office, D.C.

Van der Linden A.M.A. 1994. Monitoring ground and surfacewaters: sampling strategy and implementation in legislation. En: *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*. Copin A. y col (eds) European Study Service, Rinonhart, Belgium. pp: 299-305.

Van Olphen H. y Fripiat J.J. 1979. *Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals*. OECD y Clay Mineral Society. Pergamon Press, Oxford.

Vasant E.F. y Uytterhoeven J.B. 1972. Thermodynamics of the exchange of n-alkylammonium ions on Na-montmorillonite. *Clays and Clay Min.* 20, 47-54.

Vasant E.F. y Peeters J.B. 1978. The exchange of alkylammonium ions on Na-laponite. *Clays and Clay Min.* 26, 279-284.

Vinmond-Laboudigue, A.; Baron MH, Merlin JC and Prost, R. 1996. Processes d'adsorption du dinoseb sur l'hectorite et la vermiculite-decylammonium. *Clay Minerals.* 31: 95-112.

Walker A. y Thompson J.A. 1977. The degradation of simazine, linuron and propyzamide in different soils. *Weed Research* 17, 399-405.

Walker A. y Welch S.J., 1989. The relative movement and persistence in soil of Chlorsulfuron, metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Research* 29, 375-383.

Walker A y Welch S.J. 1991. Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. *Weed Res.* 31: 49-57.

Wagner J. Chen H., Brownawell B.J. y Westal J.C. 1994. Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and migration of hydrophobic organic compounds. *Environ Sci. Techno.* 28, 231-237.

Walker A., Cotterill E.G. y Welch S.J. 1989. Adsorption and degradation of chlorosulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed research* 29, 375-383.

Wauchope R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields-A review. *J. Environ. Qual.* 7 (4), 459-472.

Wauchope R.D. y Myers R.S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.* 14, 132-136.

Weber J.B. 1972. Interaction of organic pesticides with particulate mater in aquatic systems. En: *Advances in Chemistry Series*, number 111: Am. Chem. Soc, pp 55-120.

Weber J.B, Weed J.B. 1968. *Soil Sci Soc. Am. Proc.* 32: 485

Weber J.B. 1977. Spectrophotometric analysis of herbicides. p. 109-118- En: Truelove (ed.) *Research methods in weed science*. Southern Weed Sci. Soc. Auburn, AL.

Weber J.B., Shea P.H. y Weed S.B. 1986. Fluoridone retention and release in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50 (3), 582-588.

Weidenhaupt A., Arnold C., Muller S.R. Haderlein B.H. y Schwarzenbach R.P. 1997. Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2603-2609.

Weiss A. 1963. *Clays and Clay Min.* 10: 191.

Weissmahr K.W., Haderlein S.B. Schwarzenbach R.P. 1997. In situ spectroscopy investigations of adsorption mechanisms of aromatic compounds at clay minerals. *Environ. Sci. Technol* 1997, 240-247.

Welp G. y Brummer G.W. 1999. Effects of organic pollutants on soil microbial activity: the influence of sorption, solubility and speciation. *Ecotox. Environ. Safety.* 43, 83-90.

Wershaw R.L. 1986. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.* 1, 29-45.

Wershaw R.L. 1993. Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.* 27, 814-816.

West C.C. y Harwell J.H. 1992. Surfactants and surface remediation. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2324-2330.

White J.L. 1976. Clay-pesticide interactions. ACS Symposium Series, number 29: Bound and conjugated pesticides residues. Kaufman D.D., Still G.G., Paulson G.D. Suresh K.B. (eds.) Am. Chem. Soc., pp 208-218.

White G.N. y Zelany L.W. 1988. Analysis and implications of the edge structure of dioctaedra phytosilicates. *Clays and Clay Mineral.* 36:141.

Wienhold B.J. y Gish T.J. 1992. Effect of water potential, temperature and soil microbial activity on release of starch encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 21, 382-386.

Wienhold B.J., Sadeghi A.M. y Gish T.J. 1993. Effect of starch encapsulation and temperature of volatilization of atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 22, 162-166.

