

APLICACIÓN DE HIDROTALCITAS COMO ADSORBENTES PARA LA REDUCCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS DE AGUAS Y SUELOS

MEMORIA

para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Córdoba.

Directores:

Dña. M^a Ángeles Ulibarri Cormenzana
Catedrática de la Universidad de Córdoba

Dña. Cristobalina Barriga Carrasco
Catedrática de la Universidad de Córdoba

D. Rafael Celis García
Investigador Científico del CSIC

Doctorando:

D. Felipe Bruna González
Licenciado en Ciencias Ambientales

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA. FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA

INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGÍA DE
SEVILLA (CSIC)

Córdoba, Octubre de 2010.

TITULO: *Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos*

AUTOR: *Fernando A. Rodríguez*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2010
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-693-8931-7



APLICACIÓN DE HIDROTALCITAS COMO ADSORBENTES PARA LA REDUCCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS DE AGUAS Y SUELOS

MEMORIA que presenta

Felipe Bruna González
para aspirar al grado de Doctor por la
Universidad de Córdoba.

Córdoba, Octubre de 2010.

Fdo.: Felipe Bruna González



TÍTULO DE LA TESIS: Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos.

DOCTORANDO/A: Felipe Bruna González

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El Lcdo. Felipe Bruna González ha disfrutado de una beca de FPU para la realización de la Tesis Doctoral “*Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos*” bajo la dirección de los doctores abajo firmantes, en el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, con estancias cortas en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). El doctorando ha adquirido una buena formación tanto en lo que respecta al trabajo experimental en el Laboratorio y al manejo de numerosas técnicas experimentales, como en el conocimiento general de sólidos inorgánicos y de los procesos de transporte y degradación que determinan la dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente, entre otros aspectos, lo que le ha permitido realizar con éxito la interpretación de los resultados obtenidos y garantiza su cualificación para continuar y dirigir en el futuro nuevos trabajos de investigación.

Los resultados de la Tesis son novedosos y relevantes y han sido presentados por el propio becario en distintos congresos nacionales e internacionales y han dado lugar a la publicación de diversos artículos científicos en revistas internacionales de prestigio, entre los que se pueden destacar los siguientes:

- Bruna, F., I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, and M. A. Ulibarri, (2006). Applied Clay Science, 33, 2, p. 116-124.
- Bruna, F., I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, and M. A. Ulibarri, (2008). Applied Clay Science, 42, 1-2, p. 194-200.
- Bruna, F., R. Celis, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, and M. A. Ulibarri, (2009). Journal of Hazardous Materials, 168, 2-3, p. 1476-1481.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 15 de Octubre de 2010

Firma del/de los director/es

Fdo.: M^a Ángeles Ulibarri
Cormenzana

Fdo.: Cristobalina
Barriga Carrasco

Fdo.: Rafael Celis
García

Esta tesis ha sido financiada por el Ministerio de Educación, mediante la concesión de una beca predoctoral de Formación de Profesorado Universitario (FPU), y con la financiación FEDER, a través de los proyectos REN2001-1700-C02, AGL2005-05063-C02 y AGL2008-04031-C02 , así como por la Junta de Andalucía a través de los Grupos de Investigación RNM-124 y FQM-214

AGRADECIMIENTOS

"Es tan grande el placer que se experimenta al encontrar un hombre agradecido que vale la pena arriesgarse a no ser un ingrato"

(Séneca)

Durante el tiempo que ha durado el desarrollo de esta Tesis, muchas personas han contribuido de una forma u otra a su elaboración. Sin duda, la finalización de este trabajo, que me ha ocupado estos últimos años, no hubiera sido posible sin la ayuda de mis directores, compañeros de trabajo, amigos y, por supuesto, de mi familia. A todos os quiero manifestar mi más sincero agradecimiento.

He tenido la suerte de contar con la supervisión de la Prof. M^a Ángeles Ulibarri Cormenzana, la Prof. Cristobalina Barriga Carrasco y del Dr. Rafael Celis García, a los que considero como “mis padres científicos”, por todo lo que me han enseñado tanto a nivel personal, como profesional y a los que ante todo considero unas excelentes personas. Gracias por facilitarme la realización de esta Tesis, por vuestra dedicación, tenacidad y esfuerzo, cuidando de mí y de mi trabajo hasta el más pequeño detalle, en los buenos momentos, y sobre todo en los no tan buenos.

Agradecer especialmente a la Prof. Ivana Pavlovic Milicevic, por su disponibilidad y paciencia desde el primer día que comencé en esta andadura. Nuestros debates siempre interesantes y a veces acalorados, tanto a nivel científico como personal, han enriquecido el trabajo realizado, así como fomentado una sólida amistad. Gracias por todo.

También agradecer al Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, de Sevilla (CSIC), por permitirme realizar dos estancias cortas a partir de las cuales he obtenido parte de los resultados de esta Tesis, tutelado por el Prof. Juan Cornejo Suero, quien me acogió de forma entrañable y al que siempre le estaré agradecido por los valiosos consejos brindados, no sólo a nivel científico. Así como a la Prof. M^a Carmen Hermosín Gaviño y a la Dra. Lucía Cox Meana, al compartir generosamente su conocimiento y experiencia, aportando siempre buenas e innovadoras ideas en mi trabajo.

Al Prof. Vidal Barrón, por la ayuda y los conocimientos prestados en las medidas de superficie específica y en edafología.

Al Prof. José M^a Fernández y a mis compañeras de laboratorio de Córdoba que pasaron o que continúan, Chari, M^a Ángeles e Inma, con las que comencé a caminar en un laboratorio. Por enseñarme qué hacer, y qué no hacer (a menudo es bastante más importante). A Dikra que llegaste un poquito después, verás como poco a poco consigues tus objetivos, al igual que tus compañeras Rocío (enhorabuena por tu beca) y Rosalía.

Al resto de mis compañeros a los que he conocido en mi paso por el CSIC. A Carmen, Gracia y Marian, las niñas del laboratorio de “enfrente” (¿Tenéis “vialitos”?). A M^a Jesús por sus consejos en cromatografía, y que junto a Pili, Anabel, Chari e Isabel, me han hecho pasar muy buenos momentos. A Alegría, y Ana, con las que he compartido vivencias e inquietudes, y siempre con una sonrisa (ya os queda menos para volver). A Juan Francisco y Antonio, por tantos kilómetros recorridos juntos y horas compartidas. A mi compañero de laboratorio Nacho, a los que escogieron otros caminos profesionales, como Cristina, por los buenos momentos vividos, y con vuestro permiso, especialmente a Miguel, por su calidad personal y afectiva, lo cual me obliga a hacerle aparecer también en este trocito de papel.

A la Dra. Carla Giacomelli y al Prof. Carlos De Pauli, quienes me acogieron en mis estancias en Argentina, con los que tuve la oportunidad de descubrir un punto de vista diferente de mi trabajo. Especialmente a mi compañero y amigo Ricardo, con el que viví momentos inolvidables tanto en su paso por nuestra Córdoba, como en su actual Córdoba, “la Nueva”.

A mis compañeros becarios del CSIC, con los que he compartido mil y una risas, además de algún desasosiego común. Las ángeles Ele (nuestra italiana favorita), Celia y M^a Carmen, sois simplemente encantadoras. A Alfonso, Torres y José Luis (el escaso sector masculino...). A Rosa, Maite, Cris, Marian y Celia (Mode), con los que la hora de comer y el posterior café, ha llegado a ser un placer.

A todos mis amigos. Quizás estas páginas os sirvan como respuesta a vuestra pregunta... ¿Y dónde está éste? En especial a Manolo y Christoph, únicos en todo, y a Esther, con su inagotable paciencia y de profesión “escuchante”, la que siempre ha estado ahí cuando todos ya se habían ido.

Te reservo un párrafo a ti, Beatriz (este es tu sitio), siempre amiga antes que compañera, a quien admiro. Es curioso que, tras conocernos, el destino nos ha querido llevar siempre hacia un mismo lugar. Sin embargo, me llama la atención que

después de lo mucho hablado y aprendido contigo, ahora no encuentre palabras que me ayuden a reflejar toda mi gratitud. Sencillamente Gracias.

Necesariamente a mi familia. A mis tíos Pepe y M^a José, y mis primos David, Alberto y Beatriz. Por vuestro cariño y apoyo incondicional.

Finalmente, de manera muy especial a mi hermana Lourdes y a mis padres, pero de forma destacada a mi madre. Gracias por ayudarme a elaborar la portada de este trabajo ofreciéndome algunas de las pinturas que creaste y dedicaste a tus hijos. No os cambiaría por nada del mundo puesto que os debo mucho, como mínimo, la vida.

A veces la cima de esta montaña me parecía tan lejana... sobre todo a medida que avanzaba, cuando las fuerzas empezaban a flaquear. Se vuelve conmovedor el llegar a coronarla. Sin embargo, no hubiera sido posible sin la ayuda de todos vosotros, que habéis sido a veces mis manos y mis pies, el arnés que ha evitado que me caiga, y por ello os doy las gracias, y muchas, a todos.

INTRODUCCIÓN	7
I.1. PREFACIO.....	9
I.2. LOS PLAGUICIDAS Y EL MEDIO AMBIENTE	16
I.2.1. Definición y clasificación	16
I.2.2. Marco legislativo en materia de plaguicidas	17
I.2.2.1. Marco global.....	17
I.2.2.2. Marco europeo y español.....	19
I.2.3. Evolución histórica de los plaguicidas.....	22
I.2.4. Efectos ambientales del uso de plaguicidas en la agricultura.	25
I.2.5. Dinámica de plaguicidas en el compartimento ambiental.....	29
I.2.5.1. Procesos de transferencia.....	31
I.2.5.1.1. Adsorción – Desorción.....	31
I.2.5.1.2. Lixiviación.....	44
I.2.5.1.3. Otros procesos de transporte	51
I.2.5.2. Procesos de transformación	54
I.2.5.2.1. Degradación química	55
I.2.5.2.2. Fotodegradación	56
I.2.5.2.3. Biodegradación	57
I.3. HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES: PROPIEDADES ADSORBENTES.....	61
I.3.1 Antecedentes y estructura	61
I.3.2. Metodologías de preparación	64
I.3.2.1 Método de coprecipitación.....	65
I.3.2.2 Método de intercambio iónico	66
I.3.2.3 Método de reconstrucción.....	66
I.3.3. Potenciales aplicaciones de los HDLs.....	67
I.3.4. HDLs como adsorbentes de plaguicidas	74
I.3.4.1. Plaguicidas iónicos	74
I.3.4.2. Plaguicidas no iónicos	78
I.3.5. HDLs como soportes para la liberación controlada de plaguicidas	81
OBJETIVOS	85

MATERIALES..... 89

III.1. ADSORBENTES.....	91
III. 1. 1. Clasificación y síntesis.....	91
III.1.1.1. Hidrotalcitas con aniones inorgánicos.....	91
III.1.1.2. Hidrotalcitas con aniones orgánicos.....	92
III.1.1.3. Procedimientos de síntesis.....	93
III.1.1.4. Hidrotalcita calcinada.....	97
III.2. PLAGUICIDAS.....	98
III. 2. 1. Carbetamida.....	98
III. 2. 2. Metamitrona.....	99
III. 2. 3. Terbutilazina.....	100
III. 2. 4. MCPA.....	102
III.3. SUELOS.....	104

MÉTODOS 105

IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES.....	107
IV.1.1. Análisis químico elemental.....	107
IV.1.2. Difracción de rayos X.....	108
IV.1.3. Espectroscopia infrarroja.....	110
IV.1.4. Análisis termogravimétrico.....	111
IV.1.5. Superficie específica: fisisorción de N ₂	112
IV.2. ANÁLISIS DE LOS PLAGUICIDAS.....	114
IV.2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible.....	114
IV.2.2. Cromatografía líquida de alta resolución.....	115
IV.3. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS.....	117
IV.3.1. Influencia del pH del medio.....	118
IV.3.2. Influencia del tiempo de agitación.....	119
IV.3.3. Influencia de la concentración: Isotermas.....	119
IV.3.3.1. Isotermas de adsorción.....	120

IV.3.3.2. Isotermas de desorción.....	120
IV.3.3.3. Modelado de las isotermas de adsorción	121
IV.3.4. Influencia del tipo de disolvente en la desorción	122
IV.3.5. Estudio de reciclabilidad	123
IV.4. EVALUACIÓN DE LAS HIDROTALCITAS COMO SOPORTES PARA FORMULACIONES DE LLIBERACIÓN CONTROLADA DE LOS PLAGUICIDAS	125
IV.4.1. Formulaciones hidrotalcita – plaguicida.	125
IV.4.2. Cinética de liberación en agua	127
IV.4.3. Estudio de la lixiviación del plaguicida en columnas de suelo	127
IV.4.3.1 Dispositivo experimental para la lixiviación: columnas de suelo	128
IV.4.3.2. Aplicación de las formulaciones.....	128
IV.4.3.3. Extracción de los plaguicidas de las columnas de suelo	130

RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 133

V.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	135
V.1.1 Análisis químico elemental	136
V.1.2. Difracción de Rayos X	139
V.1.3. Espectroscopia infrarroja.....	144
V.1.4. Análisis térmico.....	150
V.1.5. Superficie específica.....	157
V.1.6. Consideraciones finales	158
V.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS	161
V.2.1. MCPA.....	162
V.2.1.1. Influencia del tiempo de contacto y el pH.....	162
V.2.1.2. Efecto de la concentración: Isotermas.....	166
V.2.1.3. Caracterización de los productos de adsorción	169
V.2.1.4. Estudio de la desorción del plaguicida.....	173
V.2.2. Carbetamida.....	174
V.2.2.1 Influencia del grado de saturación en anión orgánico, tiempo de contacto y pH	175
V.2.2.2. Isotermas de adsorción de carbetamida sobre HTC0 ₃ , HTDDS y HTDDS ₅₀	178
V.2.2.3. Caracterización del sistema HTDDS-Carbetamida.....	180

V.2.2.4. Estudio de la desorción del plaguicida	183
V.2.2.5. Reciclabilidad del adsorbente	186
V.2.3. Metamitrona	188
V.2.3.1 Influencia de la naturaleza grado de saturación en anión orgánico, tiempo de contacto y pH.	189
V.2.3.2. Isotermas de adsorción	192
V.2.3.3. Caracterización del sistema HTDDS-Metamitrona	195
V.2.3.4. Estudio de la desorción del plaguicida	197
V.2.3.5. Reciclabilidad del adsorbente	199
V.2.4. Terbutilazina	200
V.2.4.1. Influencia de la naturaleza y grado de saturación en anión orgánico, tiempo de contacto y pH.	201
V.2.4.2. Isotermas de adsorción.	204
V.2.4.3. Caracterización de los productos de adsorción.	206
V.2.4.4. Estudio de la desorción del plaguicida.	209
V.2.5. Consideraciones finales sobre los resultados de adsorción de plaguicidas.	210
V.3. COMPORTAMIENTO DE LAS HIDROTALCITAS COMO SOPORTES PARA FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE PLAGUICIDAS.	213
V.3.1. MCPA	214
V.3.1.1. Preparación de formulaciones	214
V.3.1.2. Cinética de liberación del herbicida en agua	216
V.3.1.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo	217
V.3.1.4. Estudios de eficacia biológica	222
V.3.2. Carbetamida	224
V.3.2.1. Preparación de formulaciones	224
V.3.2.2. Cinética de liberación del herbicida en agua	225
V.3.2.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo	226
V.3.2.4. Estudios de eficacia biológica	229
V.3.3. Metamitrona	232
V.3.3.1. Preparación de formulaciones	232
V.3.3.2. Cinética de liberación del herbicida en agua	233
V.3.3.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo	234
V.3.2.4. Estudios de eficacia biológica	237
V.3.4. Terbutilazina	240
V.3.4.1. Preparación de formulaciones	240
V.3.4.2. Cinética de liberación del herbicida en agua	241
V.3.4.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo	243
V.3.4.4. Estudios de eficacia biológica	245

CONCLUSIONES	249
BIBLIOGRAFÍA	255



CAPÍTULO I:

INTRODUCCIÓN



I.1. PREFACIO

"Había una vez una ciudad en el corazón de los Estados Unidos donde toda la vida parecía transcurrir en armonía con su entorno...

...A lo largo de los caminos, laureles, viburnos y alisos, grandes helechos y flores salvajes hacían las delicias del ojo del viajero a través de casi todo el año. Aún durante el invierno, los costados de los caminos eran lugares hermosos, donde innumerables pájaros venían a comer las bayas y las semillas de las hierbas secas que emergían de la nieve...

...Así había sido durante muchos años, cuando los primeros colonos alzaron sus casas, cavaron sus aljibes y construyeron sus graneros...

...Entonces, una extraña peste se arrastró sobre el área y todo comenzó a cambiar. Alguna maldición se había abatido sobre la comunidad: enfermedades misteriosas barrieron con bandadas de gallinas; el ganado y las ovejas enfermaban y morían. En todas partes estaba la sombra de la muerte. Los granjeros hablaban de muchas enfermedades entre sus familias. En la ciudad, los doctores estaban cada vez más confundidos por nuevas clases de enfermedades que aparecían en sus pacientes...

Había una extraña quietud. Los pájaros, por ejemplo, – ¿Dónde se habían ido? Muchos hablaban de ellos, confundidos y perturbados. Las estaciones de comida en los patios estaban desiertas. Los pocos pájaros que se veían estaban moribundos; sólo temblaban violentamente y no podían volar. Era una primavera sin voces..."

Rachel Carson, 1962: "Silent Spring"

Con estos fragmentos de texto comienza el libro titulado "Silent Spring" ("Primavera Silenciosa") publicado por R. Carson en el año 1962, basados en una

situación real que tuvo lugar en Sheldon (EE.UU.), durante la cruzada que se llevó a cabo para exterminar al escarabajo japonés desde 1954 hasta 1961. En una población en la que se pulverizaron las tierras con Dicloro Difenil Tricloroetano (comúnmente denominado como DDT) para acabar con una invasión de escarabajos, se inició un proceso de fatales consecuencias. Los escarabajos medio muertos atrajeron a los pájaros insectívoros, la lluvia arrastró los componentes químicos, los cuales afectaron a las lombrices y contaminaron los charcos donde bebían diferentes aves. Ardillas, ratas almidoneras, conejos o zorras tigrillo fueron los siguientes en morir. Los pájaros que sobrevivieron quedaron estériles, ya que el DDT impide que la cáscara de los huevos se endurezca, con lo que se rompían antes de su ciclo natural. A medida que el DDT iba escalando niveles tróficos, aumentaba su concentración en tejidos biológicos.

El inicio de la fabricación generalizada de plaguicidas químicos y sus consecuencias, tras observar la eficacia del DDT contra ciertas plagas, que formó parte del comienzo de la denominada “revolución verde” (en torno a 1940-1949), también condujo a una incipiente concienciación ambiental en la sociedad sobre el uso descontrolado de este tipo de compuestos, cuyo origen podría establecerse con la publicación anteriormente citada (Carson, 1962). De este modo, en el año 1972 se prohibió el empleo de DDT en EEUU, y posteriormente en diversos países desarrollados, si bien no se dejó de fabricar hasta años después.

Sin embargo, no se debe de olvidar la primordial importancia de la agricultura para el ser humano, ya que sin duda alguna, es la base sobre la cual se sostiene el crecimiento demográfico de nuestra sociedad actual en su más amplio espectro. Así, con la revolución neolítica y debido a la drástica transición desde una forma de vida nómada, la población mundial alcanzó los 5 millones de habitantes (U.S. Census Bureau (USCB), 2009). El extraordinario desarrollo de nuevas tecnologías agrarias (revolución verde), coincidiendo prácticamente con la finalización de la Segunda Guerra Mundial, ha suscitado un ritmo de crecimiento poblacional exponencial hasta alcanzar varios miles de millones de habitantes en el planeta (*Figura I. 1*).

Este desmesurado crecimiento poblacional conlleva a que el acceso a los alimentos sea un problema prioritario, después del relativo a la disponibilidad de agua potable. Lejos de disminuir, el hambre en el mundo aumenta año tras año. El objetivo de la Cumbre Mundial sobre la Alimentación (CMA), consistente en reducir a la mitad el número de personas subnutridas en el mundo para 2015, es cada vez

más difícil de alcanzar para muchos países. Según las estimaciones más recientes de la “*Food and Agriculture Organization*” de las Naciones Unidas (FAO), el número de personas hambrientas en el mundo era de 923 millones en 2007, 80 millones más desde el período de referencia 1990-92 (FAO, 2008a). Esto convierte a la agricultura en un componente dominante en la economía mundial. La necesidad acuciante de producir alimentos en cantidad suficiente ha repercutido en unas prácticas agrícolas cada vez más agresivas en todo el mundo, originando la expansión hacia terrenos marginales (asociado a la agricultura de subsistencia), y a una utilización cada vez mayor de fertilizantes y plaguicidas con el fin de mantener rendimientos superiores. De hecho, la FAO, en su Estrategia sobre los recursos hídricos y el desarrollo agrícola sostenible, y la Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUMAD), en los capítulos 10, 14 y 18 de su Programa 21 (CNUMAD, 1992), han puesto de manifiesto la dificultad de garantizar un suministro suficiente de alimentos en el siglo XXI. Más recientemente, en el documento de la FAO sobre *el estado mundial de la agricultura y la alimentación* (SOFA, 2008), se expone que la principal atención de los gobiernos mundiales, especialmente en las últimas décadas, se centra en la alimentación y la agricultura, ya que, como se cita textualmente “la combinación de una diversidad de factores ha generado un aumento de los precios de los alimentos hasta los niveles más elevados desde la década de 1970 (en términos reales), con graves consecuencias para la seguridad alimentaria de las poblaciones pobres de todo el mundo (FAO, 2008a).

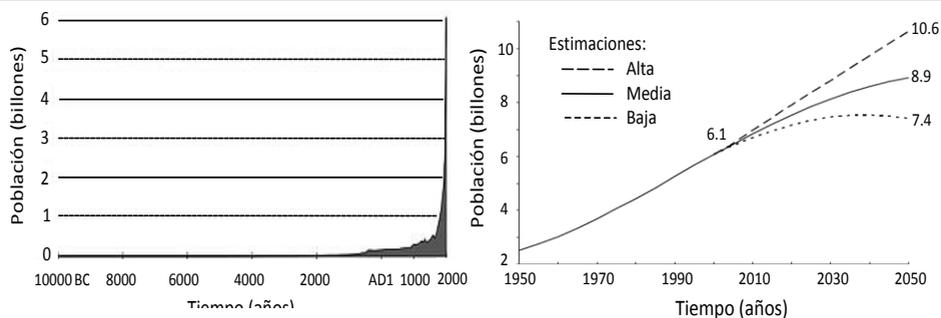


Figura I. 1. Crecimiento demográfico mundial. (Fuente: U.S. Census Bureau (USCB), 2009)

El aumento de la producción de alimentos ayudaría a restaurar el equilibrio entre la demanda y la oferta en un nivel de precios inferior. Para afrontar este reto en

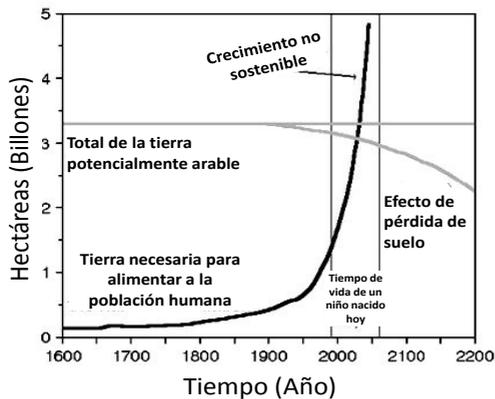


Figura I. 2. Requerimientos de tierra arable respecto al crecimiento poblacional (Fuente: U.S.Department of Agriculture, 1993)

sobreexplotación o el manejo inadecuado está incluso mermándose, pudiendo provocar una situación de crecimiento poblacional no sostenible (*Figura I. 2*). Todo ello sin tener en cuenta las nuevas demandas de materia prima para un sector bioenergético en expansión.

En definitiva, se crea la controversia entre el empleo de plaguicidas, para el incremento de la productividad que permita un crecimiento poblacional sostenido, y la calidad ambiental, que se ve comprometida por dicha actividad. Hasta hoy, la tendencia ha sido la utilización de sustancias tóxicas, inorgánicas y orgánicas, en suelos agrícolas, tales como plaguicidas, fertilizantes, enmiendas, residuos urbanos, subproductos de transformación de industrias agroalimentarias, etc., en detrimento de la calidad ambiental. Si se establece un balance de materia (y energía), desde un punto de vista ingenieril, para cada compartimento ambiental, que condiciona el equilibrio natural del sistema (Odum H.T., 1983), se deduce que un cambio importante en la cantidad de insumos lo alteraría con consecuencias más o menos graves, que afectarían también a la salud humana (*Figura I. 3*). Inicialmente, la propia capacidad amortiguadora y autoregenerativa que presentan los diversos compartimentos ambientales, capaces de asimilar y procesar cierta cantidad de materia exógena, de origen antropológico, ha amortiguado en cierto modo los efectos adversos provocados por el vertido continuado de estos contaminantes, apareciendo las consecuencias a más largo plazo. Una vez superada la capacidad del propio

los países en desarrollo, se debería incrementar el rendimiento de los cereales un 40 %, y las necesidades netas de agua para riego aumentarán en un 40-50 %. Se necesitarán entre 100 y 200 millones de hectáreas de tierra adicional, en especial en el África subsahariana y en América Latina (FAO, 2008b). Se prevé que el 80 % del aumento en la producción de alimentos debe generarse a partir del crecimiento de los rendimientos de los cultivos, ya que la cantidad de tierra arable del planeta es un recurso limitado y por factores como la

compartimento ambiental, se produce la contaminación del mismo, y por lo tanto, los efectos adversos sobre la economía y la salud humana.

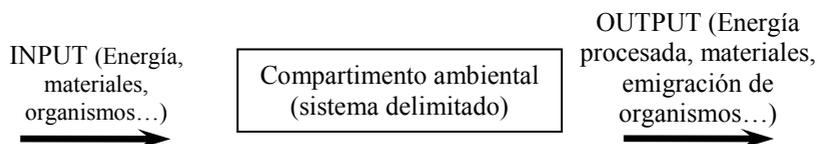


Figura I. 3. Medio ambiente y ecosistemas (Fuente: Odum et al., 1997)

En líneas generales, todo lo anteriormente expuesto representa el escenario en el cual se enmarca esta memoria. Queda patente la necesidad de buscar nuevos avances tecnológicos que permitan utilizar plaguicidas en la agricultura, reduciendo la cantidad aplicada, disminuyendo los riesgos de contaminación y tratando al mismo tiempo de maximizar los beneficios, con una aplicación más efectiva en los compartimentos ambientales receptores, formados por elementos interactivos profundamente interrelacionados. Un interés no sólo a nivel social sino también a nivel institucional y educacional, que debe de ser tratado sobre la base del conocimiento científico-tecnológico. Efectivamente, uno de los puntos clave, dentro de la política ambiental y agraria actual de la Unión Europea, donde se insiste reiteradas veces en el concepto “agricultura sostenible”, incluye la propuesta de Directiva marco sobre el uso sostenible de los plaguicidas como una de las siete principales estrategias temáticas de su Sexto programa de acción ambiental (6th EAP 6th EAP, 2010, 2002-2012). Por ello, en los últimos años se ha impulsado la innovación tecnológica, dentro del marco de una agricultura sostenible, donde cabe destacar el desarrollo e investigación de materiales apropiados para ser empleados como adsorbentes, barreras y estabilizadores de plaguicidas, que prevenga además la contaminación de suelos y aguas (Brixie y Boyd, 1994; Zheng et al., 2005; Sanchez-Martin et al., 2006; Gámiz et al., 2010). En este sentido, por ejemplo, diferentes materiales adsorbentes han sido propuestos recientemente como soportes para formulaciones de liberación lenta de plaguicidas dirigidas a reducir el impacto ambiental provocado por los mismos (Gerstl et al., 1998; Celis et al., 2002a; Polubesova et al., 2003; Fernández-Pérez et al., 2005; Cardoso et al., 2006).

Como alternativa a los materiales tradicionalmente estudiados en este campo, se pueden mencionar los compuestos de tipo hidróxido doble laminar (HDL), fácilmente sintetizables en el laboratorio, y que están recibiendo un marcado interés por la comunidad científica para su aplicación como adsorbentes de contaminantes orgánicos aniónicos en agua, como ácidos orgánicos carboxílicos (Chibwe y Jones, 1989; Tagaya et al., 1993; Carlino, 1997; Lee et al., 2004a), fenoles (Ulibarri et al., 1995; Cornejo et al., 2000a), ácidos húmicos y fúlvicos (Amin y Jayson, 1996; Seida y Nakano, 2000; Santosa et al., 2008), colorantes (Orthman et al., 2003; Nor Hanisah et al., 2007), surfactantes (Pavlovic et al., 1997; Pavan et al., 1998; Tao et al., 2009), así como plaguicidas (Celis et al., 1999b; Celis et al., 2000a; Lagaly, 2001; Pavlovic et al., 2005). En este sentido, los HDLs, se consideran prometedores como adsorbentes debido, fundamentalmente, a sus propiedades de intercambio aniónico y reacciones de reconstrucción del producto calcinado. Sin embargo, existe escasa información sobre su aplicación como adsorbentes de moléculas neutras y poco polares como son la mayoría de los plaguicidas empleados actualmente, y prácticamente no hay información para su uso como soportes de estos herbicidas en el desarrollo de nuevas formulaciones de liberación controlada, una vez adsorbido el herbicida, que disminuya la cantidad de ingrediente activo inmediatamente disponible.

De acuerdo al estado actual del empleo de hidróxidos dobles laminares en el campo de la descontaminación y prevención de la contaminación ligada al empleo de plaguicidas, el presente trabajo doctoral ha sido planteado con el fin de dar una visión general sobre la capacidad y el comportamiento de los HDLs como adsorbentes de varios plaguicidas de diferente naturaleza físico-química, y posteriormente, diseñar formulaciones de liberación lenta de los mismos en suelo, empleando como soportes los HDLs con el comportamiento más adecuado para tal fin.

A continuación, se incluye en los siguientes apartados de este capítulo información sobre los dos principales elementos que son objeto de estudio, para facilitar la comprensión de los diferentes aspectos que son planteados y tratados a lo largo de este trabajo. En primer lugar se han resaltado algunos de los aspectos más interesantes de los **plaguicidas** en el *apartado 1.2*, señalando brevemente en los primeros apartados algunos conceptos sobre estas sustancias, y la repercusión ambiental y social de su empleo. Seguidamente, se han analizado los principales factores que determinan la dinámica de estos compuestos en los compartimentos

ambientales, resaltando aquellos que afectan en mayor medida a los que son objeto de estudio en este trabajo. Finalmente, en el *apartado 1.3* se han desarrollado aspectos concernientes al origen, estructura, modo de preparación y las diversas aplicaciones de los **hidróxidos dobles laminares**, cuyo conocimiento facilitará la interpretación de los datos obtenidos en esta memoria.

I.2. LOS PLAGUICIDAS Y EL MEDIO AMBIENTE

I.2.1. Definición y clasificación

Un plaguicida (ó pesticida) es "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga" (FIFRA 1947), es decir, a combatir una plaga, como es definido por la Real Academia Española. Los plaguicidas son utilizados en diversos sectores económicos, como la agricultura, silvicultura, transporte (carreteras), zonas industriales, parques y en los hogares (jardines). Sin embargo, entre estos sectores la agricultura es, con diferencia, el principal usuario, con aproximadamente el 90% del total de plaguicidas vendidos (Brouwer et al. 1994).

El Real Decreto 3349/1983, sobre "Reglamentación técnico-sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas", modificado posteriormente por el R.D. 162/1991, establece la definición de plaguicida como aquella sustancia o ingrediente activo, así como las formulaciones o preparados que contengan uno o varios de ellos, destinados a cualquiera de los fines siguientes:

- Combatir los agentes nocivos para los vegetales y productos vegetales o prevenir su acción.
- Favorecer o regular la producción vegetal, con excepción de los nutrientes y los destinados a la enmienda de suelos.
- Conservar los productos vegetales, incluida la protección de las maderas.
- Destruir los vegetales indeseables.
- Destruir parte de los vegetales o prevenir un crecimiento indeseable de los mismos.
- Hacer inofensivos, destruir o prevenir la acción de otros organismos nocivos o indeseables, distintos de los que atacan a los vegetales.

En cuanto a la clasificación de los plaguicidas, se encuentran diversos tipos dependiendo de diversos criterios. Dos de los criterios más ampliamente usados son:

A) Atendiendo a la actividad del pesticida en cuanto al tipo de plaga o enfermedad que combate: herbicidas (para el control de hierbas), insecticidas (para el control de insectos), fungicidas (para el control de hongos), otros (como nematicidas, acaricidas, rodenticidas, molusquicidas).

B) Según la estructura química del compuesto activo: organofosforados, carbamatos, organoclorados, triazinas, piretroides, tiocarbamatos, derivados del ácido fenoxiacético, derivados de la urea, derivados de la curamida, entre otros. Algunos de estos compuestos presentan varias estructuras diferenciadas, por lo que es habitual efectuar subdivisiones de los mismos en subgrupos.

Existen otros criterios de clasificación, como el que considera la persistencia del plaguicida en el medio ambiente (persistentes, poco persistentes o no persistentes); según el estado de su formulación o de aplicación (gases, fumigantes, polvos, líquidos, etc); según el sector donde es aplicado (fitosanitario, ganado, industria alimentaria, ambiental, doméstico, etc);

En el citado RD 3349/83, los plaguicidas se clasifican según su grado de peligrosidad, atendiendo a dos aspectos. En primer lugar, según su grado de toxicidad (Baja peligrosidad, nocivos, tóxicos o muy tóxicos) y, en segundo lugar, otros efectos (corrosivos, irritantes o fácilmente inflamables)

I.2.2. Marco legislativo en materia de plaguicidas

I.2.2.1. Marco global

El incremento del volumen global de productos químicos comercializados ha provocado preocupación acerca de sus efectos a largo plazo en la salud humana y en el medio ambiente. En las últimas décadas, varios acuerdos internacionales se han centrado en controlar los riesgos asociados a las sustancias químicas peligrosas (SAICM, 2006).

Desde la primera Conferencia Internacional sobre el Medio Humano (Estocolmo, 1972) se ha planteado la necesidad de controlar los riesgos de las sustancias químicas peligrosas, centrando la atención internacional en temas medioambientales, especialmente los relacionados con la degradación ambiental y la

contaminación transfronteriza, y se señalaba el hecho de que la contaminación no reconoce los límites políticos o geográficos y afecta a los países, regiones y pueblos más allá de su punto de origen. Durante las décadas que siguieron a la Conferencia de Estocolmo, este concepto se amplió para abarcar temas medioambientales que requieren una acción conjunta de todos los países y regiones del mundo para enfrentarse a ellos de un modo efectivo. En la Cumbre para la Tierra de 1992 se reconoció internacionalmente el hecho de que la protección del medio ambiente y la administración de los recursos naturales deben integrarse en las cuestiones socioeconómicas de pobreza y subdesarrollo.

Asimismo, el documento sobre el Prior Informed Consent Agreement (PIC, 1998) o procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo (CFP), para ciertos productos químicos peligrosos y plaguicidas en comercio internacional, fue acordado en Rotterdam, Países Bajos, en septiembre de 1998. Este convenio también conocido como Convenio de Rotterdam entró en vigor el 24 de febrero de 2004 y tiene los siguientes objetivos:

- Promover la responsabilidad compartida y los esfuerzos conjuntos de las partes en la esfera del comercio internacional de ciertos productos químicos peligrosos a fin de proteger la salud humana y el medio ambiente frente a posibles daños, y
- Contribuir a su utilización ambientalmente racional, facilitando el intercambio de información acerca de sus características, estableciendo un proceso nacional de adopción de decisiones sobre su importación y exportación y difundiendo esas decisiones a las Partes.

Este Convenio se aplica a plaguicidas y productos químicos industriales que han sido prohibidos o rigurosamente restringidos por razones sanitarias o ambientales por algunos países y que han sido notificados para su inclusión en el procedimiento de PIC.

Más recientemente, el 6 de febrero de 2006, en Dubai, la Conferencia Internacional sobre la Gestión de los Productos Químicos (ICCM) aprobó el Enfoque Estratégico para la Gestión de los Productos Químicos (SAICM, 2006) que constituye un marco de política para la acción internacional ante los riesgos resultantes de los productos químicos, que brindará un marco de política para las actividades internacionales destinadas a lograr la meta del Plan de Aplicación de las Decisiones de Johannesburgo para que en 2020 los productos químicos se produzcan

y utilicen de manera que se reduzcan al mínimo sus efectos adversos. El éxito de su aplicación probablemente traiga consigo un mayor reconocimiento de la seguridad química como cuestión del desarrollo sostenible que concierne a todos los sectores y la aceleración de la creación de capacidad para ayudar a los países en desarrollo y a los países con economías en transición a lograr la gestión racional de los productos químicos. Entre los elementos propuestos del SAICM, se encuentran: un proyecto de declaración de alto nivel preparado por el Presidente del Comité Preparatorio, una estrategia de política global y un plan de acción mundial.

I.2.2.2. Marco europeo y español

La legislación española en materia de productos fitosanitarios está marcada fundamentalmente por las directrices que la UE establece.

La normativa básica de estos productos está referida a disposiciones de carácter ambiental, de salud y de seguridad en el ámbito de su producción, distribución y aplicación. Las disposiciones legislativas más importantes en esta materia (sin olvidar las contenidas en la Ley de Prevención de Riesgos Laborales, Ley General de Sanidad, Reglamento de Servicios de Prevención y similares, y que no son objeto de este estudio) se refieren a los aspectos que detallamos a continuación.

A) Límites máximos de residuos de plaguicidas

Es importante señalar que la presencia de plaguicidas en el agua potable tiene una repercusión económica desfavorable en los procesos de potabilización (Anselme et al., 1992), ya que según la Directiva de la CE sobre agua potable (80/778/EEC) y la Directiva 2000/60/EC, ningún plaguicida debe sobrepasar los 0.1 µg/l y la suma total de plaguicidas no debe superar los 0.5 µg/l. Esta directiva Marco del agua establece un marco jurídico con el fin de garantizar suficientes cantidades de agua de buena calidad en toda Europa (COM, 2007/0128), organizando la gestión de las aguas superficiales, continentales, de transición, aguas costeras y subterráneas, con el fin de prevenir y reducir su contaminación, fomentar su uso sostenible, proteger el medio acuático, mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos y paliar los efectos de las inundaciones y de las sequías.

Por otro lado, todos los alimentos destinados al consumo humano o animal en la Unión Europea (UE) están sujetos a un límite máximo de residuos de

plaguicidas (LMR) en su composición, con el fin de proteger la salud humana y animal. El Reglamento europeo 178/2006 reúne en un solo texto y armoniza los límites aplicables a los diferentes productos de alimentación humana o animal, y fija un límite máximo aplicable por defecto de 0.01 mg/kg, es decir, para todos aquellos casos en los que no se haya fijado un LMR para un producto o tipo de producto. Los LMR comprenden por una parte LMR específicos para ciertos alimentos destinados a las personas o los animales y, por otra, un límite general aplicable cuando no se haya fijado ningún LMR. Este reglamento pretende garantizar que los residuos de plaguicidas presentes en los alimentos no constituyan un riesgo inaceptable para la salud de los consumidores y los animales.

En el marco español estos límites máximos de residuos (LMR) de fitosanitarios/plaguicidas permitidos en productos vegetales se encuentran en el Anexo del Real Decreto 280/1994, de 18 de febrero. En el Real Decreto 569/1990 de 27 de abril, se fijaron los LMR de plaguicidas y su control en los productos alimenticios de origen animal. A través de estos reales decretos se han traspuesto las principales directivas europeas en materia de residuos de plaguicidas. Los anexos de estos reales decretos, donde se recogen las sustancias y límites autorizados, son actualizados sucesivamente de acuerdo con los nuevos límites fijados por la Comisión Europea.

B) Distribución, fabricación y uso de plaguicidas

La UE ha regulado la exportación e importación de productos químicos y aprobado el Convenido de Rotterdam de 1998, mediante la Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de noviembre de 2006. De esta forma se pretende mejorar la reglamentación internacional del comercio de determinados productos químicos y plaguicidas peligrosos a fin de proteger la salud humana y el medio ambiente.

Los productos fitosanitarios están regulados específicamente por la Directiva 91/414/CEE cuyo objetivo es, como se indica en su artículo primero, regular la autorización, comercialización, utilización y control en la UE de productos fitosanitarios en su presentación comercial. A través de las disposiciones de esta normativa, para que un producto pueda comercializarse debe de estar autorizado previamente e inscrito en el Registro Oficial de Productos Fitosanitarios. Esta directiva fue incorporada al ordenamiento español a través del RD 2163/1994, de 4

de noviembre, el cual es constantemente actualizado para adecuarlo a las disposiciones de la UE, fundamentalmente en lo que se refiere a la *Lista Comunitaria* de sustancias activas, donde se recogen las sustancias que se pueden emplear. El RD 3349/1983, de 30 de noviembre, recoge la reglamentación técnico-sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas. En este RD y en sus posteriores modificaciones se adoptan las disposiciones recogidas en las Directivas europeas 78/631/CEE, 81/187/CEE y 84/291/CEE

Recientemente, para llegar a una armonización de las prácticas sostenibles y el uso de plaguicidas, la Comisión incluyó la "estrategia temática sobre el uso sostenible de los plaguicidas" como una de las 7 estrategias de su política medioambiental de la UE 2002-2012, en su Sexto programa de acción ambiental (6th EAP, 2002-2012, COM, 2002/0349). En 2006, la Comisión publicó dos documentos:

- * Un documento de paraguas: la Comunicación de la Comisión sobre la estrategia temática para el uso sostenible de los plaguicidas

- * Un acto jurídicamente vinculante: la propuesta de la Directiva marco sobre el uso sostenible de los plaguicidas

A raíz de la propuesta de la Comisión publicada en 2006, el Parlamento Europeo finalmente aprobó oficialmente un texto de compromiso el 13 de enero de 2009. En la actualidad, el Consejo todavía debe respaldar el texto, tras lo cual la Directiva se publicará en el Diario Oficial y entrará en vigor el día siguiente al de su publicación. Sin embargo, los Estados miembros tienen hasta 2011 para poner en vigor sus disposiciones legislativas, reglamentarias y administrativas de conformidad con el contenido de la Directiva.

El marco legislativo al que se refiere el sexto Programa de Medio Ambiente, y en particular a la Directiva 91/414/CEE y a las directivas sobre residuos en alimentos, se centra principalmente en las etapas iniciales y finales de la vida útil de los plaguicidas, es decir, la autorización de sustancias para su uso en plantas como productos fitosanitarios (PPP) antes de su puesta en el mercado (prevención en origen) y los niveles máximos de residuos (LMR) en alimentos y piensos. Estas directivas están siendo objeto de revisión hoy día.

Sin embargo, en septiembre de 2009 se aprobó el Reglamento (CE) 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios (que deroga las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo). El nuevo Reglamento establece una lista de

sustancias activas, componentes químicos, para la fabricación de productos fitosanitarios en el ámbito de la Unión Europea. Los nuevos plaguicidas serán aprobados por las autoridades nacionales basándose en esa relación de sustancias. De este modo, los gobiernos aprobarán fitosanitarios a nivel nacional o mediante “reconocimiento mutuo”, obligatorio dentro de la misma zona, ya que, según el nuevo Reglamento, la UE estará dividida en tres zonas (norte, centro y sur) según las condiciones agrícolas, climatológicas y ecológicas de los países. España está incluida en la zona sur.

También es interesante comentar que en el año 2007 se aprobó el Reglamento REACH (Registro, Evaluación y Autorización de Sustancias Químicas), como un instrumento de gestión de sustancias químicas que será aplicado de forma escalonada hasta el 2018, año en el que estará totalmente desarrollado. Así se pretende controlar aquellas sustancias químicas producidas o importadas en cantidades superiores a una tonelada. Se trata de un reglamento concebido para completar y no para superponerse a otros textos legislativos de la UE. Por ello, no se aplicará a los casos ya contemplados en reglamentaciones equivalentes, como puede ser el caso de los biocidas o fitosanitarios (REACH, 2006(CE) nº 1907).

C) Residuos y envases de plaguicidas

No existe una normativa específica en materia de plaguicidas, pero al tratarse de sustancias recogidas en la Lista Europea de Residuos (Decisión 2000/532/CE, modificada por la Decisión 2001/118/CE), donde están recogidos como residuos peligrosos, son susceptibles de aplicación de la normativa española a través de la ley 10/1998 sobre residuos y la ley 11/1997 de envases y residuos de envases. Entre otras obligaciones, los residuos de plaguicidas deberán de ser tratados por un gestor de residuos peligrosos autorizado.

I.2.3. Evolución histórica de los plaguicidas

El desarrollo y utilización de los plaguicidas a lo largo de la historia es fundamental para entender cómo y por qué han representado una amenaza para el medio ambiente en los sistema acuáticos, y por qué esta amenaza se está intentando reducir en los países desarrollados, mientras que continúa siendo un problema en

muchos países en desarrollo. Stephenson y Solomon (1993) han esbozado la cronología presentada en la *Tabla I. 1.*

Tabla I. 1. Cronología del desarrollo de los plaguicidas (Stephenson y Solomon, 1993).

Período	Ejemplo	Fuente	Características
1800-1920	Primeros plaguicidas orgánicos, nitrofenoles, clorofenoles, creosota, naftaleno, aceites de petróleo	Química orgánica, productos derivados de la elaboración de gas de carbón, etc.	Con frecuencia, carecen de especificidad y eran tóxicos para el usuario o para organismos que no eran los destinatarios
1945-1955	Productos orgánicos clorados, DDT, HCCH, ciclodien. clorados	Síntesis orgánica	Persistentes, buena selectividad, buenas propiedades agrícolas, buenos resultados en materia de salud pública, resistencia, efectos ecológicos nocivos
1945-1970	Inhibidores de la colinesterasa, compuestos organofosforados, carbamatos	Síntesis orgánica, buena utilización de las relaciones estructura-actividad	Menor persistencia, cierta toxicidad para el usuario, algunos problemas ambientales
1970-1985	Piretroides sintéticos, avermectinas, imitaciones de las hormonas juveniles, plaguicidas biológicos	Perfeccionamiento de las relaciones estructura-actividad, nuevos sistemas de selección de objetivos	Cierta falta de selectividad, resistencia, costos y persistencia variable
1985-	Organismos obtenidos por la ingeniería genética	Transferencia de genes para plaguicidas biológicos a otros organismos y a plantas y animales beneficiosos. Alteración genética de las plantas para que resistan mejor a los efectos no deseados de los plaguicidas	Posibles problemas con mutaciones y fugas, perturbación de la ecología microbiológica, monopolio de los productos

El empleo de cada tipo de plaguicida ha variado a lo largo del tiempo y entre países. En general, los países industrializados consumen una mayor proporción de

plaguicidas, fundamentalmente herbicidas y fungicidas, que tratan de ser más selectivos y menos agresivos ambientalmente. En cambio, los países menos desarrollados continúan consumiendo plaguicidas de tipo insecticida de amplio espectro (no selectivos) y altamente tóxicos, de acuerdo a la clasificación de la OMS (Wesseling et al., 1997). Al menos hasta 1994, en tres países africanos (Tanzania, Kenia y Uganda) se continuaban empleando compuestos organoclorados como DDT, Dieldrin, Aldrin, Lindano y Campechlor en cultivos para alimentación humana y animal, los cuales están prohibidos en la mayor parte de los países (Mbakaya, 1994). En 1995 y 1996, Estados Unidos exportó casi nueve millones y medio de kg de plaguicidas prohibidos en dicho país, lo que representó unas 13 toneladas exportadas por día. Asimismo, 4200 toneladas de plaguicidas fueron sintetizados solamente para exportación, que no son evaluados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA) por riesgos ambientales o sanitarios (Smith, 1998). Esto coincide con la FAO, 1996, donde se pone de manifiesto una falta general de pruebas de plaguicidas en el tercer mundo.

En la actualidad, la cultura del mínimo laboreo y del cultivo intensivo ha promovido la utilización de una cantidad cada vez mayor de plaguicidas. Aunque el número utilizado a nivel global es muy elevado, la utilización más abundante suele estar asociada a un pequeño número de productos. En un estudio efectuado en Canadá, donde se tenía constancia de la utilización habitual de unos 50 plaguicidas, el 95 por ciento del total de la aplicación de éstos corresponde a nueve herbicidas concretos (FAO, 1996).

La *Figura I. 4* recoge datos recientes sobre la evolución en el empleo de plaguicidas a nivel español. Se puede observar que, solamente en agricultura, se ha utilizado alrededor de las 100000 toneladas de plaguicidas en los últimos años, de las cuales un 35% corresponde a herbicidas (MARM, 2009). Aunque el volumen de ventas se ha mantenido prácticamente constante en la última década, se debe mencionar que los procesos de intensificación agraria, sumados a un descenso de la cantidad de tierra potencialmente arable, han provocado un incremento en la cantidad de herbicida aplicado por unidad de superficie (AEPLA, 2010), lo cual agrava considerablemente el problema ambiental.

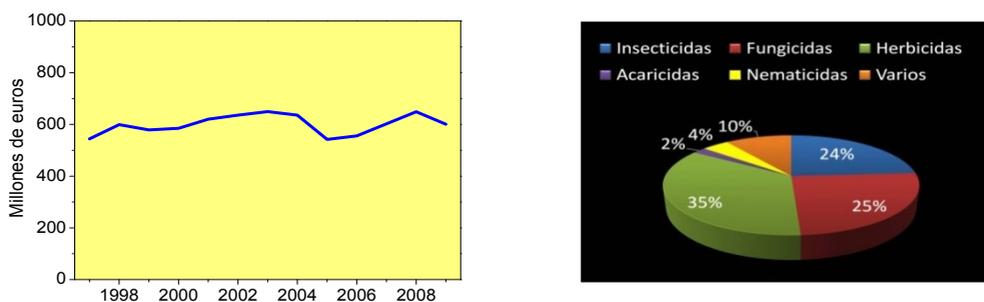


Figura I. 4. Izquierda: evolución del mercado español de fitosanitarios (AEPLA, 2010), y derecha: distribución de productos fitosanitarios vendidos en el año 2008 (MARM, 2009).

I.2.4. Efectos ambientales del uso de plaguicidas en la agricultura.

El empleo de plaguicidas ha contribuido al aumento de la producción agrícola de forma global, a pesar de las consecuencias ambientales. Estos compuestos agroquímicos resultan imprescindibles para mantener el nivel de producción y calidad de los alimentos para la sociedad ya que, según la FAO, el cese del empleo de estos productos fitosanitarios en un país desarrollado como EEUU reduciría el 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). Estudios realizados en Australia estiman que los beneficios del uso de plaguicidas en dicho continente se encuentran dentro del rango de 4-5 billones de dólares anuales. Las pérdidas financieras debido únicamente a las malas hierbas han sido estimadas en 3.3 billones de dólares cada año (Combella, 1989). Las pérdidas debidas a plagas animales son también altas. Por ejemplo, los conejos dentro de la industria agropecuaria pueden costar 600 mill. de \$ en pérdidas de producción de cultivos. Las plagas de ratones en el Sur de Australia en 1993 dieron lugar a pérdidas de 64.5 mill. de \$ (Caughley et al., 1994). De acuerdo a las prácticas estadounidenses, Lebaron, (1990) estimaron que por cada dólar invertido en investigación en el uso de plaguicidas, se produce un beneficio directo para los agricultores dentro del rango de 3-5 mill. de \$. Sin embargo, en sistemas de cultivos hortícolas, el ratio de beneficio/coste es probablemente mucho mayor que lo que representan los costes para el control de

plagas (5-10% del gasto total), ya que previenen del rango de 30-90% de la pérdida de cultivo (Kookana et al., 1998).

El problema desde el punto de vista ambiental (y económico), reside en que se estima que tan solo un 1 % del total de plaguicida aplicado alcanza el organismo “blanco”, mientras que aproximadamente el 25 % se queda retenido en el follaje, el 30% llega al suelo y el 45 % es exportado directamente a la atmósfera y a los sistemas acuáticos por escorrentía y lixiviación (Pimentel y Levitan, 1986, Brady y Weil, 1996). Esto conlleva a que el excedente de plaguicida no efectivo o residual, puede ser transportado desde el suelo hacia otros compartimentos ambientales pudiendo entrar en contacto con los organismos, incluyendo los seres humanos (Wesseling et al., 1997).

Según Boroukhovitch, 1992 el uso inadecuado de los plaguicidas puede provocar problemas bioecológicos y contaminación ambiental. Entre los primeros menciona la eliminación de enemigos naturales de plagas y enfermedades, resistencia a las mismas, surgimiento de nuevas especies como plagas y eliminación de fauna útil, entre otros. Esto puede provocar cambios en los ecosistemas, donde al eliminarse por los plaguicidas los parásitos o depredadores que controlan de manera natural a determinadas poblaciones de organismos, estos aumentan su número hasta niveles elevados, constituyéndose en una nueva plaga inducida por la misma aplicación de plaguicidas. Por otra parte, la aplicación masiva de plaguicidas puede producir resistencia de las plagas, lo que provoca que al cabo de algunos años el producto sea ineficiente, aún a dosis más elevadas o aplicaciones más frecuentes.

También se debe de tener en cuenta que el uso de plaguicidas facilita las prácticas del mínimo laboreo o de no laboreo, que junto con la rotación de cultivos, contribuye directamente a la protección del medio, la reducción tanto de la degradación del suelo como de las pérdidas por escorrentía de nutrientes y otros contaminantes. En la agricultura de regadío, los herbicidas no sólo controlan las malas hierbas en los cultivos, sino también facilitan la operación de miles de kilómetros de canales de riego y drenaje (Prathapar y Bowmer, 1991). Con el empleo correcto de los plaguicidas es previsible que los efectos adversos sobre el ambiente sean leves. Sin embargo, aun con un uso correcto de los mismos, se han detectado trazas de residuos en aire, agua y suelo, lo que suscita el incremento de alarma social frente a este tipo de contaminantes debido a los nefastos efectos que potencialmente causan en el resto de organismos.

Debido a esto, en las últimas décadas se ha producido un enorme cúmulo de información sobre el destino y el comportamiento de los plaguicidas en los distintos compartimentos ambientales acuáticos y terrestres (*Figura I. 5*). La mayoría de estos trabajos han sido realizados en Europa y América del Norte (Cheng, 1990; Beck et al., 1993; Funari et al., 1995; Flury, 1996).

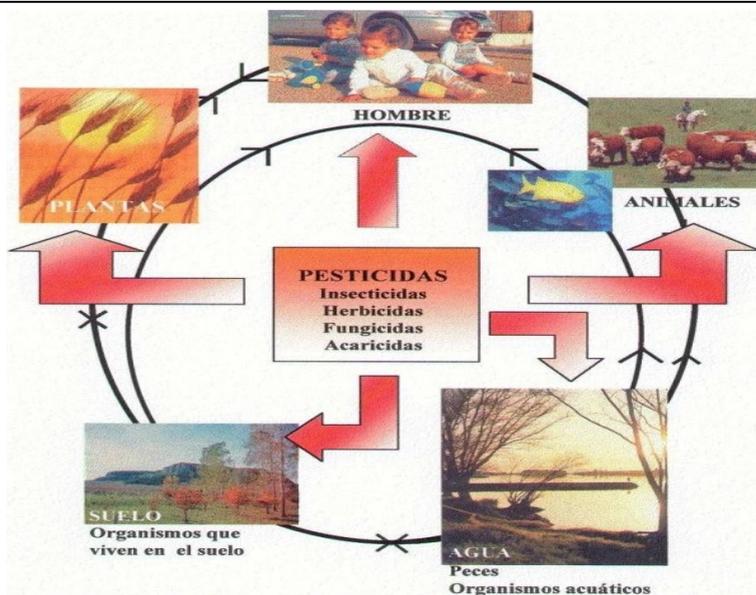


Figura I. 5. Distribución de los plaguicidas en el medio ambiente

El agua es el compartimento ambiental más sensible al uso de plaguicidas en la agricultura. Los residuos de estos compuestos que se encuentran en las aguas superficiales y subterráneas aumentan continuamente como resultado de su creciente y continuado empleo en agricultura y otros campos de actividad. Es un hecho que se ha puesto de manifiesto en diversos estudios de monitorización de aguas subterráneas (US-EPA, 1994; Chiron et al., 1995; Fernandez-Gutierrez et al., 1998; Penuela y Barceló, 1998; Frenich et al., 2001), superficiales (Pico et al., 1994; Lampman, 1995; Sánchez-Carmanzano et al., 1995; Biziuk et al., 1996; Carabias Martínez et al., 2000; Vidal et al., 2002), marinas (Serrano, 2002) e incluso aguas tratadas para consumo humano (Serrano, 2002). Es evidente que la actividad agraria se desarrolla en una simbiosis de tierras y aguas y, como se señala claramente en el documento FAO,

1990), "... deben adoptarse las medidas adecuadas para evitar que las actividades agrícolas deterioren la calidad del agua e impidan posteriores usos de ésta para otros fines". Además, la agricultura es el mayor usuario de agua dulce a escala mundial, así como el principal factor de degradación de los recursos hídricos superficiales y subterráneos, y se justifica la preocupación existente por sus repercusiones en la calidad del agua a escala mundial. Los expertos prevén que, como en muchos países es ya imposible solucionar el problema de la contaminación mediante dilución (en otras palabras, el régimen de caudal está totalmente utilizado), la calidad del agua dulce se convertirá en la principal limitación para el desarrollo sostenible de esos países a comienzos del siglo próximo. Tendrá efectos no sólo ambientales sino económicos. Es lo que se trató de poner de manifiesto en la reunión de expertos de 1994 sobre ordenación de la cantidad y calidad del agua, convocada por la Comisión Económica y Social para Asia y el Pacífico (CESPAP), donde se puso de relieve que las instituciones de financiación agrarias tienen ahora en cuenta el coste de las medidas correctoras de la contaminación del agua, con relación a los beneficios económicos (Ongley, 1996).

Es fundamental identificar algunas de las causas por las que los plaguicidas llegan al agua: deriva de pulverizaciones, lixiviación hacia capas freáticas, lavado de equipos y elementos de aplicación en fuentes de agua, mala eliminación de desechos de plaguicidas y envases, rotura de envases y accidentes con vuelco de productos hacia fuentes de agua, etc. (Boroukhovitch, 1992).

También, se debe de mencionar que en la UE se exigen hasta 100 pruebas específicas sobre los efectos en la salud y el medio ambiente, teniendo éstas una duración media de 9 años con un coste de hasta 200 millones de euros. Sin embargo, en muchos casos la documentación está limitada sólo a las pruebas de toxicidad y no incluye los impactos del uso continuo. Con el uso a largo plazo, los pesticidas están presentes en niveles bajos permanentes en aguas (Cooper et al., 1991) y pueden causar efectos subletales, todavía desconocidos.

Queda patente que para un uso eficiente de los plaguicidas que conlleve un mínimo riesgo de impacto ambiental, es necesario tener un conocimiento profundo de los procesos que afectan a estos compuestos en el ambiente. De este modo, se podrá incidir en ellos para intentar conciliar los criterios o al menos avanzar hacia un compromiso de máxima eficacia y mínimo impacto, así como para establecer las estrategias de prevención y remediación más adecuadas.

A continuación se desarrollarán los procesos más relevantes conocidos que afectan a los plaguicidas en el suelo, con especial atención a aquellos implicados en la contaminación de suelos y aguas.

1.2.5. Dinámica de plaguicidas en el compartimento ambiental.

Aunque el comportamiento óptimo del plaguicida implica su presencia en el lugar y momento apropiado, una vez que llega al suelo o a la planta, el plaguicida experimenta una serie de procesos consecuencia del carácter dinámico del compartimento ambiental, que por una parte restan eficacia al plaguicida, por disminuir su disponibilidad para la plaga a combatir, y por otra ocasionan su presencia en lugares no deseados, con los consiguientes problemas ambientales.

Los plaguicidas pueden llegar al suelo fundamentalmente mediante su aplicación directa al mismo (sobre todo en el caso de herbicidas de pre-emergencia), o al caer de las partes aéreas de la vegetación a la cual es aplicado. También pueden llegar al suelo aquellos residuos de plaguicida de los restos de los vegetales que quedan en el suelo, o por acción de la lluvia o el viento aquel plaguicida que se encuentra suspendido en la atmósfera.

Además de su función como ecosistema terrestre y productor de alimentos, el suelo juega un papel único como filtro, amortiguador y sistema de transformación para los contaminantes de origen humano. Actúa como un verdadero filtro donde los compuestos químicos son degradados mediante mecanismos biológicos y no biológicos, y como barrera puesto que es capaz de retener ciertos compuestos y prevenir su lixiviación hacia aguas subterráneas y la volatilización. Sin embargo, no siempre el suelo actúa como un sumidero natural de xenobióticos ya que éstos se pueden mover hacia otros compartimentos ambientales como las aguas subterráneas aledañas. Esto dependerá fundamentalmente del compuesto en cuestión y del funcionamiento general del ecosistema (*Figura I. 6*).

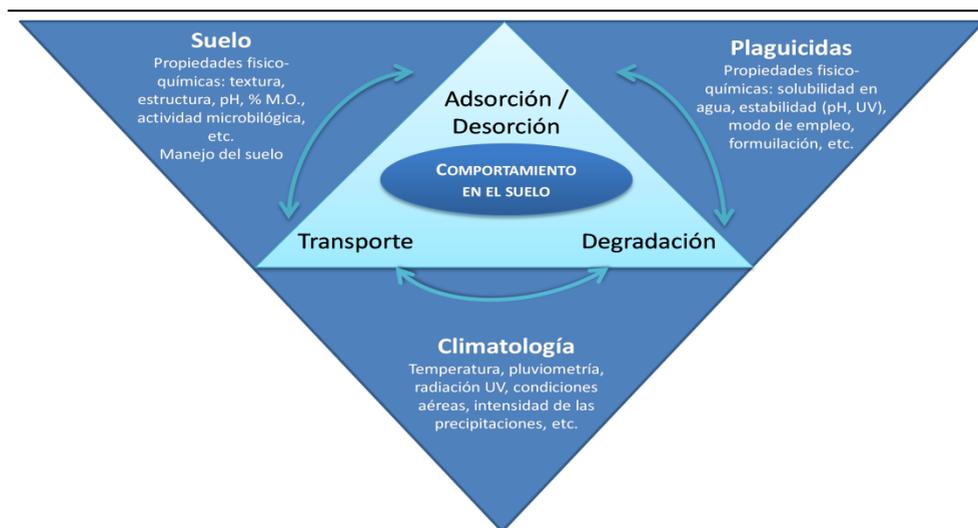


Figura I. 6. Factores y procesos que afectan al comportamiento de los plaguicidas en el suelo.

Una vez el plaguicida se encuentra en el suelo, los procesos que tienen lugar comienzan a actuar de manera simultánea (Zhang et al., 1993). Dichos procesos se pueden dividir en dos grandes grupos: **procesos de transferencia** y de **transformación** (Figura I. 7). Los procesos de transferencia son aquellos en los que la naturaleza química del plaguicida no se ve afectada e implican mecanismos físico-químicos o biológicos que dan lugar a transferencias entre diferentes sistemas, como suelo-agua, suelo-aire, etc. Entre los mecanismos de transferencia se pueden destacar: adsorción-desorción, lixiviación, escorrentía, volatilización y absorción. Por el contrario, aquellos procesos que implican cambios en la estructura del plaguicida son denominados como procesos de transformación (degradación química, biodegradación y fotodegradación). En los procesos de transformación, el plaguicida se modifica o degrada en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor toxicidad.

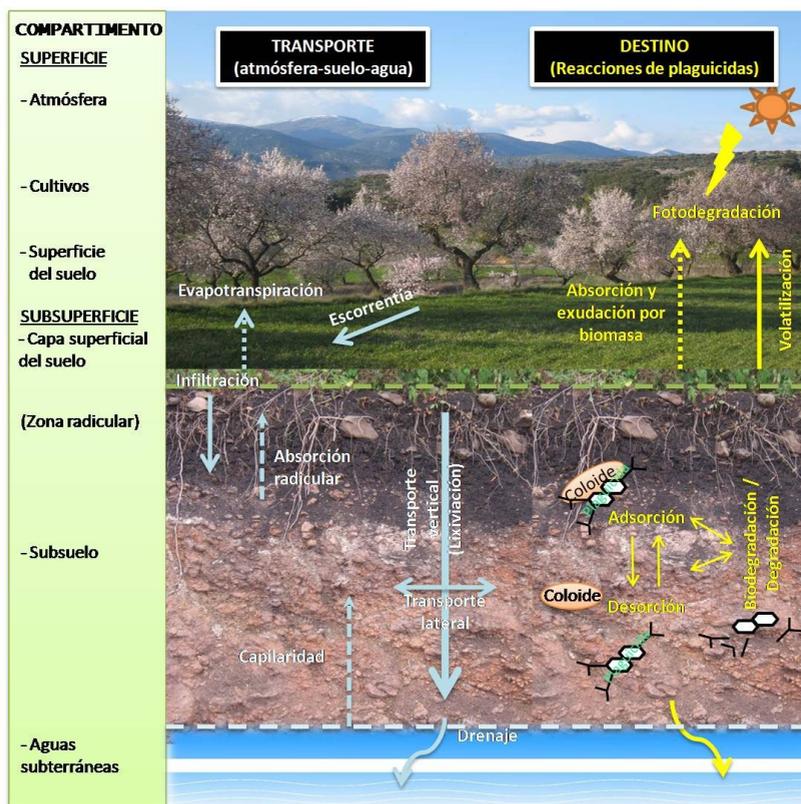


Figura I. 7. Principales procesos que gobiernan el transporte y el destino de los plaguicidas en el suelos.

I.2.5.1. Procesos de transferencia

I.2.5.1.1. Adsorción – Desorción

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de adsorción es fundamental en el comportamiento de los plaguicidas en el suelo, ya que afecta a la movilidad del plaguicida y a su persistencia, disminuyendo su disponibilidad para su biodegradación, lixiviación y volatilización. Es un proceso fundamental que determina la accesibilidad de los plaguicidas a los organismos a los cuales van destinados, y su potencial para alcanzar al resto de organismos, por ejemplo a través de la contaminación del agua. Se trata del proceso físico-químico mediante el cual un

plaguicida presente en la disolución del suelo interacciona enlazándose a sus partículas. El proceso inverso, la desorción, conlleva a que los plaguicidas estén disponibles para su transporte y procesos de degradación.

Un ejemplo de lo anteriormente expuesto, lo constituyen los mecanismos de interacción con el material particulado, los elementos del suelo como los coloides inorgánicos y orgánicos, los sedimentos de ecosistemas acuáticos, organismos/especies contaminantes, compuestos orgánicos, etc. que da lugar a procesos de adsorción/desorción determinados por las características físico-químicas del adsorbato, del adsorbente y del medio en el que se produce la interacción.

El concepto de adsorción se cree que fue introducido por primera vez por Kayser en 1881 para describir algunas de sus experiencias sobre la condensación de gases sobre una superficie, fenómeno descubierto por Scheele en 1773 y Fontana en 1777 independientemente (Tien, 1994; Dabrowski, 2001).

La adsorción es un proceso dinámico en el cual ciertos componentes que se encuentran en una fase fluida (generalmente líquida o gaseosa), a los que se les suele denominar como adsorbato, se transfieren continuamente a la superficie de un sólido adsorbente donde quedan retenidos. Generalmente, en los compartimentos ambientales es habitual que el proceso de adsorción se produzca predominantemente en fase acuosa. A este medio global donde se produce la adsorción se le suele denominar como disolución o disolvente. La adsorción está controlada, por un lado, por la incompatibilidad del soluto con la fase fluida y por otro, por un conjunto de interacciones con la fase sólida. Existen varias fuerzas atractivas entre las moléculas de soluto y las moléculas de la superficie sólida o adsorbente, teniendo todas ellas su origen en las interacciones entre los núcleos y los electrones. Podemos distinguir entre interacciones físicas o químicas, de acuerdo al tipo de fuerza atractiva predominante. En la mayoría de los casos, en la adsorción de plaguicidas pueden intervenir varios tipos de interacciones (Bi et al., 2006), teniendo lugar cambios de entalpía y entropía en el sistema que favorecen la adsorción del adsorbato en el adsorbente (Cornejo y Hermosín, 1996).

En la adsorción de plaguicidas, al tratarse fundamentalmente de compuestos orgánicos, se podrán encontrar interacciones de tipo *fuerzas de Van der Waals*, como por ejemplo para el caso de la adsorción del picloram o el imazetapir sobre ácidos húmicos (Nearpass, 1976; Senesi et al., 1997). Interacciones de tipo *iónico*, que se dan en plaguicidas aniónicos o catiónicos como el 2,4-D, MCPA sobre hidróxidos dobles laminares (Lakraimi et al., 1999; Cardoso y Valim, 2006), o plaguicidas de la

familia de las triazinas (Roy et al., 2000; Herwig et al., 2001). *Interacciones hidrofóbicas*, que son un mecanismo importante de adsorción en plaguicidas de tipo neutro, como el caso del triadimefón (Celis et al., 2000a), norflurazona (Nir et al., 2000) o hexazinona (Celis et al., 2002a). Interacciones de tipo *enlace de hidrógeno*, que se suelen dar en moléculas con grupos funcionales con Nitrógeno u Oxígeno, elementos altamente electronegativos, que tienden a formar este tipo de enlace, como en el caso de tiazafurón (Cox et al., 1995) e imazaquin (Ferreira et al., 2002).