Wilson R.G. 1984. Accelerated degradation of thiocarbamate herbicides in soil with prior thiocarbamate herbicide exposure. *Weed Sci.* 32, 264-268.

Wilson D.J. y Clarke A.N. (eds.) 1994. Hazardous wastesite soil remediation: Theory application of innovative technologies. Decker, New York.

Wing R.E. 1989. Cornstarch encapsulated herbicides show potential to reduce groundwater contamination. *Proc. Int. Symp. Controlled release Bioact Mater.* 16, 430-431.

Wolfe N.L., Mingelgrin U. y Miller G.C. 1990. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. En: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling* (ed. H.H. Cheng). SSSA, Madison. WI. Pp. 103-168.

Wood L.S., Scott H.D., Marx D.B. y Lavy T.L. 1987. Variability in sorption coefficients of methachlor on Captina silt loam. *J. Environ. Qual.* 16. 251-256.

Wood J.A. y Anthony D.H.J. 1997. Herbicide contamination of prairie springs at ultratrace levels of detection. *J. Environ. Qual.* 26: 1308-1318.

Worthing C.R. y Hance R.J. 1991. *The pesticide Manual*. BCPC, Surrey, U.K.

Worrall F., Parker A., Rae J.E. y Johnson A.C. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *J. Environ. Qual.* 28: 595-604.

Xie M., Getzolf, T.F. y Rice J.A. 1997. Fractionation of pesticide residues bound to humin. *Soil Sci.* 162 No 6: 421-429.

Xu S y Boyd S.A. 1993. adsorption/desorption of hexadecyltrimethylammonium in soil. En: *Agronomy abstracts, 1993 Annual Meetiengs.* ASA-CSSA-SSSA, Cincinnati, OH.

Xu S y Boyd S.A. 1994. Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 1382-1391.

Xu S y Boyd S.A. 1995 a. Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding. *Environ. Sci. Technol.* 29, 312-320.

Xu S y Boyd S.A. 1995b. Cationic surfactant adsorption by swelling and non swelling layer silicates. *Langmuir* 11, 2508-2514.

Xu S y Boyd S.A. 1995c. Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. *Environ. Sci. Technol.* 29, 302-3028.

Xu S. y Harsh J.B. 1990 a. Monovalent cation selectivity qualitatively modeled according to hard/soft acid base theory. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 54, 357-363.

Xu S. y Harsh J.B. 1990b. Hard and soft acid-base model verified on monovalent cation selectivity. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 54, 1596-1601.

Xu S. y Harsh J.B. 1992. Alkali cation selectivity and surface charge of 2:1 clay minerals. *Clays Clay Min.* 40. 567-574.

Xu S., Sheng G. y Boyd S.A. 1997. Use of organoclays in pollution abatement. *Advances in Agronomy.* 59, 25-61.

Zandvoort R. 1987. Leaching of fluridone, hexazinone and simazine in sandy soils. Centre for Agrobiological Research (CABO)

Zhang Z.Z., Sparks D.L. y Scrivner N.C. 1993. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1625-1631.

Zhao H., Jaynes W.F., Vance G.F. 1996. Sorption of the ionizable organic compound, dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid), by organo-clays. *Chemosphere.* 33: 2089-2100.

Zepp R.G., Schlotzhauer, P.F. y Sink R.M. 1985. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 19, 74-81.

Zhu L., Ren X. Y Yu S. 1998. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3374-3378.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Recibido el Tribunal integrado por los señores Armentes
en el día 21 de Noviembre, para juzgar la Tesis Doctoral de
Maia José Caizosa Vila.

Adopción de pesticidas en organo arillas:
Posibilidades de su uso en formulaciones de
liberación controlada. Sobresaliente cum laude
por unanimidad.

Sevilla, 21 de Noviembre. 2000

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

W. Luis C. Kosh

L. Lopez

El Decorado,

El Presidente

El Secretario.

El Presidente

El Secretario

El Decorado