Otro tipo de interacciones que se pueden dar en la adsorción de plaguicidas son *enlaces covalentes*, frecuentemente facilitados por reacciones de tipo enzimáticas y fotoquímicas. Suelen darse en plaguicidas con grupos fenólicos sobre sustancias húmicas (Bollag y Myers, 1992; Senesi, 1992). Complejos formados por *transferencia de carga* como en la atrazina (Senesi, 1992). También, enlaces de *cambio de ligando*, observados en herbicidas de tipo s-triazinas y plaguicidas aniónicos (Nearpass, 1976; Senesi, 1992).

La mayoría de plaguicidas son moléculas de tipo orgánico de baja polaridad o apolares, por lo que las interacciones más importantes que tienen lugar suelen ser de tipo hidrofóbicas. La magnitud de las fuerzas de adsorción se puede estimar, de manera global, a partir de las medidas de los calores diferenciales de los procesos de adsorción. Interacciones más específicas dan lugar a calores de adsorción más altos, promovándose así la adsorción de moléculas hidrofóbicas (solvo-fóbicas) debido a gradientes termodinámicos importantes que repelen a las moléculas de disolvente en que se encuentran disueltas (Hamaker y Thompson, 1972). El efecto hidrofóbico se podría explicar brevemente del siguiente modo: las moléculas de agua se encuentran interaccionando entre sí, en la fase líquida, coordinándose tetraédricamente a otras cuatro a través de enlaces de hidrógeno, con una estructura similar a la del hielo cristalino. Así, una molécula apolar permanece en la disolución acuosa de acuerdo a la distribución de las moléculas de agua tipo hielo siendo la reacción de disolución generalmente exotérmica. Esta entalpía favorable de disolución es contrarrestada, sin embargo, por una entropía desfavorable como consecuencia del mayor orden de las moléculas del disolvente (Nemethy y Scheraga, 1962). Así, las moléculas hidrofóbicas son adsorbidas siempre que el sistema alcance un estado termodinámicamente favorable a la adsorción, es decir, cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son más favorables energéticamente respecto a las interacciones adsorbato-agua.

La **desorción**, como se ha comentado anteriormente, es el proceso inverso a la adsorción, en el que el adsorbato es transferido desde su estado adsorbido al disolvente. Cuando la desorción es total, se habla de que el proceso de adsorción es reversible. Sin embargo, es habitual encontrar desorción parcial del adsorbato o incluso nula, cuando parte o todo el adsorbato está irreversiblemente adsorbido (Celis y Koskinen, 1999a). Mientras que la adsorción de compuestos orgánicos por el suelo y sus constituyentes ha sido ampliamente documentada, la desorción se encuentra mucho menos estudiada. Sin embargo, la liberación (desorción) de los contaminantes adsorbidos presenta una importancia primordial para conocer la distribución del compuesto en el compartimento ambiental, llegando a ser especialmente importante para predecir su comportamiento y movilidad en compartimentos ambientales contaminados y desarrollar estrategias de remediación adecuadas (Scheidegger y Sparks, 1996)

Concepto de equilibrio de la adsorción. –

Los procesos de adsorción y desorción de moléculas sobre la superficie de un sólido, son dinámicos e intrínsecamente relacionados, teniendo lugar de manera continuada a lo largo del tiempo, donde las moléculas orgánicas se adsorben y desorben, alcanzando un estado final denominado como equilibrio dinámico de la adsorción. La forma más sencilla de expresar el equilibrio de adsorción de un compuesto orgánico es:

$$C_e \rightleftharpoons C_s \quad \text{(Ecuación I. 1)}$$

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

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

La ecuación anterior implica una relación directamente proporcional entre la concentración de adsorbato en el disolvente o fase líquida y la concentración en el sólido ó fase sólida. Esta forma lineal generalmente describe correctamente el equilibrio a bajas concentraciones de adsorbato en la fase líquida. Sin embargo, es muy habitual los casos en los cuales la relación entre la cantidad adsorbida y la cantidad en disolución no es lineal, por lo que el valor de K_d depende de la concentración a la que se trabaje.

Isotermas de adsorción

La caracterización y cuantificación del proceso de adsorción requiere información relativa a la naturaleza y estado del equilibrio termodinámico que conduce a dicho proceso. Como se ha dicho anteriormente, este equilibrio se manifiesta como la distribución final del plaguicida entre la fase sólida o estado adsorbido (C_s) y la fase acuosa o estado disuelto (C_e). La relación que describe al equilibrio, a una determinada temperatura, es lo que se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. Existen dos tipos de métodos para la determinación de plaguicida adsorbido (C_s):

- Método directo: donde se determina la cantidad de soluto adsorbida en el sólido tras la extracción del mismo mediante un procedimiento adecuado.
- Método indirecto: la cantidad de plaguicida adsorbido viene dada por la diferencia entre la cantidad de adsorbato inicial y la cantidad que queda en disolución.

Giles et al., (1960) propusieron cuatro tipos generales de isotermas de adsorción, dependiendo de su forma, y especialmente la del tramo inicial, a partir de las cuales se obtiene información del mecanismo de adsorción, la naturaleza del adsorbato y de la superficie del adsorbente. En la *Figura I. 8* se muestran las cuatro clases de isotermas de adsorción:

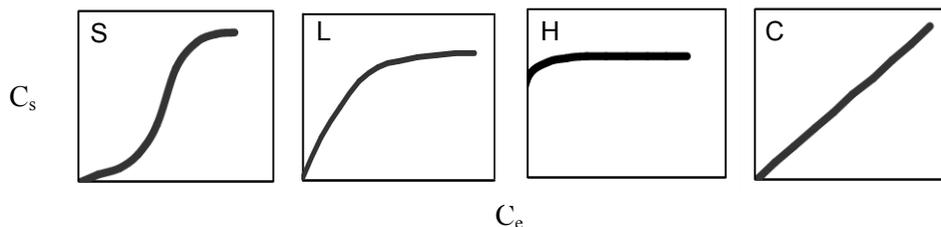


Figura I. 8. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles et al., (1960).

Isoterma tipo S: caracteriza a sistemas en los que el aumento de la concentración de adsorbato en la disolución favorece su adsorción. Por lo tanto presentan una zona inicial donde la intensidad de la adsorción es baja y una segunda zona, de mayor pendiente, indicando la atracción que ejercen las moléculas adsorbidas por el resto de moléculas disueltas y que favorece su adsorción. Por lo tanto, suelen indicar la existencia de una interacción específica entre el adsorbato y el adsorbente, una atracción intermolecular moderada y una competencia fuerte entre moléculas de adsorbato y disolvente por los sitios de adsorción

Isoterma tipo L: la forma de este tipo de isothermas indica la dificultad para que las moléculas de adsorbato encuentren sitios de adsorción vacantes a medida que progresa la adsorción. Caracterizan a sistemas en los que el adsorbato presenta alta afinidad por el adsorbente y escasa competencia soluto-disolvente por los sitios de adsorción. Cuando estos sitios se agotan, se alcanza el *plateau* de estas isothermas, es decir, el adsorbente alcanza su saturación.

Isothermas de tipo H: caracterizan a sistemas donde el adsorbato presenta una alta afinidad por el adsorbente, siendo la adsorción total en disoluciones con baja concentración de adsorbato. Se trata de un caso extremo de las isothermas de tipo L y suelen ser poco habituales, dándose para adsorbatos voluminosos como especies poliméricas o en la adsorción de micelas.

Isothermas tipo C o de reparto constante: Se caracterizan por presentar una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo en la disolución de equilibrio. Debido a que es el tipo de curva que se obtiene para el reparto de un soluto entre dos disolventes inmiscibles, algunos autores utilizan el término partición o reparto del soluto entre el adsorbente y la disolución (Chiou et al., 1979; Rutherford et al., 1992). Con la mayoría de los compuestos químicos, en un

estrecho rango de concentraciones bajas se obtiene este tipo de isothermas con cualquier adsorbente.

Ecuación de adsorción: Freundlich

Para representar numéricamente las isothermas de adsorción de los plaguicidas en suelos y sus componentes, éstas suelen ajustarse a ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción, entre las cuales destaca la ecuación de Freundlich por tener un uso extendido en la literatura científica.

La ecuación de Freundlich es una ecuación empírica que relaciona la cantidad de soluto adsorbido con la concentración en equilibrio existente en disolución. Se puede expresar como:

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

o por su expresión logarítmica:

$$\log C_s = \log K_f + N_f \cdot \log C_e$$

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 coincide con la cantidad de soluto adsorbido para una concentración de equilibrio $C_e = 1$, por lo que es considerado como una medida de la capacidad de adsorción del sólido para el soluto en cuestión. El parámetro 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 la adsorción. El valor de K_f se puede utilizar para comparar la adsorción en 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 cerca del intervalo de concentraciones experimentales (Hermosín et al., 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 se define como el cociente entre C_s y C_e para una concentración inicial dada y en este caso sería 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 (Green y Karickhoff, 1990).

Factores que afectan a la adsorción

En realidad el valor de K_d ó K_f depende de varios factores, que están estrechamente vinculados por su influencia en el proceso de adsorción. En el caso de la adsorción de plaguicidas, son varios los factores que afectan a la adsorción sobre el suelo (Calvet, 1989):

- Propiedades moleculares del plaguicida
- Propiedades de la fase sólida o adsorbente
- Características y composición de la fase líquida o disolvente.
- Otros factores globales del sistema

1) Propiedades moleculares del plaguicida (adsorbato)

Las características físico-químicas más importantes del plaguicida, vinculadas al proceso de adsorción, pueden dividirse en tres categorías: la estructura, el tamaño/forma de la molécula y la carga/polaridad.

La naturaleza de los grupos funcionales y su posición, así como las insaturaciones en la molécula, afectan al balance hidrofóbico-hidrofílico (Bailey y White, 1970) y determinan el carácter químico del plaguicida. A su vez, plaguicidas cargados, positiva o negativamente, podrán presentar interacciones iónicas con sólidos cuya superficie se encuentre cargada de manera opuesta. En el caso de plaguicidas no cargados, pero con una cierta polaridad en su estructura, pueden

interaccionar con la superficie del adsorbente mediante enlaces de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc. Por otro lado, en las moléculas con un carácter apolar marcado, las interacciones hidrofóbicas jugarán un papel fundamental.

El tamaño molecular también influye en la adsorción, ya que está relacionado con la solubilidad del compuesto en agua o su coeficiente de reparto entre el agua y un disolvente orgánico (como el octanol). De manera general, la solubilidad en agua disminuye conforme se incrementa el peso molecular del plaguicida. Existen trabajos donde se correlacionan ambos parámetros con la adsorción del plaguicida a diferentes adsorbentes (Ward y Holly, 1966; Gerstl y Mingelgrin, 1984; Calvet, 1989; Chiou y Kile, 1994; Nemeth-Konda et al., 2002). Sin embargo, dada la complejidad del proceso de adsorción, generalmente es difícil establecer una relación clara entre la solubilidad en agua y la adsorción, incluso para una misma familia de plaguicidas.

2) Propiedades de la fase sólida (adsorbente)

La adsorción de los plaguicidas en el suelo es fundamentalmente debida a sus constituyentes orgánicos y minerales, siendo difícil de separar el papel que juega cada uno de ellos debido a que, generalmente, se encuentran asociados (Celis et al., 1998b; Celis et al., 1999a). Dicho de otro modo, el suelo es una matriz compleja, debido a la gran heterogeneidad del mismo, en cuanto a número, distribución y asociación de sus constituyentes. Por lo tanto, es interesante el estudio de la contribución de los constituyentes del suelo más activos en la adsorción de los plaguicidas. En este sentido, los componentes coloidales del suelo (materiales con un tamaño inferior a 2 μm), son los que entrañan un mayor peso en el proceso de adsorción de compuestos orgánicos del suelo, por su alta superficie específica y gran reactividad superficial. Se pueden distinguir dos fracciones coloidales distintas: mineral y orgánica.

La fracción coloidal mineral está formada por los minerales de la arcilla (fundamentalmente filosilicatos), óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos. Los filosilicatos son compuestos laminares de la fracción mineral de la arcilla, formados por láminas apiladas, compuestas a su vez por capas tetraédricas de Si-O y octaédricas formadas generalmente por M-(O-OH), donde M puede ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , etc. dando lugar a diferentes tipos de minerales filosilicatos. Por otro lado, la sustitución del ión Si^{4+} de la capa tetraédrica por iones de menor carga como el Al^{3+} o

el Mg^{2+} (fenómeno denominado como sustitución isomórfica), origina un exceso de carga negativa permanente que es compensado por cationes que entran en el espacio que existe entre las láminas. La cantidad de cationes que es necesario intercalar en dicho espacio determina la capacidad de intercambio catiónico (CIC), y es característica de cada filosilicato. Esta propiedad es fundamental en la adsorción de compuesto orgánicos catiónicos (Calvet, 1989). Asimismo, también se ha puesto de manifiesto la existencia de micrositios hidrofóbicos entre las cargas que posibilitan la adsorción de moléculas orgánicas neutras mediante interacciones hidrofóbicas (Laird, 1996; Celis et al., 1997a).

Por otra parte, y dentro de la fracción coloidal mineral, se debe de nombrar a los óxidos metálicos, que tienen también propiedades importantes en cuanto a la adsorción de compuestos orgánicos, y al igual que los filosilicatos, presentan una alta superficie específica y reactividad. La forma cargada de estos compuestos depende en gran medida del pH del medio. Generalmente, los óxidos se encuentran cargados superficialmente de manera positiva, por lo que son proclives a interactuar y fijar compuestos orgánicos aniónicos (Laird, 1996; Celis et al., 1997a; Celis et al., 1999a).

Dentro del grupo de los óxidos e hidróxidos metálicos, cabe destacar a los hidróxidos dobles laminares (HDLs), que también pueden englobarse en el grupo de los minerales de la fracción arcilla coloidal del suelo (aunque su presencia natural es muy escasa). La *Hidrotalcita* es el mineral representante de esta familia de compuestos, cuya estructura se basa en láminas tipo brucita, $Mg(OH)_2$. La sustitución isomórfica parcial de cationes Mg^{2+} por cationes metálicos de mayor carga (como Al^{3+} ó Fe^{3+}) crea un exceso de carga positiva en las láminas que es compensada por aniones en el espacio interlaminares del compuesto. Debido a esta distribución, análoga a la de las arcillas catiónicas, es por lo que también reciben el nombre de “arcillas aniónicas” (Miyata, 1975; Miyata, 1980; Reichle, 1986; Cavani et al., 1991; De Roy et al., 1992). En el *apartado I. 3* de este trabajo se describirá con más detalle las características de este tipo de compuestos.

Dentro de la fracción orgánica del suelo, las sustancias húmicas es el grupo de la materia orgánica del suelo más eficiente en cuanto a adsorción de moléculas orgánicas (Calvet, 1989). Las sustancias húmicas derivan de la materia orgánica del suelo, tras ser degradada mediante procesos fundamentalmente microbiológicos (humificación), siendo el humus o sustancia húmica el producto orgánico del último estadio del proceso degradativo de dicha materia orgánica.

Las sustancias húmicas constituyen el grueso de la materia orgánica de la mayoría de suelo (Khan, 1980) y se caracterizan por ser estables a la degradación, con una estructura compleja y amorfa, de carácter ácido y de elevado peso molecular, presentan numerosos y variados grupos funcionales como carboxilos, hidroxilos, sulfónicos, fenólicos, etc. Esto les confiere una elevada CIC, muy dependiente del pH, propiedad responsable de la adsorción de moléculas catiónicas (Akins, 1977; Cornejo y Hermosín, 1996). Por otro lado, estos compuestos son de naturaleza aromática y con la presencia de cadenas alifáticas laterales, lo que les confiere un doble carácter hidrofóbico e hidrofílico. Esto hace que compuestos orgánicos apolares interactúen con la región hidrofóbica de las sustancias húmicas y queden retenidos. Este hecho fue estudiado por Chiou, (2002), encontrando una alta dependencia entre la adsorción de compuestos orgánicos en compartimentos ambientales y el contenido en carbono orgánico del mismo.

Por lo tanto, la adsorción de compuestos orgánicos aniónicos por el suelo está gobernada fundamentalmente por los componentes que, en el rango de pH habitual que presentan la mayoría de suelos (5-8), se encuentren cargados positivamente, como el caso de los óxidos metálicos. Celis et al., (1999a) estudiaron la adsorción del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, herbicida comúnmente conocido como 2,4-D, sobre los principales componentes de la fracción coloidal del suelo. Encontraron que la adsorción del herbicida, que se encuentra en forma aniónica en el suelo, se produce principalmente por el óxido de hierro ferrihidrita y, en menor medida, por un ácido húmico. Sin embargo, su adsorción sobre un filosilicato de la familia de las montmorillonitas fue casi nula. Resultados similares fueron encontrados por Dubus et al., (2001) para compuestos ácidos aromáticos.

Sin embargo, los componentes del suelo con carga positiva y con capacidad para retener moléculas aniónicas suelen estar en menor proporción que los minerales de la arcilla como los filosilicatos. Sobre todo en suelos de la zona mediterránea, caracterizados además por un bajo contenido en materia orgánica (< 2%), que presentan en general, mayor capacidad para retener cationes, pero no así sustancias aniónicas que mostrarán generalmente una mayor movilidad a través de su perfil. Como consecuencia, la mayor parte de la contaminación de ecosistemas acuáticos anexos a los suelos agrícolas tiene lugar con compuestos de tipo aniónico.

3) Características y composición de la fase líquida o disolvente.

La composición iónica de la disolución puede tener una influencia sobre la adsorción a través del pH y de la cantidad de iones minerales presentes en la misma (fuerza iónica). El efecto del pH tiene una gran influencia tanto en los componentes del suelo que actúan como adsorbentes, como en los adsorbatos, pudiendo determinar que están cargados o que presenten formas neutras, lo cual determinará el tipo y modo de interaccionar entre ambos. Según Calvet et al., (1980), el aumento de la fuerza iónica disminuye la adsorción de especies iónicas por la competencia que se produce por los sitios de adsorción. Asimismo, para moléculas neutras los efectos pueden ser variables.

Por otro lado, la adsorción de un contaminante orgánico también está influenciada por la presencia de un disolvente o materia orgánica disuelta. Rao et al., (1985) estudiaron la influencia de la presencia de disolventes orgánicos en la disolución en la adsorción de compuestos hidrofóbicos, comprobando que la presencia de dichas sustancias aumenta la solubilidad de este tipo de compuestos y, por lo tanto, modifica su adsorción sobre superficies hidrofóbicas (teoría solvofóbica). La presencia de materia orgánica disuelta puede influir en la adsorción por la formación de complejos estables en disolución con el adsorbato o compitiendo con éste por los sitios de adsorción (Celis et al., 1998a).

4) Otros factores.

Generalmente, el proceso de adsorción tiene lugar en el compartimento ambiental que se encuentra sometido a agentes “externos” derivados fundamentalmente de la climatología. Esto puede afectar a los distintos componentes del proceso de adsorción, modificando sus propiedades físico-químicas (adsorbato, adsorbente) y al proceso en sí.

Así pues, podemos hablar del efecto que tiene la *temperatura* en la adsorción. Al interaccionar la molécula de adsorbato con la superficie del adsorbente se produce una reacción exotérmica, por lo que un aumento de la temperatura del sistema implicaría una disminución de la adsorción del compuesto (Hamaker y Thompson, 1972). De manera inversa, la desorción, al ser un fenómeno endotérmico, se vería favorecida por este aumento de temperatura. Sin embargo, dada la complejidad del proceso de adsorción, en procesos donde la adsorción es lenta, y esté condicionada en mayor medida por la difusión del compuesto desde la fase fluida

hacia los sitios de adsorción, el aumento de la temperatura afectaría a la cinética del proceso, acelerando la adsorción del compuesto. Asimismo, la temperatura afecta a la solubilidad del compuesto, lo que implicaría un cambio en la concentración del mismo en el disolvente, que afectaría también al equilibrio final del proceso.

Por otro lado, el *contenido de agua* o *humedad del suelo* tiene una gran importancia en el proceso de adsorción dado que su variación afectará a la relación sólido/disolución del suelo, y por lo tanto, a la magnitud de la adsorción (Grover y Hance, 1970; Cox et al., 1992). Una disminución en el contenido de agua generalmente aumenta la adsorción del compuesto orgánico, sobre todo en sistemas donde las moléculas de agua compitan por los sitios de adsorción (menor competencia y mayor número de sitios libres de adsorción). Además, la mayor concentración de soluto hace más probable las colisiones entre adsorbato-adsorbente necesarias para que se dé el proceso de adsorción. Sin embargo, al disminuir el contenido de agua, también se afecta a la cantidad de compuesto orgánico disponible para la adsorción, ya que su precipitación o cristalización se verá favorecida, afectando así a la magnitud de adsorción del mismo.

Reversibilidad de la adsorción

La reversibilidad de los procesos de adsorción determina si la fase sólida del suelo proporciona un “alojamiento” temporal o permanente para los plaguicidas, puesto que la desorción es el proceso contrario a la adsorción, por lo que las moléculas adsorbidas se liberan. Cuando la desorción es reversible, el plaguicida es liberado hacia la disolución debido a la disminución de su concentración. En cambio, cuando la isoterma de desorción del plaguicida no coincide con la de su adsorción se dice que existe histéresis. Este fenómeno ha sido observado frecuentemente en isotermas de adsorción-desorción para un gran número de plaguicidas (Brusseau y Rao, 1989)

El grado de reversibilidad del proceso de adsorción puede expresarse por el coeficiente de histéresis, H , dado como el cociente entre los valores de N_f para la desorción y para la adsorción ($H = n_{fd} / n_{fa}$) (Barriuso et al., 1994). Desde el punto de vista termodinámico, a un único valor de C_e no le pueden corresponder dos valores de equilibrio diferentes de C_s (uno para la adsorción y otro para la desorción). La razón por el que este fenómeno tiene lugar no está muy clara y podría deberse a una serie de motivos, incluyendo determinadas anomalías experimentales, tales como

cambios en la capacidad de adsorción consecuencia de la agitación y/o la centrifugación, ó limitaciones cinéticas, es decir, que la desorción ocurre tan lentamente que no es posible medirla en condiciones de verdadero equilibrio termodinámico (Gu et al., 1995). Otros factores que pueden contribuir a la histéresis son la precipitación, volatilización y/o degradación del soluto, así como los motivos inherentes a la metodología empleada para la obtención de la isoterma de desorción como, por ejemplo, los cambios en la composición del sistema producidos durante la dilución de la disolución de equilibrio tras la adsorción (Koskinen y Harper, 1990). Evidentemente, una gran parte de la histéresis puede deberse a la adsorción irreversible de parte de las moléculas.

1.2.5.1.2. Lixiviación

Cuando el suelo se encuentra saturado en agua, y no es capaz de retener más agua, el excedente es filtrado junto con todo el material soluble a través de su perfil. Mediante este mecanismo, los contaminantes orgánicos, como los plaguicidas, contenidos en suelos son transportados hasta la capa freática donde se encuentran las aguas subterráneas. El efecto producido por la interacción de los compuestos con la materia orgánica y las partículas en suspensión que contiene el agua de lixiviación incrementa la solubilidad de los mismos y facilita su transporte a través del perfil del suelo (Casanovas, 1996; Cortinas, 2003).

Los tiempos de transporte de los plaguicidas preferentemente lixiviados por debajo de la zona de las raíces, en suelos bien estructurados, son comparables a los de otros solutos orgánicos, con pérdidas por lo general relativamente bajas (Flury, 1996; FOCUS, 2001; Kladvik et al., 2001;). Sin embargo, las relativamente bajas pérdidas de plaguicidas por lixiviación se pueden poner algo más en perspectiva al considerar la normativa de la UE (Directiva 2000/60/EC), que establece que las concentraciones de un pesticida no podrán superar los 0.1 ppb. Para una dosis de 0.2 kg/Ha y una recarga anual de 200 mm, se estima que el máximo permitido de lixiviación es del 0.1% de la cantidad aplicada (Jarvis, 2007), lo que supone un riesgo para la contaminación de acuíferos.

Factores que afectan a la lixiviación

La lixiviación de contaminantes a las aguas subterráneas es un proceso influenciado por muchas variables como parámetros meteorológicos (por ejemplo, la precipitación y temperatura), las propiedades del suelo (distribución de tamaño de partícula, contenido de carbono orgánico), aspectos antropológicos del uso del suelo, que determinará por ejemplo el tipo de plaguicida a aplicar o el riego, y las propiedades físico-químicas del producto químico (por ejemplo, solubilidad en agua, presión de vapor). Por último, la biodegradabilidad y la adsorción, que dependen de las propiedades del soluto y del suelo, jugando papeles decisivos para los compuestos orgánicos, como los plaguicidas, en la predicción de la contaminación de aguas subterráneas

1) Propiedades y composición del suelo

Como se ha comentado anteriormente, la lixiviación de los plaguicidas está muy influenciada por la dinámica del proceso de adsorción al suelo y se encuentra afectada por características del suelo como el contenido en arcilla, el pH, el contenido en óxidos metálicos y materia orgánica, etc., y no se puede generalizar usando sólo una de estas características (Cecchi et al., 2004)

La adsorción de los plaguicidas a los coloides del suelo determina en gran medida la lixiviación, de manera que al aumentar dicha adsorción, disminuye la movilidad del plaguicida a través del perfil del suelo. Existen numerosos trabajos cuyos datos experimentales para plaguicidas y otros compuestos orgánicos muestran una relación inversa entre la adsorción y la lixiviación (Kookana et al., 1995; Laabs et al., 2002; Araki et al., 2003). Como se ha comentado anteriormente, el contenido en materia coloidal orgánica del suelo es un factor a tener en cuenta en la inmovilización del compuesto. Green y Karickhoff, (1990) observaron una relación directa entre el contenido en materia orgánica del suelo y la adsorción de compuestos orgánicos, pudiéndose de este modo predecir el riesgo de contaminación por lixiviación del contaminante.

Basándose en la gran influencia del proceso de adsorción en la movilidad de los plaguicidas en el suelo, se han llegado a proponer algunos **índices de potencial contaminante de plaguicidas** para determinar su potencial de lixiviación a través del suelo y, consecuentemente, el potencial de contaminación de los acuíferos. Se utilizan modelos matemáticos complejos, que dan información detallada de la

transformación del compuesto una vez liberado al medio ambiente, pero que en muchas ocasiones son difíciles de calcular, por los numerosos factores que intervienen en el proceso de lixiviación, o no se dispone de datos suficientes. Sin embargo, el empleo de los denominados índices o indicadores de transporte ambiental, si bien simplifican mucho la realidad, pueden ser útiles para exámenes aproximativos.

Es el caso del coeficiente de adsorción normalizado al contenido de carbono orgánico (K_{oc}), que es una estimación de la distribución de un compuesto entre el suelo y la fase líquida, y representa la capacidad del pesticida para ser retenido por la materia orgánica. Este índice ha sido utilizado como criterio por Wilkerson y Kim, (1986), para clasificar como lixiviables a aquellos plaguicidas con valores de K_{oc} comprendidos entre 300 y 500 mL/g, y vida media ($t_{1/2}$) entre 15 y 21 días. La vida media de un compuesto ($t_{1/2}$) se define como el tiempo necesario para que la concentración de pesticida se reduzca hasta la mitad y sirve para cuantificar su degradación. Se puede calcular, tras un ajuste exponencial de los datos de degradación, mediante la ecuación: $t_{1/2} = 0.693/K_t$, siendo K_t el coeficiente de degradación propio de cada plaguicida, y se puede consultar en numerosas tablas publicadas, en las que el valor reflejado normalmente está calculado en condiciones óptimas de degradación de los microorganismos, por lo que puede ser en otras condiciones mucho más largo (*Tabla I. 2*).

Tabla I. 2. Tiempo de vida medio de algunos plaguicidas

Pesticida	$t_{1/2}$ (días)	Pesticida	$t_{1/2}$ (días)
2,4-D	8	Glifosato	38
Aldicarb	2	Meneb	56
Atrazina	50	MCPA	15
Bromofenoxim	134	Metidation	5
Captan	1	Metiocarb	41
Clorpirifos	94	Paration	18
Clortoluron	135	Pendimetalina	171
Diazinon	23	Simazina	59
Dicofol	60	Terbutrina	66
Diuron	64	Triadimefon	114
Folpet	2	Trifluralina	170

Fuente: ATSDR, 2010

La agencia para la protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA), junto con el California Department of Food and Agriculture (CDFA), asignaron valores numéricos específicos para determinar la frontera entre plaguicidas lixiviables y no lixiviables. Así, aquellos plaguicidas con un valor de $K_{oc} \leq 512$ mL/g y $t_{1/2} \geq 11$ días, son considerados como potencialmente lixiviables. Mientras que los que queden por debajo de esos valores se consideran como no lixiviables.

Por otro lado, el *Groundwater Ubiquity Score* o índice GUS, desarrollado por Gustafson, (1989), se basa en la aplicación de una función obtenida a partir de valores de plaguicidas detectados en aguas subterráneas, de acuerdo a los efectos combinados de los procesos de degradación y adsorción, relacionando también los valores de $t_{1/2}$, asumiendo una cinética de primer orden, y el valor de K_{oc} de un compuesto, para definir si es más o menos lixiviable. Viene definido por la siguiente expresión:

$$GUS = \log(t_{1/2}) * [4 \log K_{oc}]$$

Laabs et al., (2002) observaron en experimentos de campo, para dos tipos de suelos diferentes, que la lixiviación de 10 plaguicidas se ajustaba al índice GUS, confirmando así su utilidad para predecir la potencial lixiviación de los plaguicidas.

Empíricamente se han determinado valores umbral del índice GUS para clasificar a los plaguicidas según lo indicado en la *Tabla I. 3*.

Tabla I. 3. Clasificación de plaguicidas según el índice GUS

Valor GUS	Tipo pesticida	Potencial contaminante de acuíferos
> 2.8	Lixiviable	Alto
1.8-2.8	De transición	Medio
< 1.8	No lixiviable	Bajo

Cabe destacar que la adsorción del plaguicida en los coloides del suelo no siempre presenta el efecto inmovilizador del mismo, ya que existen coloides móviles que pueden promover el transporte de los plaguicidas adsorbidos a dichas partículas del suelo hacia los acuíferos. A este mecanismo se le denomina como transporte

facilitado. Por lo tanto, las partículas coloidales que se encuentran suspendidas en la disolución del suelo, actúan como una tercera fase sólida móvil, aumentando así el transporte de contaminantes (McCarthy y Zachara, 1989; McGechan y Lewis, 2002). De acuerdo a lo propuesto por Kretzschmar et al., (1999), el transporte facilitado coloidal es ambientalmente importante cuando: a) existen una elevada concentración de coloides, b) las partículas son transportadas a largas distancias hacia zonas no contaminadas de porosidad media, y c) los contaminantes se adsorben fuertemente a coloides móviles, desorbiéndose solo lentamente.

A su vez, para que el transporte facilitado tenga lugar a través de los coloides, tienen que darse los siguientes procesos: los contaminantes tienen que ser adsorbidos por los coloides, los coloides tienen que ser móviles y, por último, el complejo formado por el contaminante y el coloide, tiene que ser transportado a través del suelo (Laegdsmand et al., 1999). Diferentes autores han encontrado que la presencia de este tipo de coloides, junto con determinados factores como la fuerza iónica del suelo, su textura y la cantidad de humedad, facilitan el transporte de los plaguicidas hacia la capa freática (Vinten et al., 1983; De Jonge et al., 1998)

Del mismo modo, la interacción de los plaguicidas, y otras moléculas orgánicas, con la materia orgánica soluble (MOS), afecta a la lixiviación mediante mecanismos de transporte facilitado (Kalbitz et al., 2000) y aumentando la solubilidad del contaminante orgánico, dando lugar a un incremento de su lixiviación (Nelson et al., 1998; Cox et al., 2000; Graber et al., 2001; ATSDR, 2010).

Otro factor importante derivado de la estructura del suelo que afecta a la lixiviación de plaguicidas es el flujo de agua a través de los macroporos que presentan los suelos bien estructurados, y que originan la aparición de flujos preferenciales, permitiendo a los plaguicidas y otras moléculas orgánicas alcanzar grandes profundidades a través del suelo sin apenas contactar con su matriz. Este proceso también se debe considerar en la evaluación del riesgo de contaminación de agua subterránea con pesticidas (Flury, 1996; Nelson et al., 1998; Cox et al., 2000; FOCUS, 2000; Graber et al., 2001; Weiler y Flöhler, 2004; ATSDR, 2010). Este tipo de fenómeno es también la razón de por qué la lixiviación de plaguicidas es normalmente más rápida que la predicha por modelos simples (Turin y Bowman, 1997; Larsson y Jarvis, 2000). De Jonge et al., (2000) observaron que el transporte de glifosato, altamente adsorbible, en columnas de suelo inalteradas, estaba fuertemente gobernado por el flujo a través de macroporos. En este sentido, el sistema de laboreo puede influir reduciendo la cantidad de macroporos en el horizonte superficial, y por

lo tanto, disminuyendo los flujos preferenciales de los plaguicidas (Cox et al., 1999b).

2) Propiedades fisico-químicas del plaguicida

Dada la línea argumental seguida en el apartado anterior, en cuanto a los factores que afectan a la lixiviación de un plaguicida, se puede entender que las características físico-químicas más importantes son aquellas que determinan el grado de retención del compuesto al suelo. Así pues, la solubilidad en agua, el carácter ionizable, la presión de vapor, el peso molecular y la hidrofobicidad serán factores claves para predecir si un plaguicida será más o menos lixiviable.

Los plaguicidas de carácter catiónico, como el diquat o el paraquat, y plaguicidas con propiedades básicas, como las s-triazinas, presentan una movilidad baja o moderada en el suelo, que dependerá fuertemente del pH del suelo, existiendo una relación inversa de adsorción-pH, dado que en los suelos con un mayor pH este tipo de sustancias presentará una movilidad mayor. Por lo tanto, los plaguicidas con características ácido/base están fuertemente influenciados por el pH del suelo y su valor de pK_a , ya que va a determinar la relación entre forma ionizada y la forma neutra del compuesto (Dubus et al., 2001). Así pues, las sustancias con carácter ácido presentarán mayor movilidad en los suelos, de acuerdo con el rango de pH que presentan la mayoría de suelos.

Por otro lado, los plaguicidas con una mayor solubilidad en agua serán más fácilmente lixiviables. Como se comentó para la adsorción, la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos está relacionada con el peso molecular del compuesto así como con la presencia de determinados grupos funcionales de carácter más o menos polar, que determinarán a su vez el balance hidrofóbico-hidrofílico del plaguicida (Bailey y White, 1970). Generalmente, el incremento del peso molecular del plaguicida se correlaciona con una disminución de la solubilidad del mismo (Calvet, 1989; Chiou y Kile, 1994; Turin y Bowman, 1997; Larsson y Jarvis, 2000; Nemeth-Konda et al., 2002).

3) Otros factores: aporte de agua y prácticas culturales

Dado que la lixiviación se produce por el movimiento gravitacional del agua a través del perfil del suelo, el agua aplicada al mismo, en cuanto a la cantidad,

intensidad, distribución y frecuencia, determinará en gran medida el proceso de lixiviación. Sin duda, el mayor riesgo reside en el agua de lluvia, ya que no se controla. En el caso de suelos de regiones mediterráneas, la cantidad de agua que reciben los suelos en general no es muy elevada. Sin embargo, la fuerte influencia estacional de las lluvias, que suceden en cortos periodos de tiempo y de manera abundante, hacen que el suelo no sea capaz de retener la mayor parte de la misma, y el excedente provoca la escorrentía y la lixiviación de los plaguicidas aplicados, más aún, si la aplicación ha tenido lugar poco antes de las precipitaciones (Wauchope y Myers, 1985). Por lo tanto, la aplicación del plaguicida en época estival, donde la probabilidad de precipitación es menor, permitirá que el plaguicida esté más tiempo en el suelo (mayor tiempo de residencia), aumentando así la probabilidad de ser degradado o, simplemente, reduciendo su movilidad hacia compartimentos ambientales próximos.

Las prácticas agrícolas que se llevan a cabo en el suelo alteran su composición y su estructura, mediante la adición de residuos y los sistemas de laboreo. Es el caso de las enmiendas orgánicas, cuya adición supone en la mayoría de los casos una reducción en la lixiviación, aunque también se ha observado el comportamiento contrario. La razón por la que la lixiviación es reducida con la aplicación de enmiendas orgánicas versa en el incremento de la adsorción como consecuencia de la generación de nuevos sitios de adsorción en la superficie del suelo (Barriuso y Koskinen, 1996; Cox et al., 1997; Cox et al., 1999a) y en el incremento de la degradación debido al aumento del contenido de materia orgánica y, por lo tanto, en incremento de la población y actividad microbiana en suelos orgánicamente enmendados (Topp et al., 1996; Moorman et al., 2001a). Sin embargo, la situación inversa sucede al producirse interacciones con la materia orgánica soluble (MOS) y con moléculas orgánicas en suspensión (Nelson et al., 1998; Cox et al., 2001; Flores-Céspedes et al., 2002), o por la competencia por sitios de adsorción entre moléculas de plaguicida y de MOS, dando lugar a una reducción en la adsorción del plaguicida (Businelli, 1997; Celis et al., 1998a).

Por otro lado, los sistemas de labranza afectan al horizonte más superficial del suelo, observándose que suelos de cultivo sin labrar o con una labranza no agresiva, han demostrado un incremento en la adsorción debido al incremento de materia orgánica en la superficie (Levanon et al., 1993; Fermanich et al., 1996). Sin embargo, y como ya se ha señalado anteriormente, la presencia de macroporos en estos sistemas provoca un incremento de la lixiviación (Isensee et al., 1990; Gaston y

Locke, 1996; Cox et al., 1999a). Consecuentemente, y como apuntan Cox et al., (1999b), los cambios en las condiciones naturales de campo, la escala experimental, la variabilidad espacial del sistema, las características del mismo e incluso la naturaleza del plaguicida a estudiar determina el efecto que producen los sistemas de labranza sobre la adsorción del plaguicida y su lixiviación en el suelo.

1.2.5.1.3. Otros procesos de transporte

A) Escorrentía

Por escorrentía se entiende al conjunto de aguas que discurre por la superficie terrestre producida cuando la precipitación o el riego supera la tasa de infiltración de agua del suelo.

En numerosas publicaciones se ha demostrado que la escorrentía supone una de las mayores fuentes no localizadas de contaminación de aguas superficiales por la agricultura (Kuivila y Foe, 1995; Schulz, 2001; Schulz y Dabrowski, 2001; Dabrowski et al., 2002). Ésta depende del modo de aplicación del plaguicida, de sus propiedades fisico-químicas (como solubilidad en agua, vida media y K_{oc}) y de las variables que afectan a su captación por los suelos (Merkle y Bovey, 1974; Capel y Larson, 2001). Entre dichas variables se encuentran la pendiente de los suelos donde los plaguicidas son aplicados, el tipo de cultivo, el contenido de carbono orgánico del suelo, el tamaño del área del cultivo y el tipo de vegetación y densidad que ocupa la franja de protección entre la zona agrícola y el cuerpo de agua (Cole et al., 1997).

Según Wauchope, (1978), las pérdidas de compuesto en aguas de escorrentía tienen lugar en disolución para compuestos con solubilidad en agua superior a 2 mg/l, y adsorbido en el coloide móvil del suelo para compuestos con solubilidades en agua inferior a dicho valor. Los suelos de la región mediterránea son proclives a sufrir este tipo de proceso, dado que son habituales las precipitaciones abundantes en un corto periodo de tiempo. De hecho, la aplicación de plaguicidas antes de las precipitaciones conducen a altas pérdidas por escorrentía debido al elevado flujo de agua superficial y a la pérdida de sedimento (Wauchope, 1978; Ahuja, 1986; Roth y Helming, 1992; Kloppel et al., 1997) El problema es más grave en cultivos de tipo arbóreo, como el olivar, con una gran extensión de suelo desprotegido de vegetación, y habitualmente aprovechando suelos con una pendiente importante que incrementa la erosión y el transvase de partículas desde las zonas elevadas hacia las zonas más

bajas. Esto conduce al arrastre del plaguicida disuelto o adsorbido en los coloides móviles, facilitando su transporte hacia puntos alejados del lugar de aplicación (Dabrowski et al., 2002).

B) Volatilización

La volatilización se define como el proceso por el cual un compuesto se evapora hacia la atmósfera desde otro compartimento ambiental. En el caso del suelo, la volatilización puede ser el mecanismo más importante para la pérdida de compuestos químicos y su traslado a la atmósfera, produciéndose fundamentalmente durante la aplicación y, posteriormente, sobre el plaguicida que permanece en la superficie del suelo o de la vegetación (Thomas, 1982). Para algunos compuestos altamente volátiles, las pérdidas por volatilización pueden llegar hasta el 90% del compuesto inicialmente aplicado (Taylor y Spencer, 1990).

La mayoría de los estudios realizados sobre la volatilización de compuestos a partir de los suelos se han realizado para los plaguicidas. Sin embargo, como apuntó Lyman et al., (1990), aparte del uso que tienen los plaguicidas, existe pocas diferencias aparentes que distingan a los plaguicidas de otros compuestos orgánicos, y por lo tanto, se puede asumir que el comportamiento observado para los plaguicidas es también aplicable para compuestos orgánicos en general.

Desde principios de los sesenta las pérdidas post-aplicación de plaguicidas por volatilización han sido consideradas cada vez más como una vía de contaminación ambiental importante y también como un proceso que limita su efectividad (Willis et al., 1983).

La volatilización de un plaguicida del suelo es un proceso altamente dependiente de las interacciones que tienen lugar de manera simultánea entre las propiedades del suelo, las características físico-químicas del plaguicida, las condiciones ambientales y otros factores (Lyman et al., 1990; Voutsas et al., 2001). Por lo tanto, de estos aspectos se desprenden los factores más importantes que influyen en la volatilización de un plaguicida:

i) Dentro de las *propiedades del suelo* que más afectan al proceso de volatilización se pueden incluir el contenido de agua del suelo, de materia orgánica, la estructura y porosidad del mismo, procesos de adsorción/difusión de las características del suelo, etc. (Lee et al., 2004b). En los experimentos de laboratorio

llevados a cabo por Gerritse et al., (1991) se encontró que la volatilización de plaguicidas organoclorados a partir de un suelo arenoso fueron del 90-98% en una semana, mientras que en otro suelo franco limoso, el rango de pérdidas fue de 9-63%. Los procesos que reducen la difusión de vapor, como por ejemplo los procesos de adsorción sobre los coloides del suelo, disminuyen la volatilización (Chesters et al., 1989; Taylor y Spencer, 1990). Por lo tanto, la composición coloidal del suelo es de gran importancia en lo que respecta a la volatilización de plaguicidas en la superficie del suelo.

ii) Por otro lado, las *propiedades físico-químicas de la molécula* de plaguicida que afectan en mayor medida a su volatilización incluyen la presión de vapor, la solubilidad en agua, el coeficiente K_{oc} , etc, (Voutsas et al., 2001; Gamon et al., 2003).

iii) También se deben de considerar las *condiciones ambientales* de la zona donde el plaguicida es aplicado. Aquellas que más afectan a la volatilización incluyen el flujo de aire sobre la superficie, la humedad, la temperatura, etc (Spencer et al., 1982; Lyman et al., 1990). Taylor, (1978) encontró que las tasas de volatilización de la superficie del suelo húmedo pueden ser muy elevadas, con pérdidas cercanas al 90% dentro de 3 días para los compuestos más volátiles. Por otro lado, Finlayson y Silburn, (1996) demostraron que en un clima con temperaturas elevadas y ambiente seco, la mitad del endosulfán aplicado al suelo seco se perdió por volatilización. Esto no ocurrió cuando el plaguicida fue aplicado bajo condiciones de menor temperatura.iv) Aparte, existen *otros factores* de origen antropológico que también influyen en que una molécula de plaguicida se volatilice. Entre ellos cabe destacar el modo de aplicación, ya que plaguicidas aplicados mediante dispersión aérea tendrán mayor capacidad para ser volatilizados que aquellos aplicados en el suelo mediante formulaciones granuladas. Por otro lado, el método de riego, así como las prácticas culturales, son también aspectos a tener en cuenta en la volatilización del plaguicida (Spencer et al., 1982; Gamon et al., 2003).

C) Difusión

La difusión se define como el fenómeno mediante el cual un compuesto se translada de un punto a otro dentro de una misma fase (suelo o agua).

Los factores más importantes que condicionan en mayor medida a la difusión de un plaguicida son las características intrínsecas del plaguicida como son su solubilidad en agua, la presión de vapor y su peso molecular. Por otro lado, la difusión también depende de las propiedades de la fase en la cual se desplaza como la temperatura, la fuerza iónica y, en el caso del suelo, el contenido de humedad y la porosidad.

C) Absorción

La absorción por plantas y organismos es otro de los procesos de transporte que se dan en el suelo, superada en gran medida a la fijación del plaguicida por los coloides del suelo, y constituye la finalidad de la aplicación de los productos fitosanitarios a los suelos.

Muchas sustancias son absorbidas por plantas, insectos, nematodos, etc., pudiendo degradarse o quedarse asociados a residuos de plantas y organismos. Ésta puede ser una vía natural de detoxificación.

I.2.5.2. Procesos de transformación

Tras ser dispersados en el medio, los plaguicidas sufren alteraciones en su estructura debido a procesos tanto abióticos como bióticos. Los procesos de transformación dependen, entre otros factores, del “compartimento” ambiental en el cual los compuestos han sido dispersados y transportados. Los plaguicidas pueden permanecer en cualquiera de los tres “compartimentos”: aire, tierra y agua, y su distribución depende de sus propiedades físico-químicas. Conociendo la presión de vapor, solubilidad en agua, adsorción y desorción, se puede predecir donde se encontrarán con mayor probabilidad.

Los procesos de transformación están influidos por distintos factores como la temperatura, la intensidad y duración de la luz solar, el pH o la composición del suelo. En principio, y bajo condiciones favorables, la degradación tiene lugar hasta la mineralización completa del plaguicida, dando como productos finales CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ; etc., dependiendo de cada plaguicida en particular. Generalmente este proceso conlleva a la formación de compuestos de menor toxicidad, disminuyendo así la contaminación, lo que se denomina como *inactivación* o

destoxificación del contaminante (Cheng y Lehmann, 1985). Sin embargo, no siempre el producto de degradación es menos tóxico. En determinados casos el producto de degradación puede ser igual o incluso de mayor toxicidad que el plaguicida original, produciéndose la *activación* del contaminante

Se pueden distinguir tres tipos de procesos de degradación o transformación, atendiendo a su origen: degradación química, biodegradación y fotodegradación.

1.2.5.2.1. Degradación química

La degradación química puede tener lugar tanto en el plaguicida que se encuentra en la solución del suelo como en el que está adsorbido (Calvet, 1989). Los factores más importantes que afectan a los procesos de degradación química son el pH, el potencial redox, la temperatura y la composición de la disolución y de la fracción coloidal del suelo. Por ejemplo, una familia de plaguicidas susceptibles de ser degradados químicamente mediante hidrólisis son las triazinas (Kaufman y Kearney, 1970; Walker y Blacklow, 1994). Walker y Blacklow (1994) confirmaron la hidrólisis de la simazina y la atrazina en suelos previamente esterilizados, y encontraron una relación positiva entre el $t_{1/2}$ y la proporción de herbicida aplicado y adsorbido por el suelo.

La importancia del proceso de degradación química, mediante reacciones no originadas biológicamente, en la descomposición de moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie de arcillas, ha sido enfatizada en diferentes trabajos y revisiones (Mortland, 1970; Cornejo et al., 1983; Pusino et al., 1988; Sanchezcamazano y Sanchezmartin, 1991; Cox et al., 1994a). Así pues, la adsorción del plaguicida en los coloides del suelo puede tener un doble efecto, ya que puede proteger al plaguicida de la degradación química, pero también puede potenciarla, como en el caso de reacciones catalizadas por la superficie de los componentes coloidales. Cox et al., (1994b) sugirieron que el insecticida metomilo se degrada mediante hidrólisis ácida catalizada por la superficie de la arcilla donde el plaguicida ha sido previamente adsorbido, mientras que la degradación del mismo plaguicida no fue observada en un experimento de 24 horas en disolución acuosa a pH 2. Un mecanismo similar fue propuesto para los herbicidas tipo triazina. Estos herbicidas, tras ser adsorbidos sobre arcillas de tipo esmectitas, son hidrolizados y protonados mediante la acción catalítica de la superficie ácida de la arcilla (Laird, 1996; Celis et al., 1997b).

Las sustancias húmicas también han sido estudiadas desde el punto de vista catalítico con plaguicidas. Es el caso de la atrazina, la cual se degrada mediante hidrólisis por reacción catalizada por ácidos húmicos (Gamble y Khan, 1985). La adsorción de la molécula de atrazina en la fase orgánica mediante enlaces de hidrógeno con los grupos carboxílicos sin disociar del humus, conduce directamente a la hidrólisis catalizada del herbicida en estado adsorbido.

En líneas generales y salvo casos puntuales, la degradación de los plaguicidas en el suelo mediante reacciones químicas, no biológicas, tiene una importancia menor desde el punto de vista cuantitativo, ya que la cinética de reacción es más lenta debido a la competencia que presentan los oxidantes por la materia orgánica.

1.2.5.2.2. Fotodegradación

La fotodegradación es un proceso de transformación abiótico de disipación de los plaguicidas mediante la absorción de energía lumínica directamente, o bien dando lugar a diversas reacciones orgánicas, o especies reactivas de oxígeno que oxidan los grupos funcionales en la molécula de plaguicida. Así pues, podemos considerar dos procesos diferentes: la *fotólisis directa* y la *fotólisis indirecta*.

La *fotólisis directa* comprende la absorción directa de la luz por el plaguicida seguido de la reacción química correspondiente, sin ninguna colaboración de otras sustancias químicas. Este proceso viene condicionado por variables ambientales como la radiación solar en la superficie del compartimento ambiental o su transmisión a través del agua, y por factores intrínsecos de la sustancia como son la velocidad de absorción de la luz y el rendimiento de la reacción fotoquímica (Stumm y Morgan, 1976). Dicho rendimiento viene determinado por la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos, y es un parámetro muy útil para conocer la importancia relativa de la fotólisis directa bajo unas condiciones ambientales determinadas y donde otros procesos de degradación como la hidrólisis pueden competir.

En los procesos de *fotólisis indirecta*, la energía lumínica es absorbida por otros constituyentes del compartimento ambiental y es, o bien transmitida a una molécula de plaguicida cercana, o permite la formación de especies reactivas como radicales hidroxilo, que reaccionan con el plaguicida y lo transforman. Los procesos

de degradación bajo fotólisis indirecta tienen una gran importancia en la transformación total del compuesto (Leifer, 1988). Especies orgánicas como los ácidos húmicos y fúlvicos e inorgánicas como nitratos y nitritos pueden acelerar considerablemente la fotodegradación del plaguicida (Draper y Crosby, 1983; Zepp et al., 1985), pero también se ha observado el efecto contrario utilizando agua de mar o determinados compuestos orgánicos (Choudry, 1982; Duran et al., 1990).

La fotodegradación es importante en la superficie de la vegetación y en los primeros milímetros del suelo, ya que la radiación solar no puede penetrar a gran profundidad en el perfil del suelo. Los factores que más afectan al proceso de fotodegradación son los relacionados con la energía lumínica, la intensidad y el tiempo de exposición que el plaguicida esté sometido a la radiación solar. También, la presencia de catalizadores fotoquímicos, que pueden favorecer la descomposición, el pH del suelo, el grado de aireación del suelo, el estado físico en el que se encuentra el plaguicida, sólido, disuelto o en estado vapor, el grado de adsorción y la estructura química del plaguicida determinan en gran medida que un plaguicida pueda ser degradado.

Existen numerosos estudios de fotodegradación realizados en condiciones de laboratorio y utilizando diferentes tipos de plaguicidas: carbamatos (Samanidou et al., 1988; Durand et al., 1990a; Durand et al., 1991; De Bertrand y Barceló, 1991), triazinas (Durand et al., 1990a; Durand et al., 1990b; Durand et al., 1991), organofosforados (Durand et al., 1990b; Durand et al., 1991), fenilureas (Rosen et al., 1969; Durand et al., 1990b; Durand et al., 1991), etc. En general, los plaguicidas que son más propensos a sufrir fotodegradación son aquellos solubles en agua, que se encuentran débilmente adsorbidos a los coloides del suelo y con una presión de vapor baja, puesto que tenderán a subir por capilaridad hacia la interfase suelo-atmósfera, donde tienen lugar los procesos de fotodegradación.

1.2.5.2.3. Biodegradación

La degradación biológica es el proceso mediante el cual, por medio de las reacciones producidas por el metabolismo de los microorganismos del suelo, se descomponen los plaguicidas y otras moléculas orgánicas del suelo. Probablemente, es el mecanismo de degradación de compuestos orgánicos más importante de los tres que se mencionan en este trabajo. En general, tiene lugar mediante reacciones enzimáticas de oxidación, reducción o hidrolíticas. Las reacciones de hidrólisis y de

oxidación pueden ser producidas por hongos y bacterias de tipo aeróbicas, mientras que las de reducción son reacciones más típicas de bacterias anaeróbicas que tienen lugar generalmente en suelos de climas húmedos, con un alto régimen pluviométrico, que suelen encontrarse en situación de saturación de agua durante gran parte del año.

En general, para que las moléculas orgánicas puedan ser biodegradadas deben de estar en disolución o *biodisponibles*. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Scow y Hutson, (1992), la adsorción influye en el proceso de biodegradación no sólo por la modificación de la concentración del compuesto químico en la disolución del suelo, sino también incidiendo directamente en las respuestas regulatorias del metabolismo de los microorganismos que dependen de la concentración de contaminante en el medio. Allen y Walker, (1987) encontraron que la degradación del herbicida metamitrona en suelos estaba controlada principalmente por su disponibilidad en la disolución del suelo. Este hecho sugiere que la biodegradación se da más rápidamente en suelos con textura de alto contenido en arena, bajo en arcilla y bajo contenido en materia orgánica, en el cual el plaguicida estará probablemente más biodisponible. Pruebas con dialato añadido a unas mezclas de carbón activo y suelo para obtener porcentajes variables de interacción con el herbicida revelaron una relación directa entre la cantidad de herbicida adsorbido y la tasa de degradación (Anderson, 1981). Sin embargo, para que el proceso de biodegradación tenga lugar, es necesario que el plaguicida tenga un tiempo de residencia suficiente, que viene determinado por la cinética de degradación del metabolismo microbiano. Consecuentemente, suelos de textura arenosa, con muy baja capacidad de retención de compuestos orgánicos, serán proclives a sufrir la lixiviación del plaguicida antes de que éste pueda ser degradado por los microorganismos del suelo.

Se debe de tener en cuenta que las concentraciones en las que los plaguicidas son aplicados al suelo y las características toxicológicas de estos compuestos, pueden originar graves consecuencias para la microflora del suelo. En algunos casos, se ha observado que la toxicidad ha sido el principal factor que ha controlado al proceso de biodegradación (Martins y Mermoud, 1998; Moorman et al., 2001b). Prado y Airoidi, (2001) encontraron para el caso del herbicida 2,4-D que a concentraciones superiores a unos 2.7 mg/g, el plaguicida pasó de ser utilizado como fuente de carbono, a tener consecuencias tóxicas para la población microbiana. En estos casos, la adsorción actuaría como un factor favorable que facilitaría la biodegradación,

disminuyendo la concentración de los plaguicidas hasta niveles tolerables por los microorganismos (Van Loosdrecht et al., 1990).

Una de las diferencias que hacen a la biodegradación el proceso de transformación más importante para este tipo de compuestos es la adaptación que sufren los microorganismos tras aplicaciones sucesivas del mismo plaguicida al suelo. Los microorganismos poseen la capacidad de adaptación al medio, inducidos por la presencia de nuevas fuentes de carbono fácilmente accesibles, lo que origina un aumento en la velocidad de degradación de los plaguicidas que son repetidamente aplicados al suelo (Abdelhafid et al., 2000). Por lo tanto, la biodegradación no es un mecanismo tan lineal en el tiempo como en el caso de la degradación química o fotodegradación, sino que para unas condiciones dadas, la tasa de plaguicida degradado por unidad de tiempo variará con el número de aplicaciones al suelo.

También se debe de mencionar que aunque la mayoría de plaguicidas que se usan actualmente son relativamente inestables y rápidamente degradables en el suelo, algunos presentan una alta persistencia, como pueden ser los herbicidas bipiridilos como por ejemplo el diquat y el paraquat, que son muy persistentes. Esto puede ser debido también a que son rápidamente adsorbidos de manera fuerte sobre los coloides del suelo. Por lo tanto, es posible que la aplicación repetida de este tipo de compuestos promueva su acumulación y con el cambio del uso del suelo puedan ser liberados (Kookana y Aylmore, 1993). Así, el uso reiterativo de plaguicidas persistentes, como por ejemplo, fenarimol, prometon, tebutiron, tiabendazol, puede conducir a su acumulación en el suelo.

La persistencia prolongada de los plaguicidas en el suelo puede tener un impacto adverso sobre la salud del mismo y su capacidad para mantener la productividad. Por otro lado, los residuos de los plaguicidas, una vez degradados, también pueden afectar negativamente a los microorganismos del suelo y los procesos biológicos, en función del suelo y las condiciones climáticas y las prácticas agronómicas. Roper y Gupta, (1995) revisaron el efecto de las prácticas de manejo sobre los organismos del suelo, y concluyeron que diversos grupos microbianos tales como bacterias, hongos, algas y microflora (microartrópodos) son influenciados en diferente grado por diferentes tipos de plaguicidas.

No obstante, no debe de pasarse por alto los efectos microbiológicos beneficiosos asociados con el uso de herbicidas en los sistemas de producción agrícolas, permitiendo una labranza mínima o la siembra directa sobre las condiciones del suelo. Por ejemplo, la conservación de los residuos orgánicos que

tiene lugar empleando la siembra directa, facilitada por la aplicación de plaguicidas para el control de malezas, se ha observado que presenta un efecto favorable sobre las condiciones del suelo a través de la acumulación de microorganismos en la superficie del mismo y el número de lombrices en el suelo, lo que lleva asociado un mayor contenido en materia orgánica en el mismo, se favorece la formación de microagregados, el aumento de la infiltración y del crecimiento de la raíz (Roper y Gupta, 1995).

Por último, señalar también que las condiciones climatológicas y las propiedades del suelo determinan fuertemente el tipo de degradación que prevalece para un tipo de plaguicida determinado. Por ejemplo, para plaguicidas de tipo sulfonilureas, en suelos ácidos la hidrólisis química del compuesto es el mecanismo predominante, mientras que en suelos alcalinos, la degradación microbiológica es el mecanismo más importante de degradación (Sarmah et al., 1998). Teniendo en cuenta la naturaleza de ácidos débiles de las sulfonilureas, en suelos neutros o básicos se encontrarán en forma aniónica, y por lo tanto no presentarán una adsorción importante en el suelo. Esto puede dar lugar a su rápido transporte hacia capas más bajas del subsuelo, donde la actividad microbiana es mucho menor lo que favorece su persistencia por más tiempo (Kookana et al., 1998). Johnstone et al., (1986) también encontraron para triasulfurón y chlorosulfurón que son más persistentes en suelos francos arenosos y alcalinos que en suelos arcillosos y ácidos.

I.3. HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES: PROPIEDADES ADSORBENTES

Los “Hidróxidos dobles laminares” (abreviadamente HDLs), denominados genéricamente como materiales tipo “hidrotalcita” (HT), por su semejanza de composición, estructural, propiedades, etc. con el mineral hidrotalcita, un hidroxicarbonato de Mg y Al que fue descubierto en Suecia en el año 1842. También se conocen estos materiales con el nombre de arcillas aniónicas debido a la similitud de alguna propiedades que comparten con las arcillas catiónicas. Un sondeo en el conocido buscador GoogleTM, realizada el 20 de septiembre de 2010, para “hydrotalcite” arrojó un número de resultados entorno a 106,000, mientras que para “Layered double hydroxide(s)” la cantidad encontrada está en torno a los 40,000 resultados. Estos materiales han despertado un gran interés en las últimas décadas debido a sus aplicaciones en muy diversos campos.

En el presente apartado se han detallado aquellos aspectos más relevantes, concernientes a dichos compuestos, cuya comprensión es importante para la discusión de los resultados planteados en este trabajo. El origen de los HDLs, sus métodos de síntesis y aplicaciones son algunos de los contenidos tratados. No obstante, existen excelentes revisiones que profundizan en algunos de los aspectos que se presentan a continuación (Newman y Jones, 1999; Rives y Ulibarri, 1999; Vaccari, 1999; Forano et al., 2006; Cornejo et al., 2008)

I.3.1 Antecedentes y estructura

A partir del descubrimiento del mineral hidrotalcita a mediados del siglo XIX, diversos minerales isoestructurales con la hidrotalcita, pero de distinta composición elemental, fueron agrupados bajo el nombre general de “compuestos tipo hidrotalcita”. En la década de los años treinta del siglo pasado dichos compuestos fueron sintetizados por Feitknecht y Fischer, (1935) mediante reacción entre disoluciones diluídas de sales metálicas de iones divalentes y trivalentes con bases, y a cuya estructura dio el nombre de “estructura de doble lámina”. La idea de Feitknecht era que los compuestos sintetizados estaban constituidos por capas de hidróxido de los diferentes metales intercalados. Esta hipótesis fue posteriormente

refutada por Allmann, 1968; Taylor, (1969) al concluir que los dos cationes estaban localizados en la misma capa y sólo iones carbonato y agua se encontraban en la interlámina.

En la actualidad, se han publicado numerosos trabajos sobre la síntesis, estructura y aplicaciones de este tipo de compuestos debido al creciente interés, no sólo desde el punto de vista académico, sino debido a sus importantes y numerosas aplicaciones que aumentan constantemente. En la naturaleza las arcillas aniónicas no son tan frecuentes como las catiónicas. Sin embargo, son baratas y fáciles de sintetizar (Reichle, 1986; Cavani et al., 1991; Vaccari, 1999; Rives, 2002; Wypych y Satyanarayana, 2004; Rives et al., 2010).

Los HDLs o arcillas aniónicas son sólidos básicos bidimensionales de composición $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ donde $M^{II} = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, \dots$, $M^{III} = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} \dots$, $A^{n-} = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl \dots$ y x varía entre 0.22 y 0.33 (Cavani et al., 1991). Están formadas por capas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente debido a sustituciones isomórficas de cationes divalentes por cationes trivalentes y con aniones en la región interlamina, es decir, una situación inversa a la que presentan las arcillas catiónicas, cuyas láminas están cargadas negativamente debido a sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} y de Al^{3+} por Mg^{2+} , principalmente, y cuya interlámina contiene especies catiónicas (*Figura I. 9*).

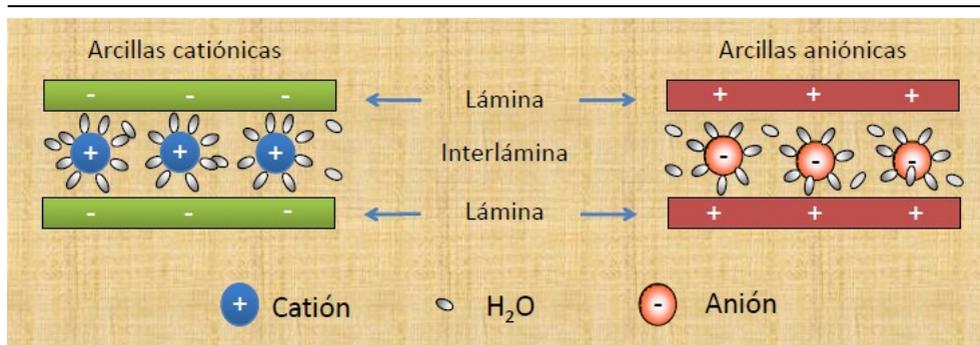


Figura I. 9. Representación esquemática de la estructura de las arcillas catiónicas y arcillas aniónicas.

Para generar la estructura de la hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, lo más sencillo es partir de la brucita, $Mg(OH)_2$. Este compuesto tiene estructura tipo

CdI_2 , es decir, un empaquetamiento hexagonal compacto de iones hidroxilo con iones Mg^{2+} ocupando la totalidad de los huecos octaédricos en láminas alternas. La estequiometría se consigue así ya que el número de huecos octaédricos generados es igual al de aniones que forman la estructura, con lo que una ocupación de aquellos al 50% conduce a la fórmula AX_2 . La sustitución de cationes divalentes por trivalentes, genera un exceso de carga positiva que se compensa con los aniones carbonato en el espacio interlaminar.

Una descripción alternativa consistiría en una estructura de octaedros AX_6 que comparten aristas con los octaedros adyacentes, para dar lugar a láminas tipo brucita $\text{A}(\text{OH})_2$. Estos octaedros contienen tanto cationes divalentes como trivalentes. La presencia de cationes trivalentes implica que las láminas quedan cargadas positivamente. La electroneutralidad global del compuesto se obtiene con aniones carbonato distribuidos entre las láminas hidroxiladas, junto con moléculas de agua. En la *Figura I. 10* se muestra una representación esquemática de la estructura. Los aniones y el agua están localizados aleatoriamente en la región interlaminar, siendo libres de moverse rompiendo sus enlaces y formando otros nuevos (como el agua líquida).

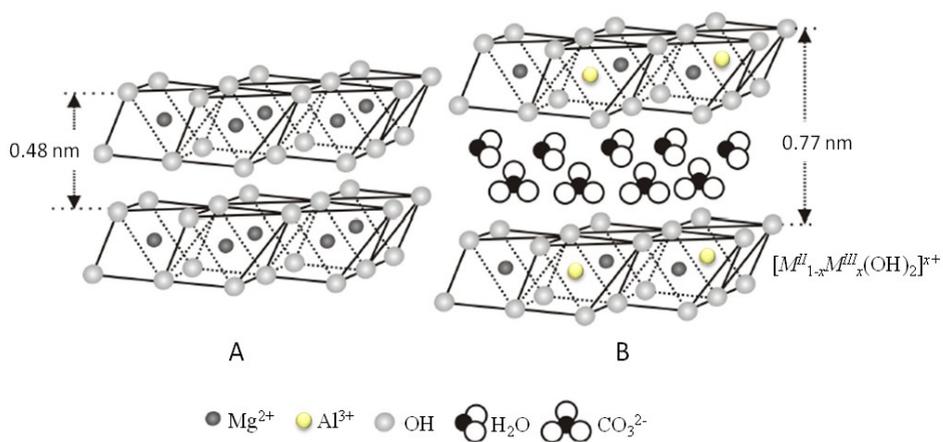


Figura I. 10. Estructura idealizada de la hidrotalcita con carbonato en la interlámina a partir de la brucita.

La hidrotalcita es estable hasta $\sim 400^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se descarbonata, formando $\text{Mg}_3\text{AlO}_4(\text{OH})$ (Brindley y Kikkawa, 1980; Miyata, 1983).

Este proceso es reversible en presencia de agua y aniones, particularidad que puede aprovecharse para utilizar este material como secuestrante de aniones. La selectividad para aniones divalentes (cromato, sulfato...) es mayor que para los monovalentes (cloruro, nitrato...) (Sato et al., 1986a). Por encima de 600°C se forma irreversiblemente una mezcla de óxidos que puede evolucionar por calcinación a mayor temperatura hasta $MgAl_2O_4$ (estructura de espinela) y óxido de magnesio, MgO, (estructura tipo NaCl).

A continuación se mencionan algunas de las propiedades más interesantes que caracterizan a los productos calcinados de los HDLs, y que les confiere un carácter innovador y versátil para la creación de materiales potencialmente aplicables en los procesos industriales de muy diversa forma (Cavani et al., 1991; Li y Duan, 2005; Del Hoyo, 2007):

- A) Área superficial específica elevada (100 - 300 m²/g).
- B) “Efecto memoria”, el cual permite la reconstrucción de la estructura laminar original, tras ser calcinada a 500 °C, mediante el contacto con disoluciones acuosas en presencia de determinados aniones.
- C) Distribución homogénea de los iones metálicos en los productos de calcinación, térmicamente estables, con formación mediante reducción de metales cristalinos muy pequeños y estables.
- D) Propiedades acido-base de los LDHs ajustables en función de la presencia de diferentes metales en la lámina.
- E) Alta capacidad de intercambio aniónico.

I.3.2. Metodologías de preparación

De acuerdo a lo comentado en el apartado anterior, la composición y estructura de las arcillas aniónicas depende de un gran número de variables, como puede ser la naturaleza del anión interlaminar, la naturaleza y relación de los metales laminares, el grado de hidratación, la cristalinidad, etc. Sólo algunas de estas variaciones pueden encontrarse en la naturaleza. Sin embargo, la posibilidad de ser fácilmente sintetizadas en el laboratorio y a escala industrial, de manera barata, permite la obtención de fases puras de hidrotalcita para estudiar un elevado número de variables, lo que facilita la obtención de materiales útiles en múltiples campos

(Trifirò y Vaccari, 1996; Rives y Ulibarri, 1999; Vaccari, 1999; Rives, 2002; Li y Duan, 2005; Forano et al., 2006; Cornejo et al., 2008).

Continuamente, aparecen trabajos en la bibliografía con nuevas metodologías que permiten la obtención de materiales con propiedades fisico-químicas adaptadas para muchas aplicaciones. A continuación, se detallarán sólo algunas de las metodologías más utilizadas para la síntesis de hidrotalcitas: coprecipitación, intercambio iónico y reconstrucción.

I.3.2.1 Método de coprecipitación

Los primeros métodos de síntesis de estos compuestos comienzan con los trabajos de Feitknecht y Fischer, (1935) y Feitknecht, (1942), haciendo reaccionar disoluciones muy diluidas de Mg^{2+} y Al^{3+} con disoluciones básicas diluidas. Variando las proporciones de los cationes metálicos y el anión interlamilar pueden prepararse una amplia diversidad de materiales. Este método es denominado de “coprecipitación” o síntesis directa.

Posteriormente, este método fue desarrollado en la literatura de manera amplia con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción y las propiedades del producto obtenido. Así, se idearon metodologías mediante las cuales se obtuvieron cantidades relativamente grandes de hidrotalcitas, en un tiempo muy razonable, controlando parámetros como la concentración de las sales metálicas, el tipo de reactivos, la temperatura de reacción, las condiciones de lavado y secado, el pH, el tiempo de envejecimiento, etc. (Miyata y Hiros, 1978; Miyata, 1980; Reichle, 1986).

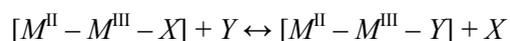
En muchos casos, la optimización del valor del pH de la coprecipitación y el tiempo de envejecimiento no conduce a una hidrotalcita bien cristalizada, mientras que un tratamiento hidrotermal posterior, suele producir un aumento de la cristalinidad de la muestra. Esta técnica consiste en calentar un reactor de acero con revestimiento de teflón que contenga la suspensión acuosa de la hidrotalcita a una temperatura seleccionada en función de la naturaleza de los cationes metálicos (Bish y Brindley, 1977).

En definitiva, este método ha sido ampliamente utilizado para la preparación de hidrotalcita con carbonato como anión interlamilar. Sin embargo, para introducir aniones diferentes al CO_3^{2-} , se debe evitar la presencia de CO_2 en la disolución, que provocaría la intercalación del CO_3^{2-} dada la gran afinidad de este anión por el

espacio interlaminar de la hidrotalcita (Sato et al., 1986a). Para ello, se toman las precauciones de trabajar en atmósfera de nitrógeno y utilizar agua descarbonatada en la preparación de las disoluciones.

I.3.2.2 Método de intercambio iónico

La estructura laminar de la hidrotalcita, basada en el apilamiento de láminas positivas que contienen aniones en el espacio interlaminar, es muy favorable a la difusión de los aniones, por tanto, son buenos intercambiadores iónicos inorgánicos. Esta propiedad ha sido utilizada para preparar nuevas fases de hidrotalcita con diferentes aniones interlaminares mediante reacciones de cambio iónico. La reacción puede describirse por el siguiente equilibrio:



HDLs con NO_3^- y Cl^- como aniones interlaminares son algunos de los mejores precursores para reacciones de cambio iónico, ya que pueden ser desplazados fácilmente por una variedad de aniones más selectivos, tales como SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, etc. (Miyata, 1983; Clearfield, 1988). Aniones orgánicos de cadena larga tales como $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SO}_4$ ($m = 8, 12, 14, 16, 18$) también pueden ser intercalados por reacciones de cambio iónico (Boehm et al., 1977; Meyn et al., 1990).

I.3.2.3 Método de reconstrucción

Reichle, (1986) propuso la reversibilidad del proceso de descarbonatación, al calcinar la hidrotalcita entre 400 y 600°C, y rehidratar el óxido mixto formado, en una disolución acuosa con aniones afines a la interlámina, para dar un nuevo compuesto tipo HDL. Algunos autores lo denominan “efecto memoria” de la estructura previa. El proceso de reconstrucción es útil para la incorporación de ciertos aniones en la interlámina. Así, mediante la agitación de una suspensión del óxido mixto, procedente de la calcinación, con una disolución acuosa del anión, se han preparado HDLs con aniones orgánicos, inorgánicos sencillos, polioxometalatos e

iones complejos (Mascolo y Marino, 1980; Miyata, 1983; Chibwe y Jones, 1989; Wypych y Satyanarayana, 2004; Rives et al., 2010).

I.3.3. Potenciales aplicaciones de los HDLs

Hasta ahora, las arcillas catiónicas habían sido más ampliamente estudiadas y empleadas que las arcillas aniónicas. Sin embargo, en los últimos años ha habido un incremento importante en el desarrollo de investigaciones que conciernen a los hidróxidos dobles laminares. En la *Figura I. 11* se observa el incremento del número de publicaciones anuales sobre hidróxidos dobles laminares sin modificar desde el año 1991. Los campos proclives a aplicar compuestos tipo hidrotalcita y/o sus productos calcinados aumentan año tras año, y como consecuencia, también la aparición de numerosas patentes en amplios sectores de la actividad humana en las que, al menos como componente secundario, los HDLs están presentes (*Tabla I. 4*).

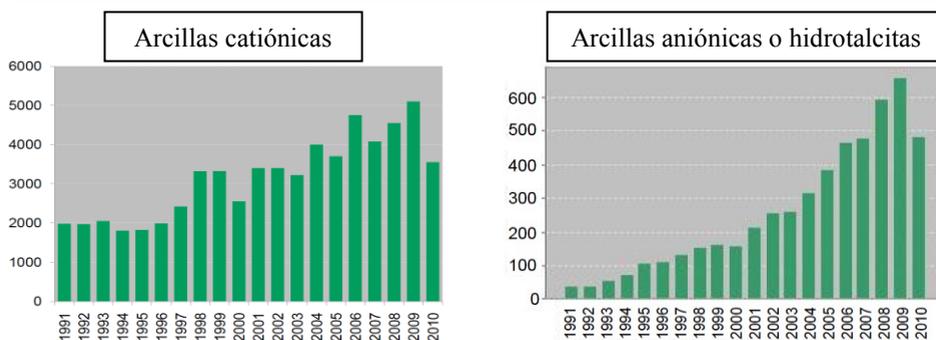


Figura I. 11. Número de publicaciones desde 1991 sobre arcillas y HDLs (Fuente: Citation Report of Web of Science). Criterios de búsqueda para a) arcillas: “Clay(s)”; b) Hidrotalcitas: “hydrotalcite(s)” or “Layered Double Hydroxide(s)”.

Tabla I. 4. Patentes basadas en compuestos de HDL (Derwent Innovations Index, 2004-2006)

Nº de patente /año	Inventor	Título	Novedad
US2005238569-A1/2005	Choudary B M, Vallabha S J, Reddy B R, Mannepalli L K, Rao M M, Rao K K, Kondapuram V R	Preparation of homogeneous nanobinary/ternary metal oxy/ hydroxide of layered double hydroxides, useful as e.g. catalysts, comprises hydrolysis of metal alkoxides/metal acetylacetonates, aging, hydrothermal treatment and supercritical drying	Preparation of (A) homogeneous nanobinary/ternary metal oxy/hydroxide of layered double hydroxides by an aerogel protocol, comprises: hydrolysis of metal alkoxides or metal acetylacetonates in solvent mixture (alcohols or hydrocarbons), by controlled addition of deionized water or its mixture with alcohols; aging for 6 to 16 hours; followed by hydrothermal treatment; and finally supercritical drying to obtain a free flow powder of (A). Use: (A) is useful as catalysts and adsorbents. The self-assembled LDH (made of (A)) is useful: as catalysts; biomaterials for gene reservoirs and controlled drug release, solar energy harvesters; and for the preparation of thin films and membranes.
EP1524098-A1; US2005082710-A1; JP2005119302-A/2005	Oriakhi C, Lambright T M, Kasperchik V P, Collins D C, Farr I	Solid free-form fabrication of three-dimensional object comprises depositing particulate blend cross-linkable polyacid particulates including polyvinyl pyrrolidone-copolyacrylic acid, and nanocomposites in defined region	Solid free-form fabrication (SFF) of three-dimensional object comprises depositing particulate blend in defined region, the particulate blend including reactive glass ionomer particulates, cross-linkable polyacid particulates including polyvinyl pyrrolidone-copolyacrylic acid, and nanocomposites; ink-jetting aqueous binder onto predetermined area of particulate blend to form hydrated cement in predetermined area; and hardening hydrated cement.
US6814871-B1/2004	Bem D S, Willis R R, Ellig D L	Removing pollutants e.g. ammonium and phosphate ion from an aqueous stream, e.g. water, involves contacting the aqueous stream with a shaped ion exchange composite at ion exchange conditions	Removing pollutants from an aqueous stream involves contacting the aqueous stream with a shaped ion exchange composite at ion exchange conditions to remove at least some of the pollutants.

WO2004092064-A1; EP1631524-A1; AU2004229586-A/1/2004	Gillman G P, McCallum D A	Manufacture of ammonium nitrate and layered double hydroxides containing nitrate comprises mixing first metal with nitrate containing second metal or compound containing second metal and ammonium hydroxide	Double hydroxides containing nitrate as an interlayer anion, comprises mixing a nitrate containing a first metal with a nitrate containing a second metal or a compound containing a second metal and ammonium hydroxide to form the layered double hydroxides containing nitrate as an interlayer anion and ammonium nitrate. Use: The method is used in the manufacture of ammonium nitrate and LDH containing nitrate. The ammonium nitrate can be used in the manufacture of explosives and fertilizers. The LDH containing nitrate may be used as a fertilizer.
WO2004000757-A1; CN1467177-A; CN1189427-C/2004	Duan X, Ren L, Li D	Packaging of anionic supermolecular interaction-structured materials comprises selecting special guest molecules as well as controlling density of ions and laminar cation, applicable in functional materials	Packaging anionic supermolecular intercalationstructured material comprises the synthesis of hydrotalcite carbonate-LDHs (layered double hydroxides); adding excess guest molecule to give a clear solution; reacting with 0.01–0.5 M sodium hydroxide, filtering, washing and drying to afford the intercalation-packaged guestsupported LDHs laminar column material.
US6579460-B1/2004	Willis R R, Bem D S, Ellig D L	Removal of toxins e.g. ammonium ion from fluid consisting of blood or dialysate solution, by contacting the fluid with shaped ion exchange composite comprises mixture of microporous cation and anion exchange compositions	Removing toxins from fluid consisting of blood or dialysate solution, comprising contacting the fluid with a shaped ion exchange composite at ion exchange conditions to provide a purified fluid, is new. The composite comprises a mixture of a microporous cation and anion exchange compositions. The cation exchange composition includes zirconium metallate and/or titanium metallate.
WO2003100052-A; WO2003100052-A1; CN1459502-A/2004	Duan X, Ren L, He J	Preparation of anionic laminar material-immobilized enzymes with recyclability for use in catalysis of various reactions, based on interlaminarily trapped guest molecules for crosslinking and fixation	A method for preparing an anionic laminar material-immobilized enzyme comprising: (a) producing layered double hydroxides (LDHs) with laminar di- or trivalent metal cations with guest molecules in laminae; and (b) stirring the product with crosslinking agent as well as enzyme to form the immobilized enzyme, is new.

La *Figura I. 12* muestra algunos de los campos de aplicación de los HDLs, consecuencia esencialmente de sus particulares propiedades físico-químicas que, junto a la facilidad para ser sintetizados, les otorga una gran flexibilidad para ser aplicadas dentro de campos tan diversos como adsorción, catálisis, medicina, fotoquímica, etc. (Cavani et al., 1991). Dicha versatilidad se debe fundamentalmente al tamaño y estructura de tipo coloidal, de composición química laminar modificable fácilmente en el laboratorio, y a la variabilidad adicional que les proporciona el anión interlaminar.

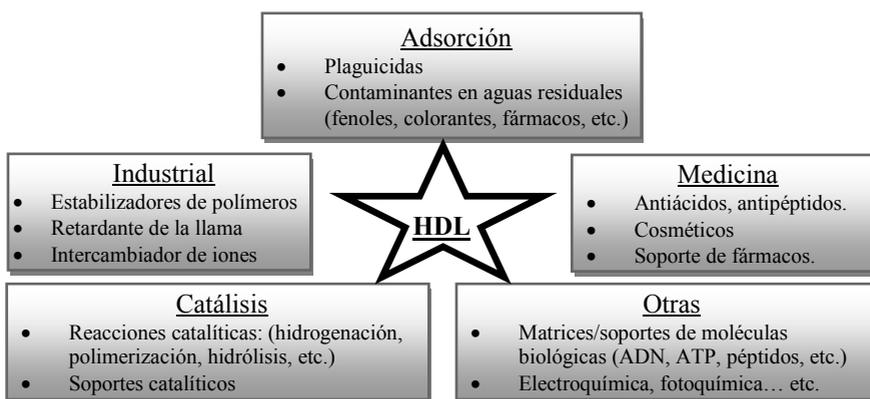


Figura I. 12. Principales aplicaciones industriales de HDLs (y de sus productos calcinados).
Fuente: Cavani et al., 1991.

El uso de materiales de HDL en el campo de la *catálisis* es bien conocido, encontrándose estos materiales más prometedores que las arcillas catiónicas para muchas de las reacciones catalíticas de interés industrial (Vaccari, 1999; Rives, 2002). La posibilidad de preparar catalizadores estables respecto a la segregación de fases, dada la viabilidad para conseguir una mezcla homogénea de dos o más cationes en la estructura del óxido, junto a la elevada variabilidad composicional de las arcillas aniónicas, permite obtener óxidos con composición y estructura prácticamente a medida. Esto permite su empleo en una gran cantidad de aplicaciones catalíticas en reacciones de polimerización y condensación aldólica y cetónica, de oxidación, de reformado de hidrocarburos, hidrólisis de nitrilos, etc. (Cavani et al., 1991; Kagunya et al., 1996; Vaccari, 1999; Tichit y Coq, 2003; Forano

et al., 2006). Por otro lado, los HDLs y sus productos de calcinación también pueden actuar como soporte de fases catalíticamente activas (Pinnavaia et al., 1989; Blasco et al., 1995; Pasel et al., 1998; Narayanan y Krishna, 1998; Bussi et al., 2003).

Debido a su naturaleza biocompatible (Cavani et al., 1991), los HDLs, y en especial los que contienen Mg y Al en la lámina, también son empleados en *tecnología farmacéutica*, como excipientes o principios activos (Khan et al., 2001; Costantino y Nocchetti, 2002; Del Hoyo, 2007). Los primeros trabajos en este sentido versaron sobre su aplicación como antiácidos y antipéptidos, dado su efecto amortiguador prolongado que ayuda a neutralizar los ácidos gástricos (Ishihara y Okabe, 1981; Holtermuller et al., 1993).

Más recientemente, están apareciendo nuevas e interesantes publicaciones donde se aplican los HDLs como *soportes o matrices de fármacos* y especies químicas activas, que pueden ser liberadas parcialmente en el lugar del organismo deseado mediante una señal química, como puede ser el pH, actuando así como formulaciones de liberación controlada. Ejemplos de compuestos donde se emplea este tipo de técnica son antibióticos (Mohanambe y Vasudevan, 2005; Li et al., 2006), antiinflamatorios como el ibuprofeno (Ambrogi et al., 2001; Gordijo et al., 2005; Zhang et al., 2009) o el diclorofenac (Ambrogi et al., 2002; Dupin et al., 2004; Bonina et al., 2008), o moléculas con actividad protectora de la piel frente a la radiación solar (Rossi et al., 2005; Feng et al., 2006). También cabe destacar el desarrollo de nuevas formulaciones farmacéuticas, basadas en HDLs, empleadas en terapias de cáncer (Tyner et al., 2004; Wang et al., 2005).

Otra interesante aplicación biomédica es el uso de de HDL como transportadores de biomacromoléculas. Choy et al., (2007) usaron HDLs para encapsular moléculas de ADN simplemente mediante intercambio iónico en agua. El compuesto nanohíbrido resultante, denominado también como bio-HDL, es empleado para la liberación de las moléculas de ADN en el interior de la célula.

Los HDLs también pueden ser considerados como *soportes para agentes químicos específicos* como fotoestabilizadores, tintes o colorantes, compuestos fluorescentes, antioxidantes, etc. empleados en polímeros. Estos compuestos son a menudo solubles en agua, con grupos funcionales que favorecen la interacción con el HDL, pudiendo ser fácilmente intercalados e incorporados dentro de la matriz del polímero, donde el compuesto químico puede desempeñar su función. El objetivo perseguido al utilizar los HDLs como soportes es la retención de estos compuestos en la matriz del polímero, prolongando así la vida media del mismo (Perioli et al., 2006;

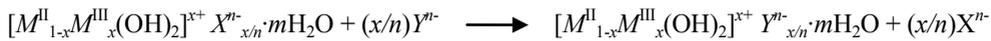
Guo et al., 2006). De forma análoga, diferentes autores han estudiado la intercalación de varios tintes orgánicos y estabilizadores UV en compuestos HDL para aumentar la estabilidad de este tipo de moléculas, tras ser dispersadas en la matriz del polímero (Guo et al., 2006; Tian et al., 2007; Taviot-Gueho et al., 2007)

Constantemente aparecen *nuevas aplicaciones*, entre las que también podemos destacar la intercalación de otras moléculas biológicamente interesantes como nucleótidos (Tamura et al., 2004; Aisawa et al., 2005), vitaminas (Hwang et al., 2001), o péptidos (Newman et al., 2002; Aisawa et al., 2004; Seftel et al., 2005; Gerstel et al., 2006). También en aplicaciones fotoquímicas (Bin Hussein et al., 2002; Bauer et al., 2003), electroquímicas (Chen et al., 2002; Jayashree y Kamath, 2002), en la industria inmobiliaria con materiales de construcción, mejorando las características del cemento (Raki et al., 2004), y un dilatado etcétera.

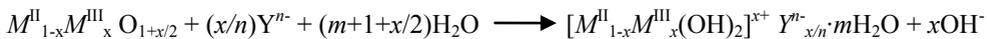
Sin embargo, una de las aplicaciones más interesantes desde un punto de vista ambiental que presentan los hidróxidos dobles laminares es como *intercambiadores y adsorbentes*. Existe un interés importante en el uso de HDLs para la eliminación de diversas especies aniónicas directamente desde los diversos compartimentos ambientales, sobre todo acuáticos. Su elevada capacidad de adsorción de especies aniónicas es consecuencia directa de su alta capacidad de intercambio aniónico (Bish, 1980) y un espacio interlaminar “flexible”, accesible para moléculas polares y una amplia gama de especies aniónicas, sin apenas limitación en la naturaleza del anión acomodado para compensar el exceso de carga positiva de las láminas.

Los principales mecanismos de adsorción de especies aniónicas pueden ser representados mediante las siguientes ecuaciones:

A) Intercambio aniónico



B) Rehidratación del producto calcinado



donde M^{II} es el catión divalente y M^{III} el trivalente, X^{n-} es el anión interlamina intercalado originalmente en el HDL y Y^{m-} es el anión adsorbido.

Aunque las propiedades de adsorción de los HDLs se asemejan a las de las arcillas, con un espacio interlamina dilatado para el acceso de moléculas polares y aniónicas, los HDLs presentan una mayor densidad de carga lamina. Como consecuencia, las láminas de brucita interactuarán con los aniones mediante fuerzas electrostáticas fuertes, por lo que la expansión de las láminas estará más impedida en comparación con las esmectitas (Choy et al., 2007).

Entre otros aspectos, los HDLs y su producto calcinado han sido estudiados en los últimos años como unos prometedores adsorbentes para la descontaminación de aguas (Hourri et al., 1998a; Kovanda et al., 1999), dada la capacidad de albergar una amplia variedad de especies aniónicas de diversa naturaleza. Existen numerosas publicaciones acerca del potencial uso de los HDLs para atrapar contaminantes inorgánicos, como son los nitratos y fosfatos causantes de los problemas de eutrofización en aguas naturales (Shin et al., 1996; Legrouri et al., 1999; Gillman, 2010), iones con actividad radioactiva de aguas residuales (Kang et al., 1996; Toraiishi et al., 2002), diversos oxoaniones como arseniato, cromato y vanadato (Kovanda et al., 1999), aniones monoatómicos como el Cl^- procedente de aguas ácidas (Kameda et al., 2000), y un largo etcétera de especies aniónicas inorgánicas. Del mismo modo, han sido estudiados como adsorbentes de contaminantes orgánicos aniónicos como los fenoles, un importante grupo de contaminantes que, de acuerdo al rango de pH típico de los compartimentos ambientales, suelen encontrarse frecuentemente en aguas subterráneas como fenolatos. Se pueden citar el 2,4,6-triclorofenol (TCP) o el 2,4,6-trinitrofenol (TNP) (Hermosín et al., 1993; Ulibarri et al., 1995; Hermosín et al., 1996), 2,4-dinitrofenol (DNP) y 2 metil-4,6-dinitrofenol (DNOC) (Chacara et al., 2010). Surfactantes como el dodecildibenzosulfato (SDBS), octilsulfato (SOS), o el 4-octilbenzenosulfonato (SOBS) (Pavlovic et al., 1997; You et al., 2002a), moléculas derivadas de ácidos orgánicos (Crepaldi et al., 2002; Cardoso et al., 2003;) y tintes sintéticos (Orthman et al., 2003) son otros contaminantes encontrados en aguas naturales susceptibles de ser atrapados por los HDLs y sus productos calcinados. Recientemente han comenzado a aparecer algunas publicaciones donde los HDLs son aplicados para la eliminación de plaguicidas aniónicos, como se desarrollará con más detalle en el apartado siguiente.

Es evidente que se trata de una aplicación notoriamente indicada para la solución de problemas de contaminación ambiental, como el que se plantea en esta

memoria, la contaminación de suelos y aguas por plaguicidas, cuyos episodios son cada vez más frecuentes y de mayor gravedad, y la controversia que surge al considerar necesario su empleo para garantizar sistemas productivos agrarios acordes con el crecimiento poblacional actual. Dado que este trabajo se enmarca dentro del uso de los compuestos tipo hidrotalcita y su producto de calcinación como adsorbentes de plaguicidas, se describirá a continuación este campo de aplicación con una mayor profundidad.

I.3.4. HDLs como adsorbentes de plaguicidas

I.3.4.1. Plaguicidas iónicos

Como se ha comentado anteriormente, las propiedades fisico-químicas que caracterizan a los hidróxidos dobles laminares hacen que sean adsorbentes de plaguicidas de tipo aniónico muy prometedores. Este aspecto es muy interesante dado que, como se comentó en el apartado I.2.5.1.1, este tipo de compuestos suelen tener una movilidad en el suelo muy alta, debido a la baja capacidad de los componentes del suelo a retener moléculas aniónicas (Dubus et al., 2001), y por extensión, un mayor riesgo de lixiviación hacia la capa freática del suelo. Este problema no es tan acusado en el caso de los plaguicidas catiónicos, como el diquat o el paraquat, o los que presentan características de base débil protonables, como el grupo de las s-triazinas, ya que interactúan en mayor medida con los componentes activos del suelo, desde el punto de vista de la adsorción, y en concreto con los minerales de la arcilla (Weed y Weber, 1968; Lagaly, 1986; Laird, 1996; Celis et al., 1997b;). Por lo tanto, y debido a las características de las hidrotalcitas, existen diversos trabajos sobre adsorción de plaguicidas aniónicos, como se pondrá de manifiesto a continuación, si bien la información sobre la adsorción de plaguicidas catiónicos es muy escasa. No obstante, se debe mencionar que la posibilidad de obtener partículas de HDL con carga neta negativa, debido a la intercalación de aniones con alta afinidad por las láminas, como el CO_3^{2-} o el DDS (You et al., 2002a), posibilita la interacción con cationes orgánicos, como se ha podido comprobar en resultados recientes obtenidos en nuestro grupo de investigación.

Dos factores clave que intervienen en la adsorción de los plaguicidas aniónicos a HDLs son la carga y la naturaleza del anión interlaminar original. Generalmente, la capacidad de adsorción de los HDLs se incrementa con la carga de

la lámina, es decir, existe una relación inversa entre la adsorción y la relación entre el metal divalente y el metal trivalente de la lámina (M^{II}/M^{III}). Por otro lado, y de acuerdo a lo propuesto por Miyata, (1983), los aniones inorgánicos monovalentes son más fácilmente intercambiados que los divalentes. La selectividad encontrada por este autor para algunos HDLs hacia diferentes aniones inorgánicos presenta el siguiente orden: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$. Esta secuencia ha sido confirmada en diversos trabajos de adsorción tanto con otros contaminantes orgánicos, por ejemplo con los fenoles (Hermosín et al., 1993; Hermosín et al., 1996), o con plaguicidas aniónicos, como el MCPA (Inacio et al., 2001) o dicamba (You et al., 2002b).

Cabe destacar en este punto que la fuerte afinidad del carbonato por las láminas es una propiedad a tener en cuenta en la aplicación de HDLs en sistemas acuáticos naturales, ya que la abundancia de carbonato suele ser elevada y difícilmente evitable, y se establecerá una competencia con otros aniones presentes por los sitios de adsorción. En uno de los primeros trabajos de adsorción de plaguicidas por HDLs, llevado a cabo por Hermosín y Cornejo, (1992), pese a que encontraron una mayor afinidad del herbicida ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D) por un HDL-[Ni-Al] en comparación con algunas arcillas naturales y modificadas, ésta sucedía fundamentalmente en la superficie externa del adsorbente debido a la escasa capacidad del 2,4-D para desplazar al carbonato interlaminar. Por lo tanto, una alternativa para mejorar las propiedades de adsorción de estos materiales es intercalar moléculas monoatómicas fácilmente intercambiables como el Cl^- o el NO_3^- . Lakraimi et al., (2000) utilizaron un HDL-[Zn-Al], con cloruro en el espacio interlaminar, variando diversos parámetros experimentales como la concentración de herbicida, tiempo de reacción o la características estructurales del adsorbente (cristalinidad), encontrando un aumento en el espaciado interlaminar del producto de adsorción, de acuerdo a la adsorción del 2,4-D en la interlámina y perpendicular al plano formado por las láminas. Resultados similares se han encontrado para materiales de HDL-[Li-Al] con cloruro en la interlámina, cuyas propiedades estructurales y de intercambio aniónico fueron estudiadas previamente por Serna et al., (1982) y Chisem y Jones, (1994), comportándose también como buenos adsorbentes tanto para el 2,4-D, como para otros plaguicidas aniónicos: 2,4,5- triclorofenoxiacetato (2,4,5-T) y 4-cloro-fenoxiacetato (4-CPA) (Ragavan et al., 2006).

Indudablemente, se pone de manifiesto que las condiciones experimentales empleadas son determinantes en el proceso de adsorción, de acuerdo a lo señalado en

el apartado I.2.5.1.1, controlando el grado de afinidad de los aniones por los HDLs. Posteriormente, con el herbicida 2,4-D, un estudio realizado por Pavlovic et al., (2005) en HDL-[Mg-Al] y su producto calcinado, mostró que la adsorción del herbicida 2,4-D se produce probablemente en la superficie del adsorbente o intercalado en forma de monocapa orientada paralelamente a las láminas, lo que difiere de los resultados encontrados por Lakraimi et al., (2000), consecuencia de que las condiciones experimentales empleadas en ambos trabajos fueron diferentes.

Una de las características más interesantes en este sentido es la posibilidad que tienen los HDLs de ser reciclados tras la adsorción de aniones orgánicos, mediante la combustión del producto de adsorción a 500 °C, recuperándose obteniendo el producto calcinado (óxido mixto). Seguidamente, se puede existir la posibilidad de volver a recuperar la estructura original tipo hidrotalcita mediante su rehidratación y en presencia de un anión inorgánico, o directamente con el propio herbicida aniónico (efecto memoria), proceso que se puede llevar a cabo durante sucesivas etapas de calcinación-rehidratación (Ulibarri et al., 1995) (*Figura I. 13*).

Por otro lado, existen estudios de adsorción de plaguicidas aniónicos empleando HDLs calcinados, donde se prueba que son buenos adsorbentes para este tipo de compuestos. Celis et al., (1999b) publicaron un estudio sobre la adsorción del plaguicida imazamox comparando varios adsorbentes, incluyendo un HDL-[Mg-Al] calcinado y una arcilla tipo montmorillonita, encontrando que el HDL fue el mejor adsorbente para este plaguicida. De acuerdo a las características del plaguicida, se encontrará negativamente cargado en la mayoría de los sistemas acuáticos y los suelos, siendo susceptible de ser adsorbido en el HDL calcinado.

En el caso del insecticida altamente soluble acefato (O,S-dimetil acetilfosforamidotoato) no se encontró una adsorción importante sobre un HDL-[Mg-Al] con carbonato en la interlámina, probablemente motivado por la dificultad de desplazar el anión original. Sin embargo, la adsorción sobre el producto calcinado de la misma muestra, fue sensiblemente mayor (Villa et al., 1999). Estos autores también estudiaron el caso del plaguicida glifosato, con características anfóteras, encontrando una adsorción bastante elevada en el adsorbente tipo hidrotalcita a pH básico, provocado por el propio adsorbente en suspensión. No obstante, y al igual que ocurría con el acefato, la adsorción era muy superior al utilizar el producto calcinado. Además, dicha adsorción ocurre fundamentalmente en la superficie externa del óxido mixto, cuyas interacciones llegan incluso a evitar la reconstrucción de la estructura laminar. Estudios posteriores mostraron reacciones de tipo

electrostático y de cambio de ligando entre los grupos del herbicida glifosato y los metales del óxido (Sánchez-Martín et al., 1999; Li et al., 2004).

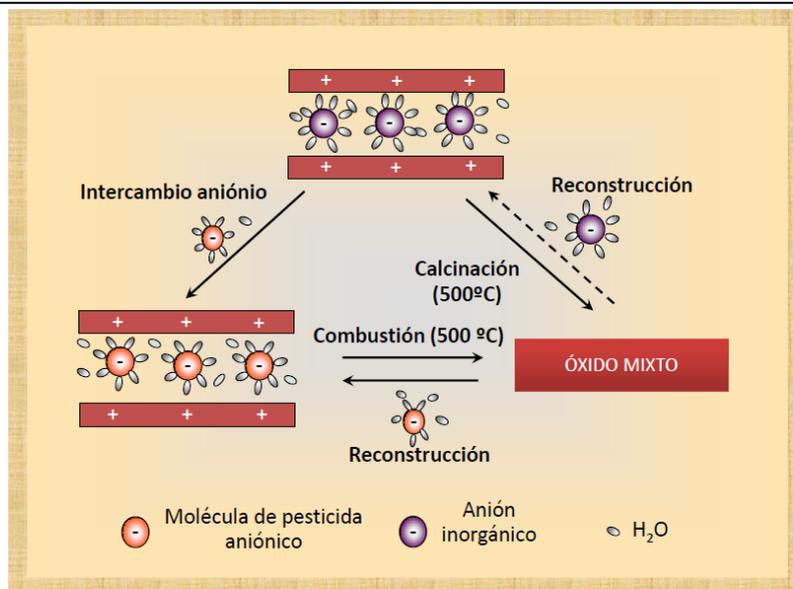


Figura I. 13. Representación esquemática de los posibles mecanismos de adsorción de plaguicidas aniónicos en HDLs.

La adsorción de otros dos plaguicidas aniónicos como MCPA y Dicamba ha sido estudiada por diversos autores. En ambos casos, como sucede con la mayoría de plaguicidas de este tipo, la adsorción es rápida, alcanzando el equilibrio de adsorción en ambos casos en pocas horas de agitación (You et al., 2002b; Cardoso y Valim, 2006). En los dos casos, la adsorción está favorecida por el incremento de la concentración del herbicida, que origina la intercalación del herbicida en la interlámina del HDL-[Mg-Al] tras una adsorción previa superficial (Inacio et al., 2001). La intercalación del herbicida en el HDL a partir del producto calcinado modifica las propiedades superficiales del adsorbente de hidrofílica a hidrofóbica. Esto puede originar una nueva superficie de adsorción en la que nuevas moléculas de herbicida pueden ser adsorbidas (Giles et al., 1960; Cornejo et al., 2008).

Con la mayoría de los plaguicidas de tipo aniónico, la adsorción tiene un carácter reversible. Sin embargo, el grado de reversibilidad dependerá en gran

medida de las condiciones experimentales y, especialmente, de la naturaleza de los aniones presentes en la disolución (Cardoso y Valim, 2004).

I.3.4.2. Plaguicidas no iónicos

Muchos de los plaguicidas sintetizados inicialmente eran de naturaleza muy variada, y generalmente con alta toxicidad humana (nitrofenoles, carbamatos, etc). Sin embargo, la tendencia actual de este sector industrial es a sintetizar moléculas de mayor especificidad para la plaga a combatir, muchos de ellos de naturaleza neutra, y con características más fácilmente degradables en el ambiente. A pesar de ello, siguen presentando riesgos de contaminación dependiendo de su movilidad en el suelo que obedece a diversos factores comentados anteriormente en el apartado I.2.5.1.

En general, la capacidad de adsorción de los compuestos tipo hidrotalcita de moléculas neutras de carácter hidrofóbico es escasa. Sin embargo, y de forma análoga a las arcillas catiónicas (Barrer, 1989; Jaynes y Boyd, 1991), la intercalación de moléculas orgánicas aniónicas en HDLs cambia la naturaleza de su superficie de hidrofílica a hidrofóbica. Este simple cambio en la naturaleza de la fase interlamina permite la adsorción de moléculas no iónicas o de baja polaridad sobre este tipo de compuestos, también denominados como organo-HDL u organohidrotalcitas (OHT), de manera semejante a las arcillas orgánicas (organoarcillas) (Mortland et al., 1986; Hermosín y Cornejo, 1992; Nir et al., 2000).

En la *Figura I. 14* se muestran algunas de las diversas moléculas empleadas para la modificación orgánica de los HDLs. Sin embargo, las más ampliamente estudiadas para la modificación y aplicación como materiales adsorbentes han sido los surfactantes dodecilsulfato (DDS) y dodecilbenencenosulfonato (DBS), que presentan una afinidad muy elevada por las láminas de HDL (Meyn et al., 1990; Pavlovic et al., 1997; Pavan et al., 1999; Celis et al., 2000a; Zhao y Nagy, 2004; Bouraada et al., 2009; Tao et al., 2009). Las restantes aparecen en la bibliografía estudiadas como moléculas adsorbato desde un punto de vista estructural, sin embargo no como compuestos aplicables en adsorción de plaguicidas orgánicos neutros. Los HDLs modificados con surfactantes son fácilmente sintetizables por los métodos comentados en el apartado I.3.2: síntesis directa y rehidratación del óxido mixto en presencia del surfactante aniónico, principalmente. Debido a la alta densidad de carga de las láminas de los HDLs, los surfactantes se disponen de

manera perpendicular a las láminas, aunque el método de síntesis y secado puede influenciar la inclinación de las cadenas y, a menudo, se configuran en el espaciado interlaminar como bicapas (Clearfield et al., 1991).

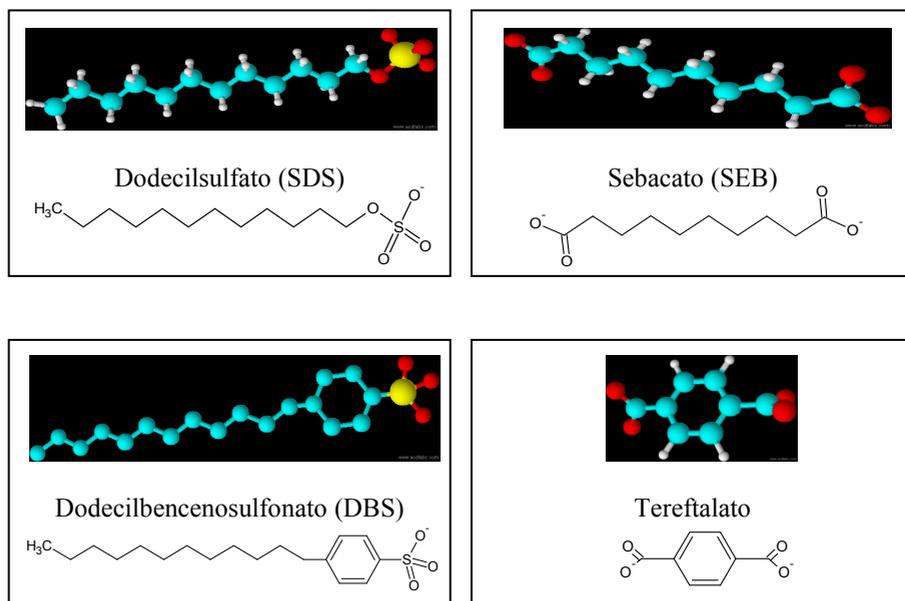


Figura I. 14. Algunos aniones orgánicos (surfactantes y ácidos dicarboxílicos) empleados para modificar la naturaleza interlaminar de los HDLs.

Cabe mencionar que hasta la fecha, el estudio de los compuestos tipo hidrotalcita modificados con aniones orgánicos, y en particular a sus propiedades adsorbentes, es muy escaso, como se puede comprobar en la *Figura I. 15* al comparar el número de publicaciones desde el año 1991 entre organoarcillas y OHTs que aparecen en revistas científicas de prestigio internacional, contempladas dentro del *Science Citation Index*. Esto supone un campo emergente de investigación debido, además, a los prometedores resultados encontrados en cuanto a su aplicación como potenciales adsorbentes de contaminantes orgánicos en general y de plaguicidas en particular.

El primer trabajo que aparece en la bibliografía sobre adsorción de plaguicidas sobre una órgano-HDL fue realizado por Pavlovic et al., (1997). Estos

autores estudiaron la adsorción del fungicida metalaxil y el herbicida cloridazón sobre una HDL-[Mg-Al] modificada con DDS. Mediante difracción de rayos X y espectroscopia IR observaron que la adsorción tenía lugar mediante dos tipos de mecanismos: por interacciones hidrofóbicas y por interacciones electrostáticas.

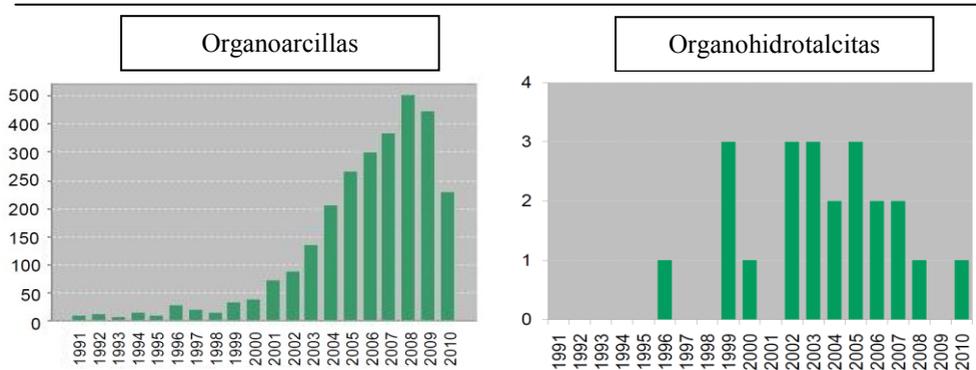


Figura I. 15. Número de publicaciones desde 1991 sobre organoarcillas y organohidrotalcitas (Fuente: Citation Report of Web of Science). Criterios de búsqueda para a) Organoarcillas: “Organoclay(s) or Organo-clay(s)”; b) Organohidrotalcitas: “Organohydrotalcite(s)” or “Organo-hydrotalcite(s)” or “Organo-LDH(s)”.(21-09-2010)

Dos de los factores que más influencia presentan en el comportamiento tanto en adsorción como en desorción de plaguicidas de los órgano-HDL son la naturaleza, la cantidad y la configuración estructural que exhibe el anión orgánico al ser intercalado. Celis et al., (2000a) determinaron la capacidad de diversas organohidrotalcitas y organoarcillas para adsorber el fungicida neutro triadimefón, encontrando que los coeficientes K_f y K_{oc} para el organo-HDLs intercalado con DDS fueron aproximadamente 3 veces mayores que los encontrados para la DBS-HDL. Al comparar los valores de adsorción entre dichos organo-HDLs con dos tipos de montmorillonitas modificadas con diferente porcentaje del catión orgánico octadecilamonio (ODA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), se encontró que la organohidrotalcita con DDS presentaba mejores características adsorbentes que el resto de organoarcillas, salvo en el caso de una de las montmorillonitas modificadas con HDTMA a distinto porcentaje. El proceso de adsorción del triadimefón fue reversible, lo que estaba de acuerdo con la presencia interacciones débiles entre las moléculas de plaguicida y la fase orgánica interlamina. Este proceso de adsorción de compuestos no iónicos o poco polares en la fase hidrofóbica de la interlamina es

habitualmente designado como “partición” o “adsolubilización” del compuesto (Wu et al., 1987; Celis et al., 2000a; Klumpp et al., 2003).

Resultados similares se han mostrado en la adsorción del 2,4-diclorofenol (DCP) al comparar dos HDLs, con diferentes aniones orgánicos: DDS y bis[2-etilhexil]sulfosucinato (AOT). La AOT-HDL presentó una mayor capacidad de adsorción que la HDL modificada con DDS, favoreciéndose además con la densidad de AOT en la interlámina de la hidrotalcita (Klumpp et al., 2003). Sin embargo, en el estudio realizado por Villa et al., (1999), donde se compara la adsorción de los plaguicidas linurón, atrazina y diazinón, sobre una organohidrotalcita con DDS y una montmorillonita modificada con un catión orgánico, no se encontraron diferencias en el orden de magnitud de los valores de adsorción.

Otro estudio análogo realizado por Wang et al., (2005) con el insecticida clorpirifos, empleado en el algodón y el maíz, y altamente tóxico para el ser humano por ingestión, demostró que la cantidad de anión orgánico intercalado en el HDL, así como la configuración que adopta en la interlámina, determina en gran medida la cantidad y el grado de interacción de plaguicida adsorbido.

I.3.5. HDLs como soportes para la liberación controlada de plaguicidas

De acuerdo con lo expuesto a lo largo de este capítulo, queda patente la problemática que conlleva la aplicación de plaguicidas en el ambiente, ya que una vez son aplicados, sólo una pequeña parte de ingrediente activo será efectivo frente a la plaga para la cual es destinado. Ciertas cantidades son adsorbidas por los componentes del suelo o las partículas de polvo, se filtran, migran hacia aguas subterráneas o alcanzan las aguas superficiales a través de la escorrentía. Otra parte del plaguicida aplicado alcanza el aire y puede viajar largas distancias mediante su difusión (Weber et al., 1973). Debido a ello, las concentraciones a las que los plaguicidas son aplicados para erradicar a las plagas suelen ser elevadas. Incluso es habitual que excedan las estrictamente requeridas para el control de los organismos dañinos, provocando un aumento del pico de contaminación de aguas superficiales y subterráneas cuando estas aplicaciones masivas van acompañadas de procesos de escorrentía y lixiviación (Gerstl et al., 1998).

Así, condicionado por el aumento de la producción y uso de plaguicidas, se hace indispensable un control encaminado a minimizar los riesgos ambientales y sanitarios. Una estrategia interesante para disminuir el impacto ambiental producido por los plaguicidas es el diseño de formulaciones que liberen lentamente el plaguicida (Fernández-Pérez et al., 1998). Actualmente, las formulaciones de plaguicidas más frecuentemente empleadas contienen la mayor parte, si no todo, del principio activo en una forma inmediatamente disponible que rápidamente pasa al medio (Johnson y Pepperman, 1998). Sin embargo, con las formulaciones de liberación controlada, la cantidad de plaguicida inmediatamente disponible está limitada reduciendo la movilidad del plaguicida en el perfil del suelo. Este aspecto no es sólo interesante desde un punto de vista ambiental. La idea de incrementar la cantidad de plaguicida aplicada que es bio-activa y reducir sus pérdidas es además socioeconómicamente atractiva. Por otro lado, la estabilización del compuesto frente a su degradación también puede ayudar a evitar la generación y distribución de los productos de degradación en el compartimento ambiental (Lagaly, 2001). De acuerdo a lo apuntado por Gerstl et al., (1998), otros beneficios asociados al uso de formulaciones de liberación controlada son la reducción de la cantidad de producto químico necesario para combatir la plaga, ahorro de mano de obra y energía utilizada en la aplicación del plaguicida por la reducción del número de aplicaciones comparada con las formulaciones convencionales, incremento de la seguridad para el manipulador del agroquímico y, en general, una disminución de los efectos adversos colaterales (*Figura I. 16*).

El empleo de arcillas catiónicas, modificadas y sin modificar, como soportes para la liberación controlada de plaguicidas ha sido estudiado ampliamente (Margulies et al., 1994; El-Nahhal et al., 1998; Gerstl et al., 1998; Cox et al., 2000; Undabeytia et al., 2000; Celis et al., 2002a; Celis et al., 2002b; Trigo et al., 2009). Sin embargo, los estudios sobre HDLs como soportes de plaguicidas son muy escasos. Las pocas publicaciones realizados hasta ahora emplean hidrotalcitas inorgánicas intercaladas con plaguicidas aniónicos, no existiendo prácticamente información sobre HDLs modificados con aniones orgánicos empleados como soportes de plaguicidas, lo cual hace muy interesante el estudio de este tipo de sistemas. De cualquier forma, los pocos datos existentes indican que estos materiales también podrían ser empleados para la liberación lenta de plaguicidas (Meng et al., 2005; Bin Hussein et al., 2005; Cardoso et al., 2006; Qiu, 2009; Bin Hussein et al., 2009).

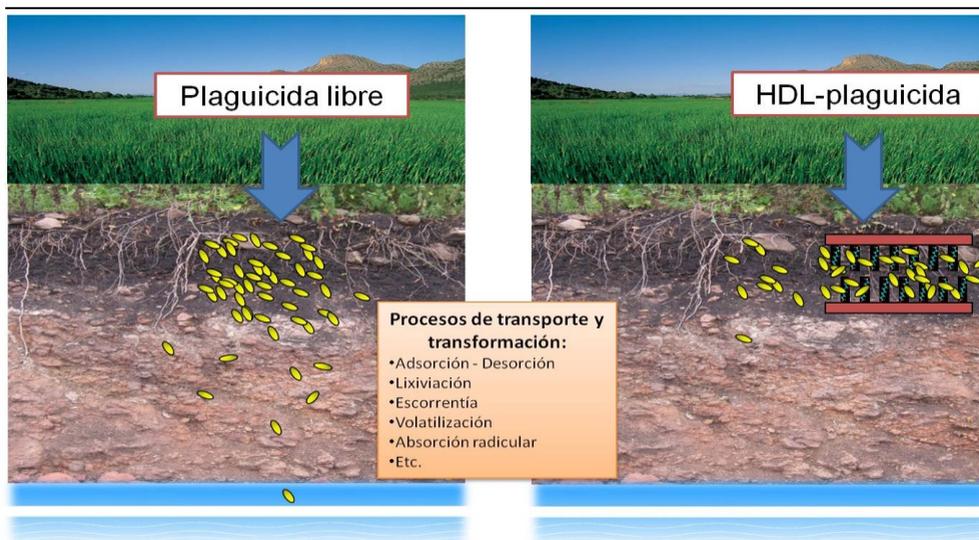


Figura I. 16. Esquema de aplicación de plaguicida con formulación convencional y soportado en un HDL. La formulación de liberación lenta aumenta los procesos de adsorción y reduce las pérdidas por transporte y degradación.

Por lo tanto, existe un amplio campo por abordar acerca de los factores que influyen en el ritmo y magnitud de la liberación de plaguicidas a partir de este tipo de formulaciones. Por analogía con estudios realizados con arcillas como soportes de plaguicidas, son importantes los aspectos que afectan a la interacción de los plaguicidas con el adsorbente y, a su vez, su liberación de la formulación (Cornejo et al., 2004), tales como la carga laminar del adsorbente, el tipo y la cantidad de molécula orgánica presente en la interlámina, el contenido de herbicida en la formulación, el modo de preparación de la formulación, etc. En consecuencia, el conocimiento del efecto de todas estas variables es fundamental a la hora de optimizar el rendimiento de las formulaciones de HDL-plaguicida para aplicaciones prácticas.



CAPÍTULO II:

OBJETIVOS



El descubrimiento de productos agroquímicos con actividad plaguicida ha revolucionado la industria agroalimentaria, mejorando la producción y posibilitando el sostenimiento del crecimiento poblacional mundial. Sin embargo, la aplicación de este tipo de productos en el campo, que exhibe además las características de una fuente deslocalizada de contaminación, lleva asociado el impacto ambiental producido por ejemplo al afectar no sólo al organismo destino, sino también al resto de organismos presentes en el compartimento ambiental, incluyendo al ser humano. Por ello, el empleo de plaguicidas en actividades agropecuarias supone efectos antagónicos, tanto positivos como negativos desde un punto de vista socioeconómico y ambiental.

La creciente presencia de plaguicidas en suelos y aguas superficiales y subterráneas es motivo de una gran preocupación en la actualidad, que demanda estrategias de prevención y control de la contaminación, tales como el desarrollo de adsorbentes eficaces para dichas sustancias. Por otra parte, los materiales con estructura tipo hidrotalcita han despertado un gran interés en los últimos años por sus múltiples aplicaciones incluidas las relacionadas con la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. En este contexto, el objetivo principal del presente trabajo ha sido la evaluación de diferentes compuestos tipo hidrotalcita modificados y sin modificar con aniones orgánicos, previamente sintetizados en el laboratorio bajo condiciones controladas, para la adsorción de plaguicidas, con especial énfasis en su posible uso como soporte de los mismos para el desarrollo de formulaciones de liberación controlada en suelos.

Los plaguicidas seleccionados para este estudio han sido: MCPA [ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético], Carbetamida [(R)-(2)-1-(etilcarbamoil)etil fenilcarbamato], Metamitrona (4-amino-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona) y Terbutilazina [(N2-tert-butil-6-cloro-N4-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina)], que son algunos de los herbicidas más ampliamente utilizados a nivel europeo, superando los 50000 kg por año e incluso los 500000 kg (en los casos de carbetamida y MCPA), y clasificados como potencialmente lixiviables o transitorios. Para su selección se ha procurado atender, dentro de los herbicidas más empleados, fundamentalmente a sus características de carga, solubilidad, persistencia en el medio, tipo de cultivos en los que son empleados, etc.; ya que son algunos de los parámetros más relevantes a la hora de priorizar el estudio de este tipo de moléculas por su potencial riesgo de

contaminación ambiental. Los herbicidas seleccionados contienen características físico-químicas diversas, representando así un amplio número de moléculas de este tipo.

En el capítulo anterior se ha puesto de manifiesto la posibilidad de aplicar HDLs como adsorbentes, así como el interés científico y social de incrementar el conocimiento existente al respecto, dada la escasa información bibliográfica actual. En consecuencia, el primer aspecto perseguido en este trabajo, previa caracterización de los HDLs que han sido empleados en el mismo y que se discute en el primer apartado de la discusión (*apartado V.1*), es dar una visión global del comportamiento de los HDLs como adsorbentes de los plaguicidas mencionados, indagando en los factores más importantes que determinan su adsorción (*apartado V.2*). Con el MCPA, un herbicida aniónico, se ha empleado hidrotalcitas de tipo inorgánico, de distinta composición laminar e interlaminar, y un producto calcinado. Con carbetamida, metamitrona y terbutilazina, tres herbicidas no iónicos con distinta polaridad, se ha examinado además la modificación orgánica de los HDLs con los aniones DDS y sebacato (SEB), como una estrategia para incrementar la afinidad del mineral por el herbicida.

El conocimiento adquirido a partir de las experiencias de adsorción, ha sido aplicado posteriormente para diseñar formulaciones de liberación controlada de los herbicidas, empleando como soportes los HDLs con el comportamiento más adecuado para tal fin, e investigar su comportamiento y eficacia como formulación de liberación lenta del agroquímico. Este aspecto se ha desarrollado en el último bloque de la discusión (*apartado V.3*).

En definitiva, el planteamiento escogido para el desarrollo de esta tesis doctoral supone una contribución en la búsqueda de nuevas tecnologías químicas que palien los efectos negativos ligados al uso de plaguicidas, mediante el empleo de materiales de tipo HDL. Dos aspectos particularmente novedosos han sido:

1. La utilización de HDLs modificados con aniones orgánicos de origen natural en el contexto de la posible utilización del producto resultante como adsorbentes de plaguicidas.
2. El desarrollo y evaluación de formulaciones de herbicidas basadas en organohidrotalcitas para la liberación de los mismos.



CAPÍTULO III:

MATERIALES



III.1. ADSORBENTES

Para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita objeto del presente trabajo se han utilizado los reactivos cuyas propiedades se muestran en la *Tabla III. 1*:

Tabla III. 1. – Reactivos utilizados en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita

Compuesto	Fórmula	Pm (g mol ⁻¹)	Pureza (%p/p)	N. CAS	Referencia comercial
Nitrato de magnesio hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	256.41	≥ 99.0	13446-18-9	Merck 1.05853.0500
Nitrato de aluminio nonahidratado	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	375.13	≥ 98.0	7784-27-2	Panreac 131099
Cloruro de magnesio hexahidratado	MgCl ₂ · 6H ₂ O	203.30	≥ 99.0	7791-18-6	Merck 1.05833.0250
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	FeCl ₃ · 6H ₂ O	270.33	≥ 99.0	10025-77-1	Merck 1.03943.0250
Carbonato sódico anhidro	Na ₂ CO ₃	105.99	≥ 99.8	497-19-8	Panreac 131648
Hidróxido sódico	NaOH	40.00	≥ 98.0	1310-73-2	Panreac 141687
Dodecilsulfato sódico	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	288.38	≥ 99.0	151-21-3	Fluka 71725
Ácido sebácico	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202.25	≥ 98.0	111-20-6	Merck 800753

III. 1. 1. Clasificación y síntesis

III.1.1.1. Hidrotalcitas con aniones inorgánicos

Las hidrotalcitas que se han utilizado en este trabajo se pueden clasificar en función de la naturaleza orgánica o inorgánica del anión interlamilar. Se seleccionaron dos aniones inorgánicos, CO₃²⁻ y Cl⁻, con los que se prepararon distintas hidrotalcitas con Mg como catión divalente y Al y/o Fe como trivalente. Todas ellas con una relación M^{II}/M^{III} igual a 3. De este modo, se pueden distinguir:

- A) Hidrotalcita con CO_3^{2-}
- $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- B) Hidrotalcitas con Cl^-
- $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 - $[\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 - $[\text{Mg}_3\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{OH})_8]_2\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

III.1.1.2. Hidrotalcitas con aniones orgánicos

Asimismo, han sido seleccionados dos aniones orgánicos, el dodecilsulfato (DDS) y el ácido sebáico (SEB), para la síntesis de las hidrotalcitas orgánicas u organohidrotalcitas (OHTs).

El dodecilsulfato sódico (SDS) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), también conocido como laurilsulfato sódico (SLS), es un sólido en forma de polvo blanco de peso molecular de 288.38 g mol^{-1} , muy soluble en agua. Su número CAS es el [151-21-3]. La molécula posee una cadena de 12 átomos de carbono, adosada a un grupo sulfato, dotando a la molécula de propiedades anfifílicas. Se trata de un surfactante iónico comúnmente usado en una amplia variedad de productos (pasta de dientes, champú, espumas de afeitarse, etc.). Algunas de sus propiedades físico-químicas, como la solubilidad en agua, el punto de fusión, el coeficiente de partición P (definido como el coeficiente de reparto octanol/agua de la parte no iónica del compuesto) y el pK_a , se encuentran recogidas en la *Tabla III. 2*.

El ácido sebáico es un ácido dicarboxílico ($(\text{HOOC})(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})$) que se puede hallar en la naturaleza. Es un sólido también en forma de polvo blanco de peso molecular 202.25 g mol^{-1} y su número CAS es el [111-20-6]. Se trata de un derivado del aceite de ricino. Es ampliamente utilizado industrialmente como plastificante, lubricante, para cosméticos, velas, etc. También es usado como un intermediario para antisépticos y materiales de pintura.

Tabla III. 2. – Propiedades fisicoquímicas del dodecilsulfato y del sebácico

MOLÉCULA	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS					
	Solubilidad en agua (g L ⁻¹)			Punto de fusión (°C)	Log P	pK _a
	pH					
3	7	10				
Dodecilsulfato	43	43	43	206 ^a	5.39 ± 0.6	1
Sebácico	3.6	>100	>100	132.5 ^b	1.86 ± 0.2	4.5 ; 5.6

Datos calculados usando "Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (© 1994-2008 ACD/Labs)
^a Stoll y Rouvè, 1936.
^b Kharas et al., 2006.

Dentro de las hidrotalcitas usadas en esta memoria con un anión orgánico en la interlámina se encuentran:

A) Hidrotalcitas con dodecilsulfato

- $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8][\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SO}_4]_{0.5}[\text{CO}_3]_{0.25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

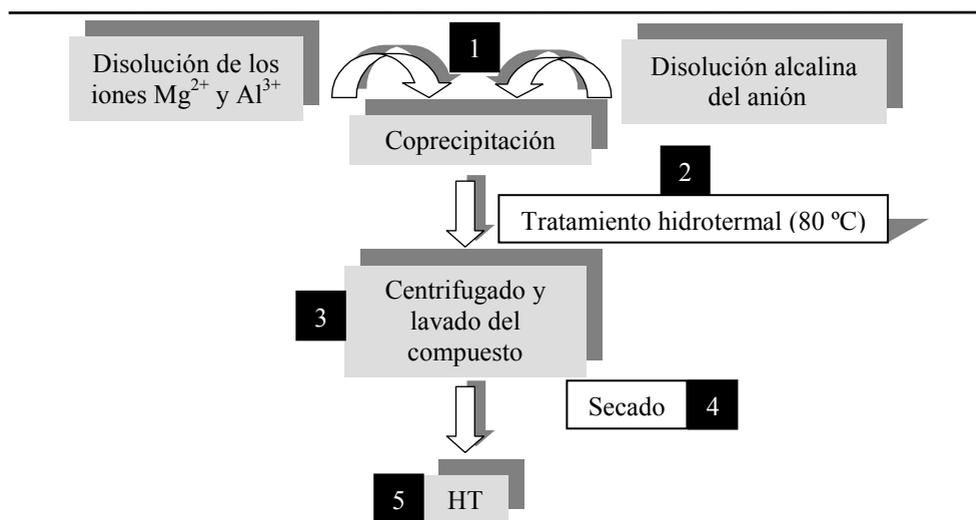
B) Hidrotalcita con ácido sebácico

- $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8][\text{CO}_2(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2]_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

III.1.1.3. Procedimientos de síntesis

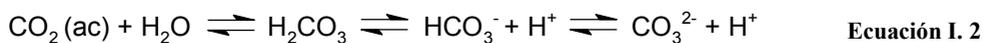
La síntesis de todas las hidrotalcitas se ha llevado a cabo mediante el método de coprecipitación o síntesis directa, ampliamente descrito en la bibliografía (Miyata e Hirose, 1978; Miyata, 1980), siguiendo el esquema que recoge la *Figura III. 1*.

La primera etapa del método consiste en la adición de una disolución acuosa de los cationes constituyentes de la lámina, en proporción adecuada, a un reactor que contiene un medio acuoso. A este reactor se le añade una disolución alcalina simultáneamente con el objeto de fijar el pH a un valor seleccionado para producir la coprecipitación de los metales.



**Figura III. 1. - Esquema del método de coprecipitación o síntesis directa
Números 1-5: etapas de la síntesis**

En la mayoría de los casos se debe de trabajar en atmósfera inerte (adición de una corriente de N₂) debido a la alta afinidad de determinados aniones por la interlámina, en especial el CO₃²⁻, que puede estar presente en el medio de reacción por disolución del dióxido de carbono atmosférico, favorecido en el caso de que el pH de la reacción sea básico de acuerdo a la *Ecuación I. 2*.



Para asegurar la obtención de fases ordenadas y puras, las disoluciones se han añadido lentamente en un medio con agitación constante, siendo fundamental el control del pH en el mismo. Esto último se ha llevado a cabo mediante la intervención en la velocidad de adición de las disoluciones y, en algunos casos, con la ayuda de un equipo Dosimat modelo 725 de la marca Metrohm acoplado a un pHmetro modelo 691 de la misma marca (ver *Tabla III. 3*).

En la segunda etapa, la suspensión obtenida se somete a un tratamiento hidrotermal a una temperatura de 80 °C durante 24 horas. Las condiciones utilizadas en esta etapa han sido comunes en todas las muestras sintetizadas.

Seguidamente, la suspensión obtenida se ha centrifugado y lavado tres veces con agua destilada, que en algunos casos fue descarbonatada, para minimizar el intercambio iónico por CO_3^{2-} .

Después, el precipitado resultante se ha sometido a un proceso de secado usando una estufa eléctrica a 60 °C durante 24 h o bien por liofilización, dependiendo del caso a estudiar. Finalmente, se ha obtenido la muestra que será utilizada como adsorbente y soporte en los estudios que se recogen en apartados posteriores de esta memoria.

Sin embargo, existen diferencias en las síntesis de cada compuesto focalizadas en el tipo de anión que se pretende intercalar en la hidrotalcita y que se encuentran resumidas en la *Tabla III. 3*

Tabla III. 3. - Condiciones específicas para la síntesis de cada adsorbente

MUESTRA	ETAPA CORRESPONDIENTE AL PROCESO DE SÍNTESIS							
	1	3	4	5				
(Fórmula teórica)	Concentración de metales	Concentración de anión	Coprec. N ₂ ^a D ^b		SC ^c	Secado E ^d L ^e		Nombre
[Mg ₃ Al(OH) ₈] ₂ CO ₃ ·4H ₂ O	3 M de Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 1 M de Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.32 M de NaOH 0.74 M de Na ₂ CO ₃ anhidro	×	×	×	✓	×	HTCO ₃
[Mg ₃ Al(OH) ₈]Cl·4H ₂ O	3.75 M de MgCl ₂ ·6H ₂ O 1.25 M de AlCl ₃ ·4H ₂ O	0.25 M de NaOH	✓	✓	✓	✓	×	HDLCl-A
[Mg ₃ Fe(OH) ₈]Cl·4H ₂ O	0.6 M de MgCl ₂ ·6H ₂ O 0.2 M de FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.25 M de NaOH	✓	✓	✓	✓	×	HDLCl-F
[Mg ₃ Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) ₈] ₂ Cl·4H ₂ O	0.6 M de MgCl ₂ ·6H ₂ O 0.1 M de FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.1 M de AlCl ₃ ·4H ₂ O	0.25 M de NaOH	✓	✓	✓	✓	×	HDLCl-AF
[Mg ₃ Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) ₈] ₂ Cl·4H ₂ O	0.6 M de MgCl ₂ ·6H ₂ O 0.1 M de FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.1 M de AlCl ₃ ·4H ₂ O	0.25 M de NaOH	✓	✓	✓	×	✓	HDLCl-AFL
[Mg ₃ Al(OH) ₈]CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ SO ₄ ·nH ₂ O	0.6 M de Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.2 M de Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.32 M de NaOH 0.1 M de DDS	✓	×	✓	✓	×	HTDDS
[Mg ₃ Al(OH) ₈][CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ SO ₄] _{0.5} [CO ₃] _{0.25} ·nH ₂ O	0.6 M de Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.2 M de Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.32 M de NaOH 0.02 M de DDS	✓	×	✓	✓	×	HTDDS ₅₀
[Mg ₃ Al(OH) ₈] ₂ [CO ₂ (CH ₂) ₈ CO ₂] ₂ ·nH ₂ O	0.6 M de Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.2 M de Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.32 M de NaOH 0.25 M de SEB	✓	✓	✓	✓	×	HTSEB

^a N₂ = Atmósfera inerte (corriente de nitrógeno)
^b D = Control del pH mediante Dosimat
^c SC = Muestras lavadas usando agua destilada libre de CO₃²⁻
^d E = Secado en estufa eléctrica (60 °C)
^e L = Secado por liofilización

III.1.1.4. Hidrotalcita calcinada

Una de las propiedades más interesantes de algunos de los hidróxidos dobles laminares deriva de la capacidad de recuperar su estructura laminar original, después de ser calcinados a una determinada temperatura (450-800 °C) (Ulibarri et al., 1995) y transformados en los correspondientes óxidos mixtos metálicos. A este fenómeno se le denomina como efecto memoria.

En nuestro caso, la muestra *HDLCI-A*, ha sido calcinada a 500°C durante 3 horas, utilizando para ello un horno tubular. De esta forma se ha transformado en el óxido de magnesio y aluminio mixto $Mg_3AlO_{4.5}$ (HT500) que será utilizado como adsorbente de pesticidas aniónicos. Para asegurar la estabilidad del compuesto y evitar su rápida rehidratación, se mantuvo en una estufa mufla a 60° C para ser usado dentro de los 5 días siguientes a su obtención.

III.2. PLAGUICIDAS

III. 2. 1. Carbetamida

La carbetamida es el nombre comercial del (R)-(2)-1-(etilcarbamoil)etil fenilcarbamato (número de CAS: 16118-49-3) y fue suministrada por Riedel – de Häen® con una pureza del 97.8%.

Algunas de sus propiedades físico-químicas y toxicológicas que se describirán a continuación han sido recogidas de manuales de pesticidas como el de Worthing y Hance, (1991) y el de Tomlin, (2007). Es un sólido cristalino en forma de polvo incoloro, con un carácter ácido muy débil ($pK_a = 10.9$), con un peso molecular de $236.27 \text{ g mol}^{-1}$, una solubilidad en agua de 3.5 g/l (25°C) y muestra un máximo de absorción en el espectro UV/VIS a 233 nm (*Figura III. 2*).

Este herbicida, perteneciente al grupo de los carbamatos, fue introducido por Rhône-Poulenc Agrochimie (Centro de investigación-La Dargoire-Francia) y descrito por Desmoras, (1963). Actúa por absorción radicular y parcialmente por absorción foliar sobre gramíneas anuales, y también sobre especies de dicotiledóneas. Es un herbicida selectivo, cuya actividad está basada en la interrupción de la multiplicación celular de tejidos jóvenes y raíces. Se suele utilizar en cultivos de leguminosas, sobre todo en la alfalfa y se debe aplicar en preemergencia de las malas hierbas o en postemergencia precoz a una dosis de $2.5 - 4 \text{ kg/ha}$.

La carbetamida ha sido uno de los herbicidas tradicionalmente más empleados en Europa en cantidades superiores a los $500,000 \text{ kg}$ por año y es uno de los herbicidas de potencial alarma para la región mediterránea (Barceló, 1993). Esto último, junto al hecho de que presenta un alto riesgo de lixiviación, medido a través del índice de potencial lixiviación GUS (2.87), lo hace especialmente interesante para ser estudiado desde el punto de vista planteado en esta Tesis Doctoral.

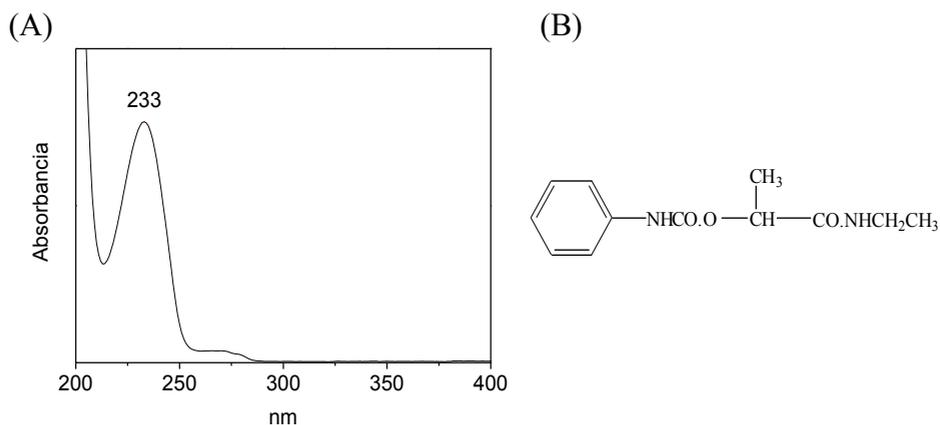


Figura III. 2. - (A) Espectro de absorción UV/VIS y (B) Fórmula química de carbetamida

III. 2. 2. Metamitrona

La metamitrona es el nombre comercial del 4-amino-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-ona (número de CAS: 41394-05-29), que también fue suministrado por Riedel – de Hæn[®] con una pureza del 99.9%.

Se trata de un sólido cristalino en forma de polvo blanco, con carácter de base débil ($pK_a=2.9$), y con una solubilidad en agua de 1.8 g/l (25°C). Su peso molecular es de 202.21 g mol⁻¹ y el máximo de absorción en el espectro de UV/VIS del compuesto en disolución se encuentra a 305 nm (*Figura III. 3*).

Este herbicida se encuentra catalogado dentro del grupo químico de las triazinonas y es utilizado, principalmente, en el cultivo de la remolacha azucarera y forrajera, y ciertas variedades de la fresa. Su actividad herbicida radica en la inhibición del transporte de electrones en la fotosíntesis, actuando como herbicida selectivo de tipo sistémico, siendo absorbido principalmente por las raíces, pero también por las hojas. Las cantidades recomendadas para su aplicación en campo están comprendidas entre 0.35 y 4.2 kg/ha para todos los cultivos y, al igual que en el

caso de la carbetamida, se debe de aplicar en preemergencia o en postemergencia precoz (Tomlin, 2007).

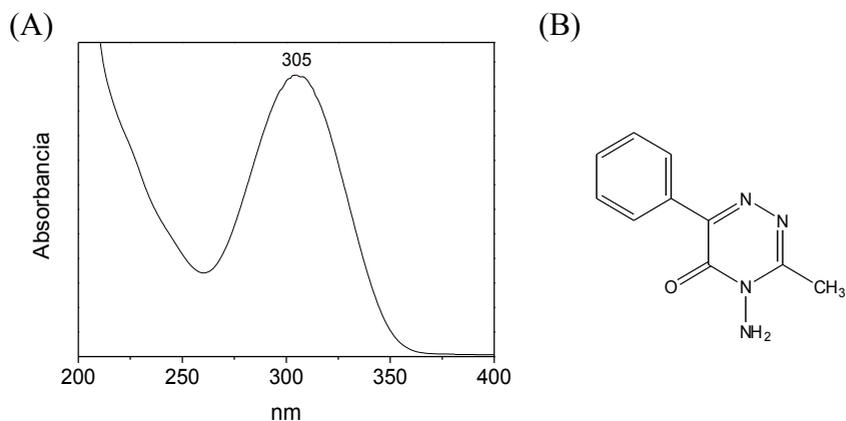


Figura III. 3. - (A) Espectro de absorción UV/VIS y (B) Estructura química de metamitrona

La metamitrona también ha sido utilizada históricamente en cantidades superiores a los 500,000 kg por año en Europa y aparece recogido en algunos estudios como uno de los pesticidas potencialmente preocupantes para la región mediterránea (Barceló, 1993). Su estudio se considera prioritario, ya que presenta un índice GUS de lixiviación potencial de 3.09, por lo que existe un alto riesgo de contaminación de las aguas subterráneas, entre otros sistemas ecológicos, tras ser aplicado.

III. 2. 3. Terbutilazina

La terbutilazina [N²-tert-butil-6-cloro-N⁴-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina] es un herbicida del grupo químico de las s-triazinas (número CAS: 5915-41-3), y fue suministrado por Riedel-de Hään[®] con una pureza del 99%.

Es un sólido blanco o incoloro, con características de base débil ($pK_a=2.0$), con una solubilidad en agua de 8.5 mg/l (25°C) y presenta un peso molecular de

229.7 g mol^{-1} . El máximo de absorción en el espectro de UV/VIS se encuentra a 224 nm (Figura III. 4).

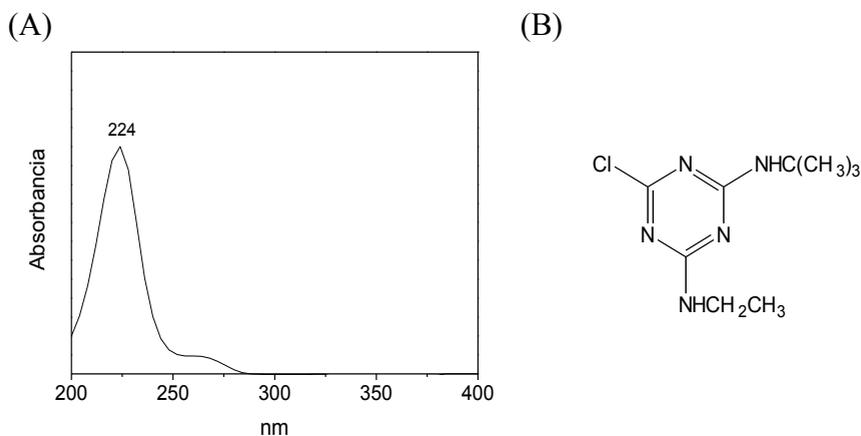


Figura III. 4. - (A) Espectro de absorción UV/VIS y (B) Estructura química de terbutilazina

Se trata de un herbicida de amplio espectro, con un modo de acción sistémica, absorbiéndose principalmente por la raíz e inhibiendo el transporte de electrones en la fotosíntesis, concretamente en el fotosistema II. Es usado a una dosis de 1.2-1.8 kg/ha, controlando un amplio espectro de malas hierbas como herbicida de pre-emergencia y post-emergencia precoz en el cultivo del olivar y en pre-emergencia para otros cultivos como el sorgo, cítricos, maíz y viñedos.

La terbutilazina es otro herbicida que se utiliza en Europa en cantidades superiores a los 500000 kg/año y es también potencialmente preocupante para dicha región (Barceló, 1993). Al igual que en los casos anteriores, presenta un alto potencial de lixiviación, valorado a partir del índice GUS (3.13).

FORMULACIÓN COMERCIAL

La formulación comercial de terbutilazina, utilizada para algunas experiencias recogidas más adelante en esta memoria, se denomina CUÑA® y

pertenece a la casa comercial SIPCAM INAGRA, S.A. El contenido en terbutilazina es de 500 g/l y está formulada como suspensión concentrada (SC).

III. 2. 4. MCPA

El MCPA es el nombre comercial del ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético. El número de CAS es el 74-74-6 y fue suministrado por Riedel – de Häen® con una pureza del 99.9%.

El MCPA es un sólido cristalino que presenta un color blanco opaco, con un carácter ácido débil ($pK_a=3.14$) y con una solubilidad en agua de 825 mg/l (25°C). El peso molecular de este compuesto es de 200.62 g mol⁻¹. Presenta dos máximos de absorción en el espectro de UV/VIS a 230 y 279 nm, respectivamente.

El MCPA se encuentra dentro del grupo químico de los fenoxiácidos, de tipo selectivo hormonal y sistémico. Se absorbe rápidamente por las raíces y por vía foliar, transportado por toda la planta hasta alojarse en los tejidos meristemáticos. Interfiere la división y diferenciación celular así como la síntesis de las proteínas. Se emplea en postemergencia para el control de malas hierbas de hoja ancha en cultivos de olivar, trigo, cebada, maíz, sorgo, lino y praderas de gramínea. Las dosis en las que este herbicida es empleado en el campo se encuentran en torno a los 0.28 – 2.25 kg/ha.

El MCPA es otro de los compuestos de actividad herbicida utilizados en cantidades superiores a los 500,000 kg por año en Europa y también aparece recogido en estudios como uno de los pesticidas potencialmente preocupantes para la región mediterránea (Barceló, 1993). A pesar de que el índice de potencial lixiviación GUS sea algo menor que en los casos anteriores (2.51), hay que tomarlo con precaución ya que se trata de un herbicida que a pH superior a 3, al cual se encuentran la mayoría de los suelos naturales, estará en forma aniónica, por lo que presentará una movilidad muy alta en el suelo.

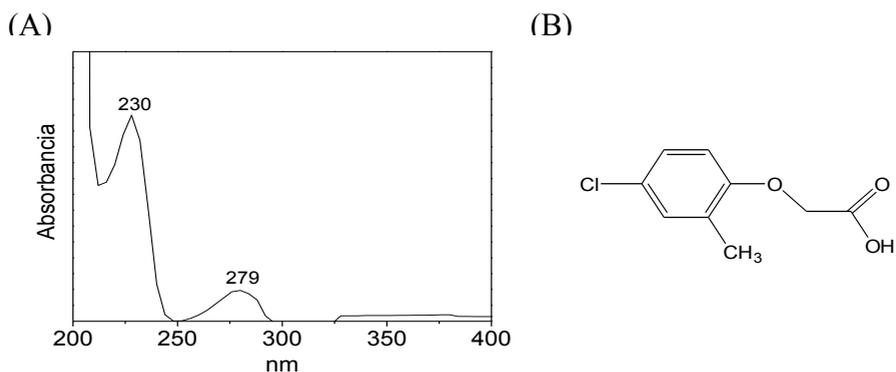


Figura III. 5. - (A) Espectro de absorción UV/VIS y (B) Fórmula química de MCPA

FORMULACIÓN COMERCIAL

Se ha utilizado una formulación comercial de MCPA para realizar algunas experiencias de liberación controlada, denominada AYAX®, y que pertenece a la casa comercial TRATAMIENTOS GUADALQUIVIR, S.L. El contenido en MCPA es de 600 g/l y está formulada como concentrado soluble (SL). En la *Tabla III. 4* se resumen algunas de las propiedades más relevantes de los plaguicidas estudiados.

Tabla III. 4. – Algunas propiedades físico-químicas de los plaguicidas estudiados

MOLÉCULA	Solubilidad en agua (g L ⁻¹) ^a	Índice GUS ^b	Log P ^c	pK _a ^d
Carbetamida	3.5	2.87	1.52 ± 0.46	10.9
Metamitrona	1.8	3.09	0.83 ± 0.40	2.9
Terbutilazina	0.009	3.13	2.98 ± 0.22	2.4
MCPA	0.825	2.51	2.49 ± 0.27	3.14

^a Worthing y Hance, 1991)

^b <http://www.eu-footprint.org/ppdb.html>

^c Datos calculados usando "Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (© 1994-2008 ACD/Labs).

III.3. Suelos

Se han utilizado dos suelos diferentes en los experimentos desarrollados en esta memoria: (a) Suelo P2: franco arenoso y (b) suelo L1: franco arcillo-arenoso, cuyas características se muestran en la *Tabla III. 5*. Ambos suelos fueron muestreados de la finca experimental “La Hampa” que el IRNAS (CSIC) posee en la localidad de Coria del Río (Sevilla).

Las muestras de suelo se tomaron dentro de los 20 cm superficiales de suelo. A continuación fueron secadas al aire libre y la elección de los suelos se realizó atendiendo a sus características como la textura (alto contenido en arena) y el contenido en materia orgánica (relativamente bajo), y que en definitiva representan a suelos de clima mediterráneo con un elevado riesgo de lixiviación de compuestos como los plaguicidas seleccionados. Seguidamente fueron tamizadas utilizando un tamiz de 2 mm de luz de malla, y posteriormente almacenadas en cámara frigorífica a 4°C. Sus propiedades físico-químicas se determinaron por la metodología habitual en el laboratorio de análisis de suelos del IRNAS (CSIC).

Tabla III. 5. Propiedades físico-químicas de las muestras de suelo

MUESTRA	Profundidad (cm)	pH ^a	% CaCO ₃	% M.O. ^b	Textura (%)	Composición mineralógica
					Arena / Limo / Arcilla	Montmorillonita / Illita / Kaolinita
P2	0 – 20	7.9	1.0	0.94	73 / 7 / 20	53 / 17 / 30
L1	0 – 20	8.5	16.9	2.40	62 / 16 / 22	58 / 31 / 11

^a Obtenido a partir de una mezcla suelo:agua desionizada de 1:2.
^b Porcentaje de materia orgánica.



CAPÍTULO IV: **MÉTODOS**



IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

La caracterización de compuestos tiene como objetivo conocer su composición y características estructurales, de modo que estos parámetros sirvan de apoyo a la hora de entender los procesos químicos en los que pueden verse involucradas dichas sustancias.

IV.1.1. Análisis químico elemental

Teniendo en cuenta las diferentes proporciones en que se pueden combinar los cationes divalentes y trivalentes en los compuestos tipo hidrotalcita, dependiendo del método de preparación de los mismos, se ha procedido a su análisis químico con el fin de determinar dicha relación. Además, junto a la información obtenida por otras técnicas, tales como el análisis termogravimétrico, el análisis elemental nos permite deducir la fórmula empírica de los distintos compuestos.

El análisis químico de los metales se ha llevado a cabo mediante espectrometría de absorción atómica previa disolución de las muestras con HCl concentrado (50%). Los átomos libres en estado fundamental poseen la propiedad de absorber luz a una cierta longitud de onda, principio por el que se rige la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AAS). La absorción es específica por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda concretas. La fuente más común que genera el haz de luz que absorben los átomos es la lámpara de cátodo hueco. Consiste en un cilindro de vidrio cerrado, relleno con un gas inerte, en cuyo interior se encuentra ubicado el cátodo, que está constituido por el elemento que se analizará, y un ánodo de tungsteno. El área por donde sale la luz que emite el cátodo es de cuarzo.

Para conseguir un gas de partículas monoatómicas se utiliza un atomizador de llama que nebuliza la muestra mediante un flujo de gas oxidante que se mezcla posteriormente con el gas combustible. El haz de luz atraviesa la llama donde es nebulizada la muestra y la absorción que se produce nos da una medida de la composición de la misma que es obtenida a través de un detector fotomultiplicador que convierte la luz en señales eléctricas.

Los análisis de los elementos metálicos presentes en las distintas muestras utilizadas en esta memoria, se han realizado en un equipo PERKIN-ELMER AAS-3100. Para la determinación de Mg se emplea un atomizador de llama con una cabeza de quemador de 10 cm, que utiliza un flujo de acetileno de 2.5 l/min como combustible y de aire a 4 l/min como oxidante. En el caso del Al se emplea un atomizador de llama con una cabeza de quemador de 5 cm, con un flujo de protóxido de nitrógeno de 3.5l/min como combustible y de aire a 4 l/min como oxidante. Los datos obtenidos por AAS para el Al se contrastaron mediante la técnica de ICP-MS de PerkinElmer, modelo DRC-e con un autodiluidor modelo CETAC-500.

El análisis del contenido en S, C y N presente en las distintas muestras con aniones orgánicos en la interlámina se ha realizado mediante un analizador elemental de la casa Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108. La técnica está basada en la completa oxidación de la muestra dentro de un horno a 1000 °C. Los gases generados son separados mediante una columna cromatográfica y analizados mediante un detector de conductividad térmica que permite medir N₂, CO₂, y SO₂, entre otros. A partir de estas medidas se ha podido analizar el contenido en S, C, y N de las muestras.

IV.1.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una técnica de importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía sobre el ánodo, dando lugar a un continuo cuya energía máxima depende del voltaje aplicado. Por encima del valor de V crítico se produce el espectro característico del ánodo, correspondiente a transiciones electrónicas en los orbitales internos de los átomos, Para el Cu la transición 2p → 1s se denomina K α . El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10⁻⁵ Å hasta 100 Å. Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia θ , una porción de ellos es dispersada por la capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse, y la radiación difractada sale con un

ángulo igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia, la radiación difractada sale con un ángulo de 2θ .

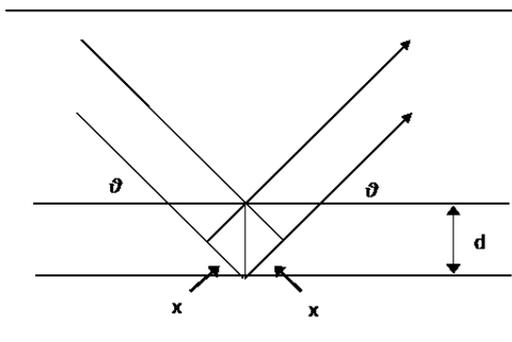


Figura IV. 1. – Difracción de rayos X por un cristal

Para que la difracción de rayos X ocurra hay dos requisitos fundamentales: (a) que el espaciado entre las capas de átomos del material sea el mismo que la longitud de onda de la radiación y (b) que los centros de dispersión estén distribuidos de forma regular en el espacio. En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X en cristales, tal como se muestra en la *Figura IV. 1*. La intensidad de la radiación difractada es función de la

distancia entre los planos del cristal de la estructura del material y del mismo ángulo θ . Para realizar el análisis de difracción de rayos X se realiza un barrido desde los ángulos θ pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo θ o 2θ .

La ley de Bragg indica la relación entre el ángulo de la radiación difractada θ , el espaciado reticular d_{hkl} y la longitud de onda λ de la radiación de rayos X, según la *Ecuación IV. 1*.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

Ecuación IV. 1

Siendo n el orden de refracción, λ la longitud de onda, d_{hkl} la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia del haz luminoso.

La técnica seguida, en la mayoría de los casos, ha sido la de polvo desorientado utilizando un portamuestras de aluminio, que permite el registro de las difracciones correspondientes a los distintos planos de un cristal. Existe una segunda técnica, la de agregados orientados, útil cuando la cantidad de muestra no es muy grande, ya que permite el aumento de la intensidad de las líneas correspondientes a

las reflexiones basales (001) del compuesto laminar. La preparación de las muestras para registrar difractogramas mediante esta técnica es muy sencilla. Consiste en la preparación de una suspensión de la muestra en tetracloruro de carbono, cuya evaporación hace que los cristales de las sustancias laminares se depositen superponiéndose las láminas, con lo que la interferencia cooperativa de la radiación X incrementa la intensidad de los picos correspondientes a la difracción por los planos basales de dichas láminas. En este último caso se han utilizado portamuestras de vidrio.

Los difractogramas se han registrado en un difractómetro Siemens D5000, utilizando radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (0.154051 nm), una intensidad de 40 mA y con un voltaje de 40 kV. La radiación, tras incidir en la muestra, es monocromada con un cristal de grafito con el fin de eliminar la radiación $\text{K}\alpha 2$ del Cu. El detector es un contador por centelleo, con una rejilla de entrada de 1 mm.

Las condiciones de operación para la realización de los análisis han sido una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$, un paso de 0.02° y un intervalo de barrido de 2 a 80° en unidades de 2θ .

Para la identificación de las fases presentes en cada muestra se han utilizado, fundamentalmente, los datos encontrados en la bibliografía relativa a este tipo de compuestos, así como la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS, 1995) del International Centre for Diffraction Data, que recoge la información relativa a los espaciados d y las intensidades relativas de las líneas, así como otros datos relacionados, de aproximadamente unos 640000 diagramas de difracción de diferentes materiales cristalinos, los cuales son accesibles por medios informáticos.

IV.1.3. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier tiene un gran interés por su amplia aplicación para la identificación de compuestos. En nuestro caso, esta técnica se ha empleado principalmente para identificar los aniones intercalados en las muestras y confirmar la presencia de compuestos orgánicos adsorbidos.

Al absorber radiación infrarroja, la molécula experimenta un cambio neto en su momento dipolar que se traduce en cambios de estados vibracionales y

rotacionales en la muestra. En moléculas complejas (poliatómicas), pueden encontrarse dos categorías básicas de vibraciones: (a) de tensión, la cual supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, y (b) de flexión, que consisten en un cambio en el ángulo entre dos enlaces. La energía implicada en estas transiciones es dependiente de las fuerzas interatómicas en la molécula o cristal, por lo que las posiciones, simetría e intensidades relativas de las bandas proporcionan información acerca de la estructura de la molécula.

Los espectros de absorción de infrarrojos de las distintas muestras se han registrado con un espectrofotómetro de infrarrojos con transformada de Fourier Perkin-Elmer Spectrum One. El barrido se ha realizado en el intervalo comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} , utilizando un promedio de 4 registros (mejora la relación señal/ruido) y una resolución nominal de 4 cm^{-1} . Las muestras se han dispuesto en pastillas de bromuro potásico (relación muestra:KBr de 1:100) y el espectro resultante se ha restado al de un blanco de esta misma sal para salvar las interferencias producidas por las moléculas atmosféricas y del propio aglomerante.

IV.1.4. Análisis termogravimétrico

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas de caracterización en las que alguna propiedad física de la muestra se mide de forma continua en función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a un cambio de temperatura controlado. La técnica basada en cambios en el peso, es la termogravimetría (TG) y la que detecta cambios en la energía, el análisis térmico diferencial (DTA).

En el presente trabajo, estas técnicas se han utilizado, principalmente, para determinar el contenido en agua y aniones interlaminares de las muestras sometiéndolas a un calentamiento progresivo en un programa lineal, en atmósfera oxidante. La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de peso que tiene lugar a distintas temperaturas según la sustancia de que se trate y de las condiciones de calentamiento. Dichas pérdidas de peso obtenidas y sus temperaturas, correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial (DTG), permiten diferenciar las etapas del proceso de descomposición térmica, así como las pérdidas de peso que se producen en cada una de ellas.

Los análisis se han realizado mediante el empleo de un equipo SETARAM Setsys Evolution 16/18. Para ello se utilizaron aproximadamente 20 mg para de cada muestra, que fueron sometidas a un calentamiento programado con un gradiente de temperatura constante de 5 °C/min en el intervalo de 30 a 1000°C.

IV.1.5. Superficie específica: fisisorción de N₂

Las técnicas de análisis de la superficie específica están basadas en la interacción que ocurre entre un gas y la superficie de un sólido expuesta al mismo. Las interacciones pueden ser de tipo químico, en cuyo caso se habla de *quimisorción*, o físico, donde se hablaría de un proceso de *fisisorción* (la especie adsorbida permanece inalterada).

La técnica de fisisorción de N₂ es una de las más utilizadas para la determinación del área superficial (A_s) de sólidos porosos y finamente divididos. Este proceso se conduce a temperatura criogénica, normalmente a la del nitrógeno líquido (77.35 K a presión atmosférica). La cantidad de gas adsorbida se expresa como el volumen en las condiciones estándar de presión y temperatura, mientras que la presión se expresa como presión relativa (presión de gas en cada punto dividido por la presión de saturación P₀ del gas adsorbido). La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

De este análisis se puede obtener información acerca de la distribución del tamaño de poros de la muestra, siguiendo la clasificación normalizada por la IUPAC de macroporos (tamaño de poros superior a 500 Å), mesoporos (entre 20-500 Å) y microporos (inferior a 20 Å). Sin embargo estos límites son bastante arbitrarios debido a que el mecanismo de llenado de los poros depende de la forma de los mismos y de las interacciones adsorbato-adsorbente. Por otro lado, la fisisorción en los poros transcurre en dos etapas: la adsorción en monocapa/multicapa y la condensación capilar. En la adsorción en monocapa, las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie del sólido, mientras que en la multicapa, las moléculas se adsorben en capas consecutivas. La condensación capilar viene acompañada normalmente por el fenómeno de histéresis, lo cual implica que el proceso de adsorción no coincide con el de desorción. Este fenómeno nos da información del tipo de poros que posee el material.

El análisis de las isothermas de adsorción-desorción de diferentes vapores se puede realizar utilizando diferentes métodos (Gregg y Sing, 1982), habiendo alcanzado el de la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) el grado de procedimiento estándar para la determinación del área superficial (Brunauer et al., 1938). La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir, incorporando el concepto de multicapa, donde las fuerzas activas en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa. No obstante, esta teoría está desarrollada teniendo en cuenta las siguientes premisas: (a) No existen centros preferentes de adsorción porque todos ellos tienen la misma energía superficial, (b) no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y (c) las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno se determinaron mediante un analizador Micromeritics ASAP 2010. El equipo establece diferentes puntos de presiones relativas de equilibrio en el que se determina la cantidad de gas necesario para alcanzar dicha presión. Este volumen es sumado en cada punto y representado finalmente frente a la presión relativa. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 120 °C durante el tiempo necesario para eliminar el agua adsorbida que osciló entre las 8 y 24 horas.

IV.2. ANÁLISIS DE LOS PLAGUICIDAS

IV.2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible

Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible encuentran una enorme aplicación en la identificación y determinación cuantitativa de una gran variedad de especies inorgánicas y orgánicas.

La espectroscopia o espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV/VIS) utiliza radiaciones del campo UV, fundamentalmente de 200 a 400 nm (UV cercano) y de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar las disoluciones en esta región del espectro. Se basa en la absorción de radiación UV/VIS por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, produciéndose una atenuación (I) en la intensidad de la radiación incidente (I_0) y denominándose Transmitancia (T) ($T = I/I_0$) a la radiación que ha sido capaz de atravesar la muestra sin ser absorbida.

Sin embargo, por aspectos prácticos se utiliza la Absorbancia ($A = -\log T$) ya que está relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la ley de Beer-Lambert (Ecuación IV. 2).

$$A = -\log T = \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Ecuación IV. 2}$$

donde ε es el coeficiente de absortividad molar, l es el camino óptico y c la concentración de la especie absorbente.

En esta memoria, las concentraciones tanto iniciales como finales de los compuestos carbetamida, metamitrona, terbutilazina y MCPA en las experiencias correspondientes a la adsorción/desorción del pesticida, se han obtenido mediante espectroscopia UV/VIS midiendo la absorbancia de las disoluciones acuosas de los mismos. En primer lugar, se ha registrado el espectro de absorción UV/VIS completo para cada compuesto, con objeto de determinar la longitud de onda más favorable, que dependerá del máximo de absorbancia, es decir, aquella longitud de onda en la cual la sensibilidad de la técnica es máxima. En el caso de tener varios máximos de

absorción de radiación UV/VIS, se escogerá aquel donde la sensibilidad sea óptima, teniendo en cuenta las interferencias que se puedan producir por la matriz. En los casos de carbetamida, metamitrona y terbutilazina sólo se observa un máximo de absorbancia (ver apartado III.2), el cual ha sido seleccionado para la medida de las concentraciones del compuesto en disolución. Sin embargo, en el caso del MCPA, presenta dos máximos de absorción, por lo que se ha escogido la longitud de onda donde la matriz, constituida por el sistema estudiado, ha ofrecido menor grado de interferencias y mayor sensibilidad (279 nm). Finalmente, se han obtenido rectas de calibrado para cada contaminante a la longitud de onda seleccionada y a diferentes valores de pH.

Las medidas se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Perkin – Elmer UV/VIS, modelo Lambda 11.

IV.2.2. Cromatografía líquida de alta resolución

Para la determinación cuantitativa de los anteriores pesticidas en muestras de matrices más complejas, ha sido necesaria la separación de los distintos componentes de la mezcla utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Se han utilizado dos equipos: (a) el constituido por un controlador del sistema (Waters 1525 binary HPCL pump), detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio (Waters 2996 Photodiode Array Detector) y un inyector automático de muestras (Waters 717plus Autosampler), y (b) el constituido por un controlador del sistema (Waters 1525 HPLC Pump), un detector de radiaciones ultravioletas emitidas por una lámpara de deuterio (Waters 2996 Photodiode Array Detector) y un inyector automático de muestras (Waters 717 Autosampler).

La fase estacionaria utilizada ha sido la columna Nova Pack C₁₈ de 150 mm de longitud y 3.9 mm de diámetro interno de Waters para ambos equipos. Los análisis se han realizado a temperatura ambiente para todos los plaguicidas. Se ha empleado un volumen de inyección de 25 µL y se ha utilizado un flujo de 1 mL min⁻¹ en modo isocrático para todos los plaguicidas en los dos equipos. En la *Tabla IV. 1*, se encuentran recogidas las condiciones de análisis usadas en los cromatógrafos para cada plaguicida.

Tabla IV. 1.- Resumen de las condiciones de análisis de los plaguicidas por HPLC

Plaguicida	Fase Movil (%)	λ Detección (nm)	Tiempo de Retención (min.)
Carbetamida	Acetonitrilo – agua (30:70)	233	3.6
Metamitrona	Acetonitrilo – agua (80:20)	305	4.1
Terbutilazina	Acetonitrilo – agua (50:50)	224	3.7
MCPA	Metanol –H ₃ PO ₄ diluido (pH=2.0) (60:40)	230	5.1

Los datos han sido recogidos y tratados usando en el equipo (a) el programa informático Empower Software, 2002 de Waters Corporation y en el equipo (b) el programa Millennium 32, versión 4.0, 2001 de Waters Corporation.

Dadas las características de la técnica, en este caso se ha escogido la longitud de onda donde la absorbancia fue máxima, independientemente del número de bandas que presente el espectro de absorción de UV/VIS del compuesto.

IV.3. Estudios de adsorción-desorción de los plaguicidas

Para los estudios de adsorción-desorción, las cantidades apropiadas y exactamente medidas de adsorbente y disolución del plaguicida se han puesto en contacto en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL a $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Las suspensiones originadas se han mantenido en constante agitación mediante un agitador mecánico a 52 rpm, durante el tiempo seleccionado para cada caso. Pasado el tiempo seleccionado, se ha procedido a la separación del sólido centrifugando a 12000 rpm a la misma temperatura ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) durante 10 minutos y se ha filtrado el líquido sobrenadante mediante filtros de fibra de vidrio de $0.2 \mu\text{m}$ de tamaño de malla, analizando posteriormente la concentración del plaguicida en disolución. Las muestras que no pudieron ser medidas instantáneamente se almacenaron refrigeradas entre $2-4^\circ\text{C}$ en recipientes de vidrio ambar con tapa esmerilada, hasta el momento de su análisis, que se realizó lo antes posible con el fin de evitar pérdidas de plaguicida por procesos tales como volatilización, degradación, etc.

Asimismo, han sido realizados estudios previos en los que se ha determinado la adsorción de los plaguicidas sobre los materiales usados en los diferentes ensayos para aseverar que no quedaran retenidos sobre éstos.

La determinación de la concentración de cada plaguicida ha sido realizada por espectroscopia UV/VIS ó HPLC como se describe en el *apartado IV.2*, mediante la obtención de una curva de calibrado para cada plaguicida con al menos cuatro concentraciones distintas para cada plaguicida, dentro del rango a determinar.

La cantidad de plaguicida adsorbido se ha analizado de forma indirecta a partir de la concentración inicial (C_i) y final (C_e , o de equilibrio) del adsorbato en disolución (Green R.E. et al., 1980; Rao y Davidson, 1980 Browman y Sans, 1985):

$$c_s = \frac{C_i - C_e}{m} \times V$$

Ecuación IV. 3

donde C_s es la cantidad de plaguicida adsorbido por la hidrotalcita ($\mu\text{mol/g}$), C_e es la concentración de plaguicida en disolución ($\mu\text{mol/l}$), C_i es la concentración inicial de plaguicida ($\mu\text{mol/l}$), m la masa de hidrotalcita (g) y V el volumen de la disolución (l).

Uno de los problemas que conlleva el uso de la espectrometría de UV-VIS es la posible interferencia causada por la absorción de radiación UV/VIS ligada al propio adsorbente. En este sentido, para las experiencias donde se aplicó esta metodología se realizó un “ensayo en blanco” donde el adsorbente se puso en contacto con una disolución carente de adsorbato. También es interesante controlar las posibles pérdidas de adsorbato que se puedan producir por volatilización, degradación o adsorción de estos compuestos en los tubos, realizando otro “ensayo en blanco” con disoluciones de contaminantes sin hidrotalcita. Las absorbancias medidas a partir de estos ensayos, que en general fueron pequeñas, fueron restadas a las obtenidas en las experiencias con el plaguicida. Estos ensayos se han realizado paralelamente a las experiencias de adsorción del plaguicida en las mismas condiciones que éstas, y todos los ensayos se han llevado a cabo por duplicado.

Se realizaron ensayos para evaluar los distintos factores que influyen en la adsorción:

IV.3.1. Influencia del pH del medio

Dada la naturaleza de los adsorbentes y de los adsorbatos utilizados, uno de los factores que pueden influir en la adsorción del contaminante en la hidrotalcita es el pH del medio, por lo que se realizó un estudio previo para evaluar la influencia del pH en la adsorción. Para ello se han puesto en contacto cantidades adecuadas de

Tabla IV. 2. Relaciones sólido/disolución empleadas, para cada plaguicida, en el estudio de la influencia del pH y tiempo de adsorción.

Plaguicida	Relación sólido/disolución (mg/mL)
MCPA	10 / 8
Carbetamida	25 / 20
Metamitrona	25 / 20
Terbutilazina	20 / 8

sólido y disolución (*Tabla IV. 2*) a las que previamente se ha ajustado el pH a distintos valores. Después de 24 h de agitación a 52 rpm, se centrifuga, se filtra el sobrenadante y se determinan las cantidades de plaguicida adsorbido. La temperatura de trabajo se ha mantenido en torno a los $22\pm 2^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos en estas pruebas son empleados para los estudios de

adsorción posteriores, escogiendo el valor de pH inicial de la disolución en el que la adsorción del plaguicida está más favorecida.

IV.3.2. Influencia del tiempo de agitación

La adsorción de una molécula específica depende de la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente (basado en un tiempo de contacto “infinito”), pero igualmente de la cinética de adsorción. En otras palabras, de la velocidad a la que la molécula pasa de la fase líquida a la sólida, encontrándose implicadas varias etapas y diversos procesos de transporte por difusión externa (a través de la película líquida) e interna (superficial o porosa).

Consecuentemente, el tiempo en el que se alcanza el equilibrio entre la cantidad de pesticida adsorbido en la hidrotalcita y la cantidad en disolución puede variar para los distintos sistemas adsorbente – adsorbato. Este hecho es interesante para sugerir o confirmar ciertos aspectos del mecanismo de adsorción. Por ello se realiza el estudio de la cinética de adsorción. Dicha cinética se lleva a cabo variando el tiempo de contacto del soluto y el adsorbente entre 0.5 y 72 horas, generalmente, o hasta alcanzar el *plateau* aparente de la curva cinética. Es en este momento cuando se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. El estudio se ha llevado a cabo al pH óptimo de adsorción estudiado previamente como se ha indicado en el apartado anterior.

IV.3.3. Influencia de la concentración: Isotermas

Para describir el proceso de adsorción de los plaguicidas sobre los adsorbentes estudiados en este trabajo (hidrotalcitas inorgánicas y organohidrotalcitas), se han obtenido isotermas haciendo interaccionar cantidades adecuadas de los distintos sistemas adsorbato-adsorbente seleccionados según las condiciones óptimas de adsorción obtenidas previamente a partir de las experiencias anteriores (relación sólido-disolución, pH y tiempo de contacto). El tiempo de contacto seleccionado es aquel para el que la cantidad adsorbida de soluto está en equilibrio con su concentración en disolución (premisa en una isoterma de adsorción), previamente determinado en la cinética. Es por ello que la concentración final recibe el nombre de C_e (concentración de equilibrio).

IV.3.3.1. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción a $22 \pm 2^\circ\text{C}$ han sido obtenidas utilizando una serie simultánea de 7 a 10 duplicados de sólido que se ha hecho interaccionar con diferentes disoluciones acuosas del plaguicida, a diferentes concentraciones iniciales, que se encuentran limitadas por la solubilidad del compuesto en agua y que se resumen en la *Tabla IV. 3*.

Tabla IV. 3. - Solubilidad de los plaguicidas en agua (25°C) y rango de concentraciones para las isotermas de adsorción

Pesticida	Solubilidad en agua (μM)	Rango de C_i (μM)
Carbetamida	14800	250 – 11000
Metamitrona	8700	50 – 8400
Terbutilazina	40	0.4 – 26
MCPA	>50000*	50 – 6000

* A pH=7 y 25°C (Cardoso y Valim, 2006).

Conforme a los estudios cinéticos, descritos en el *apartado IV.3.2*, una vez añadido el plaguicida, la suspensión ha sido mantenida en agitación por un periodo determinado para asegurar el equilibrio en la adsorción entre la fase disuelta y la adsorbida

Todos los puntos se obtuvieron como mínimo por duplicado y a partir de las diferencias obtenidas entre C_i y C_e , atribuidas íntegramente a procesos de adsorción, se determinan las correspondientes isotermas de adsorción representando la cantidad de soluto adsorbida en la hidrotalcita (C_s) frente a la cantidad de soluto en disolución tras alcanzarse el equilibrio (C_e), para las distintas concentraciones iniciales.

IV.3.3.2. Isotermas de desorción

Las isotermas de desorción se han obtenido mediante la técnica de diluciones sucesivas, después de la adsorción (Green et al., 1980; Rao y Davidson, 1980; Bowman y Sans, 1985). Tras la adsorción, la mitad del sobrenadante es sustituida por la misma cantidad de agua y las muestras se vuelven a agitar a 52 rpm a $22 \pm 2^\circ\text{C}$,

durante el tiempo seleccionado. Este proceso se repite varias veces, determinando la cantidad de soluto en la disolución de equilibrio, tras cada etapa de desorción. A continuación, se representan gráficamente las cantidades de soluto adsorbidas (C_s) frente a las concentraciones de equilibrio (C_e).

La ecuación utilizada en los cálculos es la siguiente:

$$C_{s_i} = \frac{(C_{s_{i-1}} \times P) - \left(C_{e_i} - \frac{C_{e_{i-1}}}{2} \right) \times V}{P} \quad \text{Ecuación IV. 4}$$

donde C_{s_i} es la cantidad de pesticida adsorbido por gramo de adsorbente en el paso i ($\mu\text{mol} / \text{g}$), P es la masa de adsorbente (g), C_{e_i} la concentración de pesticida en disolución en el equilibrio en la etapa i ($\mu\text{mol} / \text{l}$) y V el volumen total (l). El subíndice “ i ” hace referencia a la etapa de dilución.

El porcentaje de desorción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Desorción}_i (\%) = \left(\frac{\left(C_{e_i} - \frac{C_{e_{i-1}}}{2} \right) \times V}{C_{s_{i-1}} \times P} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación IV. 5}$$

IV.3.3.3. Modelado de las isotermas de adsorción

Para el modelado de las isotermas de adsorción, se ha representado la cantidad de plaguicida adsorbido por unidad de masa de adsorbente (C_s), frente a la concentración de soluto en la disolución de equilibrio (C_e). El modelado de las isotermas de adsorción para la descripción cuantitativa del proceso se ha realizado a partir del ajuste matemático de las isotermas a la ecuación logarítmica de Freundlich (*Ecuación IV. 6*):

$$\log C_s = \log K_f + n_f \log C_e \quad \text{Ecuación IV. 6}$$

donde C_s es la cantidad de soluto adsorbida a la concentración de equilibrio C_e , y K_f y N_f , son los parámetros de adsorción de Freundlich, que pueden calcularse a partir del ajuste lineal del $\log C_s$ frente al $\log C_e$. Las unidades del coeficiente K_f dependen no sólo de las unidades en las que se expresen C_s y C_e , sino también del valor absoluto del parámetro N_f . Así por ejemplo, si C_s se expresa en $\mu\text{mol/g}$ y C_e en $\mu\text{mol/l}$, las unidades de K_f serían $\mu\text{mol}^{1-N_f} \text{g}^{-1} \text{l}^{N_f}$.

En los casos en los que la adsorción se evaluó para una sola concentración inicial, se calculó un coeficiente de distribución K_d para dicha concentración según la ecuación *Ecuación IV. 7*.

$$K_d = \frac{C_s}{C_e} \quad \text{Ecuación IV. 7}$$

IV.3.4. Influencia del tipo de disolvente en la desorción

Uno de los factores que podría afectar a la desorción es el tipo de disolvente utilizado. Al trabajar con compuestos hidrófobos, la desorción puede variar dependiendo de la naturaleza del disolvente, en particular dependiendo de si es agua u otro de naturaleza orgánica. En este trabajo se ha realizado un estudio comparativo con metamitrona y carbetamida, en el que se usaron para la desorción dos disolventes de naturaleza distinta: agua destilada, utilizada también para la isoterma de desorción, y etanol.

El procedimiento seguido se puede dividir en dos etapas bien diferenciadas: a) etapa de adsorción y b) etapa de desorción.

En la etapa de adsorción se carga la hidrotalcita con pesticida, para lo que se ha puesto en contacto el adsorbente con una disolución acuosa de plaguicida. El pH de la disolución es el que se ha determinado como más idóneo para cada caso. La suspensión se ha agitado a 52 rpm hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Transcurrido ese tiempo se centrifuga y se filtra el sólido. Se determina la concentración del soluto en el equilibrio (C_e) para obtener la cantidad de plaguicida adsorbido (C_s) y se deja secar el sólido en la estufa a 60°C.

Una vez obtenida la hidrotalcita cargada con una cantidad de plaguicida conocida se realiza la etapa de desorción. Se ponen en contacto 50 mg de la hidrotalcita cargada, con 5 ml de una disolución de etanol/agua a concentraciones 0%, 50% y 100%. Se mantiene agitando durante 2 h a 52 rpm, se centrifuga y se filtra el eluyente. A continuación, se toman 3 ml del mismo y se dejan evaporar en estufa a 60°C para eliminar el disolvente orgánico. Finalmente, se disuelve el plaguicida en agua destilada y se calcula su concentración mediante espectroscopia de UV-VIS.

La razón por la que se evapora el eluyente es que en espectroscopía de UV/VIS, el etanol causa interferencias a la longitud de onda donde absorben los plaguicidas estudiados, además de que la absorbancia de la molécula de este disolvente es muy elevada, saturando el detector de UV-VIS en el rango de concentraciones estudiadas.

IV.3.5. Estudio de reciclabilidad

El estudio de reciclabilidad consiste en repetir los procesos de adsorción y desorción descritos en el apartado anterior con las mismas condiciones experimentales durante varias etapas. El objetivo de estos estudios es evaluar la viabilidad de los materiales como posibles adsorbentes para ciclos sucesivos de descontaminación.

Condiciones de la etapa de adsorción:

Se ha hecho interaccionar un volumen conocido de una disolución de concentración 1 mM de plaguicida con una determinada cantidad de adsorbente, al pH seleccionado para cada caso. La suspensión se ha agitado durante 24 h a 52 rpm hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Se ha centrifugado y se ha filtrado la disolución resultante mediante filtros de fibra de vidrio de 0.2 μm para medir la cantidad de pesticida adsorbido por espectroscopia UV-VIS. El sólido se ha dejado secar a 60°C en la estufa y se ha recuperado para la etapa de desorción.

Condiciones de la etapa de desorción:

Se prepara una suspensión con 50 mg del complejo formado por la hidrotalcita y el plaguicida, obtenido a partir de la etapa de adsorción previa, y 5 mL de etanol absoluto, se mantiene agitando durante 2 h a 52 rpm, se centrifuga y se filtra la disolución. Para medir la cantidad de pesticida desorbido se procede como en el *apartado IV.2.4*. El sólido se deja secar a 60°C para su reutilización en un nuevo ciclo de adsorción-desorción.

Todas las experiencias realizadas se han llevado a cabo, como mínimo, por duplicado y las cantidades utilizadas en cada etapa fueron siempre las mismas para asegurar la reproducibilidad de la experiencia.

IV.4. EVALUACIÓN DE LAS HIDROTALCITAS COMO SOPORTES PARA FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE LOS PLAGUICIDAS

Tras analizar la viabilidad de las hidrotalcitas como adsorbentes de los plaguicidas estudiados, se han escogido aquellas que han destacado por sus propiedades adsorbentes para cada plaguicida, con objeto de estudiar la posibilidad de usarlas como soportes para la preparación de formulaciones de liberación lenta de carbetamida, metamitrona, terbutilazina y MCPA. Para ello se han preparado diversos tipos de complejos entre los plaguicidas y las hidrotalcitas seleccionadas y se han diseñado experiencias para estudiar la velocidad de liberación en agua, la lixiviación en columnas de suelo y la bioeficacia de las formulaciones preparadas, comparando con el comportamiento de las formas comerciales o libres de los plaguicidas (sin soportar).

IV.4.1. Formulaciones hidrotalcita – plaguicida.

Se han preparado distintos tipos de complejos hidrotalcita-plaguicida atendiendo, en primer lugar, a las propiedades físico-químicas del plaguicida, como la carga (neutra o aniónica) y la solubilidad, que limitan el tipo de formulación que puede ser preparada, y en segundo lugar, a los parámetros de interés de estudio que pueden influir en la velocidad de liberación.

Para la preparación de los complejos se llevaron a cabo dos metodologías diferentes:

Por adsorción en medio acuoso

Se hace interaccionar una cantidad de adsorbente con una disolución del plaguicida empleando condiciones óptimas obtenidas a partir de los resultados de las isotermas de adsorción para cada caso.

Para los complejos preparados por esta metodología el contenido en plaguicida ha sido próxima al 3 % para los complejos con carbetamida y del 3-4.5 %

para la metamitrona. En el caso del MCPA, la adsorción ha tenido lugar por dos mecanismos bien diferenciados: (a) por intercambio iónico entre el MCPA aniónico y el Cl⁻ interlaminar de la hidrotalcita, dando un contenido de plaguicida próximo al 1% y (b) por reconstrucción de la estructura laminar a partir de la HT500 y en presencia del MCPA en su forma aniónica. En este caso se ha estudiado paralelamente la influencia del diferente contenido en ingrediente activo del complejo, obteniendo dos complejos con aproximadamente el 11 y el 17 % de ingrediente activo respectivamente (*Tabla IV. 4*)

Tabla IV. 4. – Resumen de las características de los complejos hidrotalcita – plaguicida.

Plaguicida	HDL como soporte	Tipo de complejo	Contenido del complejo (% en peso)	Tipo de secado	Disolvente usado en la interacción	Nomenclatura de la formulación
Carbetamida	HTDDS	Adsorción en agua	2.6	Liofilizado	Agua	HTDDS _{A/L} -Car
	HTDDS	Adsorción en agua	2.6	Estufa (60°)	Agua	HTDDS _{A/E} -Car
Metamitrona	HTDDS	Adsorción en agua	4.5	Estufa (60°)	Agua	HTDDS _A -Met
	HTDDS	Mezcla física	4	Tª ambiente	Agua	HTDDS _{M/H} -Met
	HTSEB	Adsorción en agua	3	Estufa (60°)	Agua	HTSEB _A - Met
	HTSEB	Mezcla física	4	Tª ambiente	Agua	HTSEB _{M/H} - Met
Terbutilazina	HTDDS	Mezcla física	3	Tª ambiente	Agua	HTDDS _{M/H} - Ter
	HTDDS	Mezcla física	3	Tª ambiente	Acetona	HTDDS _{M/Ac} -Ter
	HTDDS	Mezcla física	3	Tª ambiente	Metanol	HTDDS _{M/Me} -Ter
	HTSEB	Mezcla física	3	Tª ambiente	Agua	HTSEB _{M/H} -Ter
	HTSEB	Mezcla física	3	Tª ambiente	Acetona	HTSEB _{M/Ac} -Ter
	HTSEB	Mezcla física	3	Tª ambiente	Metanol	HTSEB _{M/Me} -Ter
MCPA	HDLCl – A	Adsorción en agua	1.4	Estufa (60°)	Agua	HDLCl _A -MCPA
	HDLCl – F	Adsorción en agua	0.8	Estufa (60°)	Agua	HDLCl _F -MCPA
	HT500	Adsorción en agua	11	Estufa (60°)	Agua	HT500 _{A/1.5} -MCPA
	HT500	Adsorción en agua	16.2	Estufa (60°)	Agua	HT500 _{A/5} -MCPA

Por mezcla física, seguida de adición de disolvente

Se pone en contacto una mezcla del adsorbente y el plaguicida en estado sólido y se aplica una pequeña cantidad de disolvente (2 ml por gramo de complejo), homogeneizando bien la muestra. A continuación se deja evaporar al aire y se muele el sólido con un mortero de ágata.

IV.4.2. Cinética de liberación en agua

La liberación de los plaguicidas desde los complejos preparados usando hidrotalcitas como soportes ha sido comparada con la liberación del mismo plaguicida a partir de una formulación comercial estándar o en su forma libre usada como referencia. Para ello se han añadido las mismas cantidades de plaguicida en su formulación comercial o libre y en su formulación hidrotalcita – plaguicida a 250 mL de agua en botellas de vidrio ámbar y por duplicado. La cantidad de pesticida añadido ha sido de aproximadamente 0.5 mg de plaguicida (0.50 mg para carbetamida, 0.60 mg para metamitrona y 0.54 mg terbutilazina). En el caso del MCPA, se ha optado por añadir 20 mg de cada complejo y referenciar los resultados al 100% del total potencialmente liberable. La toma de muestras se ha llevado a cabo desde los 10 minutos hasta una semana, dependiendo del caso, agitando manualmente las botellas para homogeneizar la concentración del plaguicida en toda la disolución y, posteriormente, dejándolas decantar durante 10 minutos. Seguidamente se ha tomado una alícuota del sobrenadante (3 ml), se ha filtrado y se ha analizado por HPLC.

IV.4.3. Estudio de la lixiviación del plaguicida en columnas de suelo

El uso de columnas de suelo es una de las metodologías más rápidas y sencillas para evaluar la movilidad de plaguicidas de forma comparativa y en condiciones controladas.

IV.4.3.1 Dispositivo experimental para la lixiviación: columnas de suelo

Para estudiar la movilidad en suelos se utilizaron columnas de vidrio de 30 cm de longitud y 3.1 cm de diámetro interno. La *Figura IV. 2* muestra un esquema del dispositivo diseñado para los estudios de lixiviación.

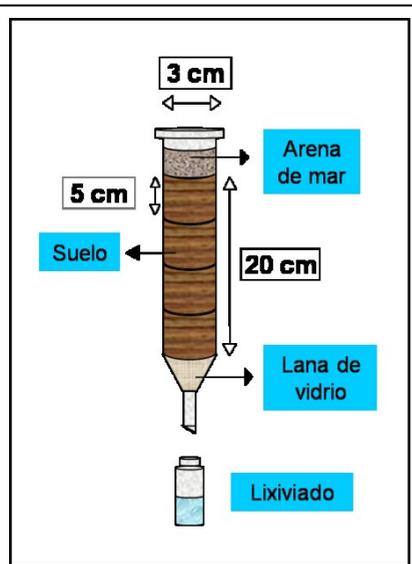


Figura IV. 2. Esquema de la columna de suelo utilizada en los estudios de

lixiviación. Los lixiviados han sido recogidos mediante botellas de vidrio de 30 ml. Todas las experiencias se hicieron por triplicado.

En algunos casos y dependiendo de la movilidad del plaguicida, estas experiencias pueden llegar a durar varias semanas. En el caso de la metamitrona ha sido necesario recubrir tanto las columnas como las botellas donde han sido recogidos los lixiviados con papel de aluminio para limitar el paso de la luz que reduciría la vida media de este plaguicida, debido a su elevada descomposición fotoquímica en solución acuosa.

IV.4.3.2. Aplicación de las formulaciones

Previamente a la aplicación de las formulaciones de los plaguicidas, se han saturado las columnas con 90 ml de agua destilada y se ha dejado transcurrir 24 horas

hasta el total drenaje del excedente de agua. El volumen de agua lixiviada fue recogido para calcular el volumen de poro de cada columna por diferencia entre el volumen aplicado y el percolado.

A continuación han sido aplicados los plaguicidas sobre la parte superior de la columna en sus diferentes formulaciones y se ha dejado transcurrir 24 h antes de empezar a añadirle 15 ml de agua destilada diariamente y hasta el final de la experiencia (cuando se dejó de detectar plaguicida en los lixiviados). Los lixiviados han sido almacenados entre 2-4 °C hasta el momento de ser filtrados y analizados por HPLC. Los datos obtenidos han sido representados mediante curvas relativas o acumulativas de elución, representando las concentraciones diarias en los lixiviados o cantidades acumuladas lixiviadas frente al número de volúmenes de poro de agua aplicado.

Se seleccionaron aquellos complejos hidrotalcita – plaguicida que resultaron tener mejores resultados en la cinética de liberación. Las cantidades aplicadas y las condiciones utilizadas para cada plaguicida se encuentran recogidas en la *Tabla IV. 5*.

Tabla IV. 5. - Condiciones utilizadas en las columnas de lixiviación para cada plaguicida

Plaguicida	Dosis de plaguicida		Formulación del plaguicida	Cantidad aplicada de cada formulación para cada columna
	(kg/ha)	(mg)		
Carbetamida	2	0.15	Referencia	3.3 ml (disolución 0.2 mM)
			HTDDSL – Car	5.8 mg
			HTDDSE – Car	5.8 mg
Metamitrona	4	0.28	Referencia	1.4 ml (disolución 1 mM)
			HTDDSA – Met	6.28 mg
			HTDDSM – Met	7.1 mg
			HTSEBA – Met	9.43 mg
			HTSEBM – Met	7.1 mg
Terbutilazina	2	0.15	Comercial	3 ml (disolución 0.25 mM)
			HTDDSAc – Ter	5 mg
			HTSEBMe – Ter	5 mg
MCPA	2.25	0.16	Comercial	2.9 ml (disolución 0.27 mM)
			HTCIA – MCPA	11.4 mg
			HDLCIF – MCPA	19.9 mg
			HT500 _{1.5} – MCPA	1.45 mg
			HT500 ₅ – MCPA	1 mg

IV.4.3.3. Extracción de los plaguicidas de las columnas de suelo

Tras finalizar las experiencias de lixiviación, se ha procedido a la extracción de las muestras de suelo para determinar el contenido de plaguicida retenido en el mismo suelo. Para sacar el suelo se ha empleado helio presurizado y se ha dividido la columna en cuatro secciones iguales de suelo teniendo en cuenta la longitud de la columna (0-5, 5-10, 10-15 y 15-20 cm) más otra parte correspondiente a la arena superior de la columna donde es probable que queden restos de la formulación añadida. Seguidamente, las diferentes secciones de suelo fueron extraídas con 100 mL de MeOH para el caso de carbetamida, metamitrona y terbutilazina. En el caso del MCPA se utilizó como extractante la misma mezcla usada como fase móvil para su análisis por HPLC (60 % de metanol, 40 % de una disolución de H₃PO₄ diluido a pH 2). La suspensión se agita durante 24 horas, se centrifuga y se filtra para su análisis por HPLC.

IV.4.4. Estudios de eficacia biológica

El estudio de la eficacia biológica de las distintas formulaciones hidrotalcita-herbicida se ha llevado a cabo mediante bioensayos con plantas de berro (*Lepidium sativum*). Se trata de una planta dicotiledónea, herbácea, anual y de hoja ancha, elegida por su sensibilidad a la contaminación y por su rápida germinación.

Para los bioensayos se han utilizado macetas de plástico con una superficie de 31 cm², a las que se les ha añadido una capa de lana de vidrio en la base, seguida de 20 g de arena de mar lavada de grano grueso, para evitar el drenaje de las partículas de suelo. Seguidamente, se ha añadido 120 g de suelo previamente secado al aire. Una vez preparada la maceta, se ha acondicionado saturándola con agua y, tras 24 horas de haberlas saturado, se han sembrado 12 semillas de berro en cada maceta distribuyéndolas homogéneamente. Finalmente, se han añadido 3 g de suelo más sobre las semillas para favorecer su germinación.

A continuación, se añadió el herbicida en su formulación comercial o de referencia y en forma de complejo hidrotalcita – plaguicida, en todos los casos por duplicado. El herbicida se aplicó en la parte superficial de las macetas, en una cantidad aproximada a la dosis de campo. En el caso de carbetamida y terbutilazina, se ha utilizado una dosis de aplicación de 2 kg/ha que equivale a 0.63 mg del

plaguicida bien en forma de los diferentes complejos, o bien en su forma libre. Para carbetamida, la forma libre consistió en una disolución acuosa del herbicida, mientras que para la terbutilazina se empleó una formulación comercial. Para el caso de la metamitrona se ha utilizado una dosis de aplicación de 4 kg/ha, lo que equivale a 1.2 mg del herbicida en su formulación libre, como disolución acuosa del herbicida, o soportado sobre los HDLs. Finalmente, para el MCPA se ha empleado una dosis de aplicación de 2.25 kg/ha, que equivale a 0.7 mg del herbicida soportado sobre los HDLs o en estado libre, empleando una formulación comercial.

La eficacia biológica se ha determinado durante 2 semanas tras la siembra/aplicación del herbicida mediante un control visual del crecimiento y determinando el peso de las plantas de berro (biomasa) al final del experimento.



CAPÍTULO V:
RESULTADOS
Y DISCUSIÓN



V.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Puesto que el objetivo principal de esta tesis abarca la evaluación de diferentes compuestos tipo hidrotalcita modificados orgánicamente y sin modificar, previamente sintetizados en el laboratorio, para la adsorción de pesticidas y posterior uso como soportes de los mismos para su liberación controlada en suelos. Resulta necesario conocer la estructura de los materiales empleados, ya que de ésta van a derivar las propiedades físico-químicas del compuesto, así como sus propiedades adsorbentes.

Los materiales utilizados como adsorbentes fueron: HTCO_3 , HDLCl-A, HDLCl-F, HDLCl-AF, HDLCl-AF_L, HTDDS, HTDDS₅₀, HTSEB y HT500, cuyas síntesis se encuentran descritas en el apartado III.1.1. En todos los casos, los adsorbentes tipo hidrotalcita están constituidos por láminas de hidróxidos con cationes Mg^{2+} y Al^{3+} y/o Fe^{3+} , con diferente composición en lo que se refiere al anión interlaminar.

Según lo mencionado, las características de los materiales empleados como adsorbentes en este trabajo podrían ser determinadas aproximadamente a partir de las condiciones empleadas en la síntesis de los compuestos. Siguiendo este argumento, en la *Tabla V. 1* se recogen la fórmula teórica y capacidad de intercambio aniónica (CIA) esperada para cada adsorbente.

La presente sección está enfocada al estudio pormenorizado de algunas de las características físico-químicas más relevantes de los adsorbentes empleados en esta memoria, mediante técnicas tradicionalmente empleadas para la caracterización de materiales sólidos: análisis químico elemental, difracción de rayos X, espectroscopía de FT-IR, análisis termogravimétrico y superficie específica. La información obtenida servirá de apoyo para entender muchos de los procesos que serán desarrollados de manera detallada en capítulos posteriores de esta memoria.

Tabla V. 1. Fórmulas teóricas y capacidad de intercambio aniónico (CIA_t) de los compuestos preparados.

MUESTRA	Fórmula teórica	CIA _t *
HTCO ₃	Mg ₃ Al(OH) ₈ (CO ₃) _{0.5} · x H ₂ O	2.97
HDLCl-A	Mg ₃ Al(OH) ₈ Cl · x H ₂ O	2.92
HDLCl-F	Mg ₃ Fe(OH) ₈ Cl · x H ₂ O	2.70
HDLCl-AF	Mg ₃ Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) ₈ Cl · x H ₂ O	2.81
HDLCl-AF _L	Mg ₃ Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) ₈ Cl · x H ₂ O	2.81
HTDDS	Mg ₃ Al(OH) ₈ (DDS) · x H ₂ O	1.75
HTDDS ₅₀	Mg ₃ Al(OH) ₈ (DDS) _{0.5} A _{0.5} · x H ₂ O **	2.20
HTSEB	Mg ₃ Al(OH) ₈ (SEB) _{0.5} · x H ₂ O	1.97
HT500	Mg ₆ Al ₂ O ₉	5.85

* CIA_t: Capacidad de intercambio aniónico teórica (mol_c kg⁻¹), donde mol_c se refiere a los moles de carga del anión intercambiado. Se ha supuesto un contenido en agua de 4 moles por mol de compuesto.

** "A" es el anión que compensaría el resto de carga de la hidrotalcita (se ha considerado como carbonato para el cálculo de la CIA_t).

V.1.1 Análisis químico elemental

El análisis mediante espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y análisis elemental por combustión de C, N y S, de los compuestos sintetizados, apoyado por el análisis termogravimétrico (TGA), ha permitido determinar la composición química de cada hidrotalcita. En la *Tabla V. 2* se han incluido los resultados del análisis químico elemental, realizado sobre las muestras de hidrotalcita y expresado como porcentaje en peso, así como las relaciones atómicas más relevantes. Los valores correspondientes a la muestra *HT500* no se han incluido ya que su composición se derivó de la hidrotalcita de partida *HDLCl-A*.

Teniendo en cuenta la fórmula general del compuesto $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot y H_2O$, la relación atómica entre los dos metales vendrá dada por la siguiente expresión:

$$M^{II}/M^{III} = (1 - x)/x$$

Ecuación V. 1

De este modo, conociendo el valor de la relación M^{II}/M^{III} podemos obtener el parámetro x de la fórmula de los HDL. A partir de los datos experimentales se ha observado que, en todos los casos, el valor de x del sólido final se aproxima al valor de la relación de los metales en la disolución de síntesis ($x = 0.25$), de lo que se deduce que los metales precipitaron completamente. Además, en el caso de las hidrotalcitas que contienen hierro en su estructura, éstas presentaron un color amarillo pálido, lo que es indicativo de la ausencia de fases de óxido/hidróxido de hierro en las muestras (Meng et al., 2004).

Tabla V. 2. Resultados del análisis químico de los adsorbentes tipo hidrotalcita.

Muestra	Peso (%)						Relaciones atómicas				
	Mg	Al	Fe	C	N	S	x	Al/Fe	S/ M^{IIIa}	C/ M^{III}	N/ M^{II}
HTCO ₃	23.8	8.8	nd	2.3	< 0.05	nd	0.25	-	-	0.60	-
HDLCI-A	23.4	8.3	nd	0.25	< 0.05	nd	0.24	-	-	0.07	-
HDLCI-F	21.8	nd	14.6	0.40	< 0.05	nd	0.22	-	-	0.13	-
HDLCI-AF	21.7	3.8	7.7	0.39	< 0.05	nd	0.24	1.02	-	0.12	-
HDLCI-AF _L	21.7	3.8	7.7	0.37	< 0.05	nd	0.24	1.02	-	0.11	-
HTDDS	10.8	4.0	nd	29.6	< 0.05	6.1	0.25	-	1.28	16.70	-
HTDDS ₅₀	15.4	6.0	nd	17.1	0.82	3.5	0.26	-	0.49	6.40	0.06
HTSEB	20.2	7.0	nd	12.7	0.54	nd	0.24	-	-	4.08	0.04

* nd: no determinado
 ** M^{III} : catión trivalente para cada caso (Al y/o Fe)

Asimismo, el valor de x indica la carga laminar originada por la incorporación del catión trivalente en la lámina de brucita (en nuestro caso Al ó Fe) y que debe ser compensada por el anión correspondiente en el espacio interlaminar. La cantidad de anión intercalado ha sido deducida para cada caso a partir de las fracciones molares S/ M^{III} , C/ M^{III} y N/ M^{III} , siendo M^{III} el catión o los cationes trivalentes, según corresponda.

En el caso de la HTCO₃, cada Al³⁺ introducido en la estructura genera una carga positiva en exceso en la lámina, por lo que la relación teórica C/Al debe ser igual a 0.5. Sin embargo, los datos experimentales muestran que existe un 20% de

exceso de CO_3^{2-} , que estará adsorbido en la superficie externa, probablemente debido a la alta afinidad de este anión por la lámina (Miyata, 1983).

En cuanto a los adsorbentes con cloruro en la interlámina, es destacable que los valores de la relación atómica Al/Fe, para el caso de las hidrotalcitas HDLCl-AF y HDLCl-AF_L, ha sido prácticamente igual a la unidad tanto en la disolución de partida como en el sólido final, lo que indica que los dos metales trivalentes han precipitado simultáneamente. El contenido de cloruro no se ha medido directamente, sino que ha sido deducido a partir del contenido en carbono de las muestras (considerando carbonato como anión interlaminar complementario). Como consecuencia, se ha estimado un contenido aproximado en cloruro del 86% de la capacidad de intercambio aniónico (CIA) para el caso del adsorbente HDLCl-A y de al menos el 75% para HDLCl-F, HDLCl-AF y HDLCl-AF_L, ya que no se ha podido evitar la presencia de una pequeña cantidad de anión carbonato debido al pH al que se ha realizado la síntesis.

Por otra parte, la relación S/Al da una medida del anión orgánico intercalado por unidad de carga en las hidrotalcitas con DDS. El valor teórico debe de ser 1 para la HTDDS y 0.5 para HTDDS₅₀, ya que el ión de DDS contiene sólo una carga negativa que compensaría la carga positiva generada por cada ión de Al^{3+} de la estructura laminar. Consecuentemente, para la HTDDS se observa un exceso de anión de aproximadamente un 30% que se ha explicado por la intercalación y/o adsorción en la superficie externa del surfactante adicional mediante interacciones hidrofóbicas con los grupos alquílicos del DDS intercambiado (You et al., 2002a). La alta afinidad del DDS por la superficie del LDH ha sido corroborado mediante el estudio del efecto de la intercalación de dodecilsulfato en las propiedades superficiales de la muestra HDLCL-A. A partir de la movilidad electroforética de la partícula coloidal, se pone de manifiesto como la intercalación del DDS revierte la carga positiva de la HDLCl-A, incluso en un porcentaje de intercalación menor del 50% de la capacidad de cambio aniónica, y la partícula resultante muestra una carga negativa neta en todo el rango de pH estudiado (8 – 11.5), lo que está de acuerdo con el exceso de DDS encontrado en el análisis químico de la muestra HTDDS (el estudio detallado no ha sido incluido en esta memoria y se encuentra en fase de redacción para su publicación). Un comportamiento similar se ha descrito para la interacción de cationes orgánicos de elevado peso molecular, como el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), en filosilicatos del tipo de la montmorillonita (Jaynes, 1991). Por otro lado, Narine y Guy, (1981) encontraron que un amplio

número de cationes orgánicos, podían ser adsorbidos en exceso sobre la capacidad de intercambio catiónico por filosilicatos debido a la formación de agregados organo-catiónicos en la superficie laminar.

Siguiendo el mismo razonamiento, la relación S/Al obtenida en el adsorbente HTDDS₅₀ está de acuerdo con la cantidad de DDS usado en la síntesis donde se utilizó el 50% de la cantidad de DDS necesaria para compensar la carga laminar total. El resto de la carga se compensa principalmente con la entrada de aniones carbonato, cuya intercalación es difícilmente evitable por la misma razón que se indicó en el caso de las hidrotalcitas con cloruro intercalado. En menor proporción se intercalan aniones nitrato (procedentes de las sales metálicas) y grupos hidroxilo presentes en las disoluciones de partida.

La estimación de la cantidad de sebacato intercalado en el adsorbente HTSEB fue algo más compleja, debido a la dificultad que entraña la síntesis de la hidrotalcita en ausencia total de aniones afines a las láminas del hidróxido doble, como el carbonato, ya que no es posible diferenciar el carbono orgánico del inorgánico mediante las técnicas analíticas empleadas. Por lo tanto, se aproximó la cantidad de anión intercalado a partir de la relación C/Al, considerando los dos casos extremos en el que todo el carbono procediera de moléculas de ácido sebácico y la máxima cantidad de carbono que podría provenir de carbonato. De este modo se obtiene una aproximación de sebacato interlaminar del 60-75% de la cantidad de anión necesaria para compensar la carga laminar. El resto de carga laminar es compensada principalmente por aniones carbonato, nitrato e hidroxilo.

Por último, se debe mencionar que la relación Mg/Al de la muestra HT500 se puede derivar de la muestra HDLCl-A, a partir de la cual fue elaborada la HT500 tras su calcinación a 500°C durante tres horas y se corresponde con un valor de 3.

V.1.2. Difracción de Rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras que se han utilizado como adsorbentes, intercaladas con aniones orgánicos e inorgánicos (*Figura V. 1*), se corresponden con los de un compuesto laminar tipo hidrotalcita bien cristalizado (JCPDS, 1995). Presentan dos características generales típicas de este tipo de compuestos: a) picos intensos y estrechos a ángulos de 2θ bajos y b) picos asimétricos más anchos y de menor intensidad a ángulos de 2θ más altos.

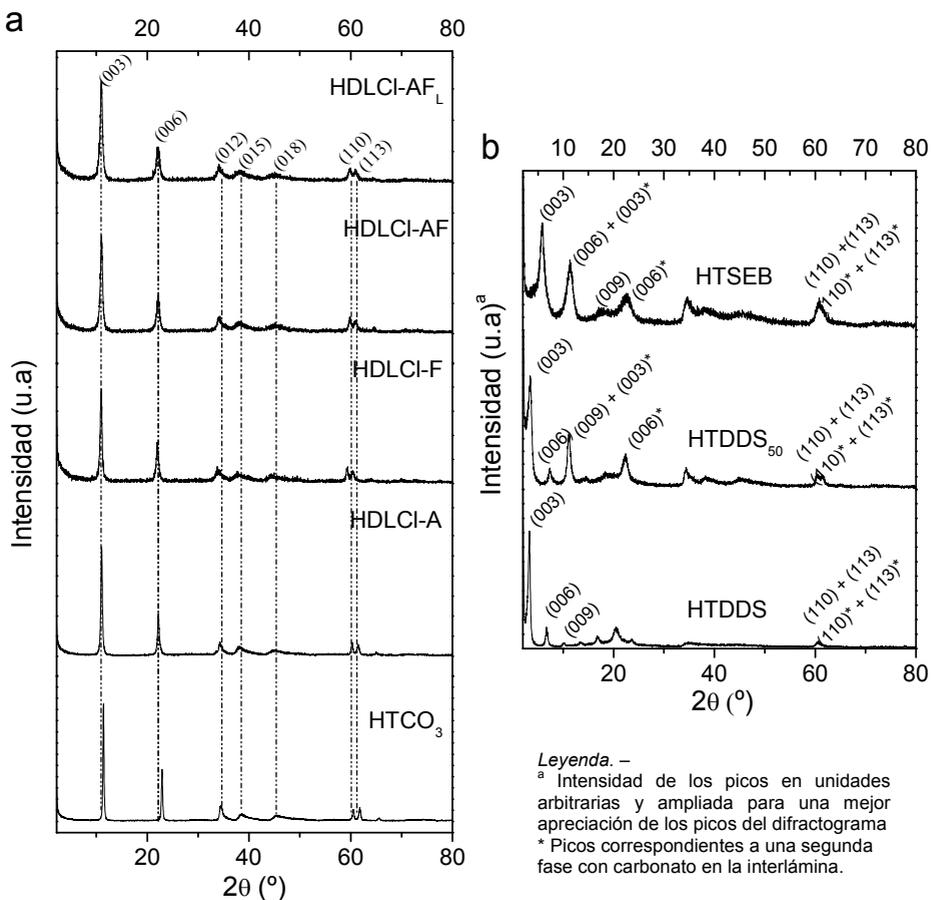


Figura V. 1. Difractogramas de los HDL con a) aniones inorgánicos y b) aniones orgánicos

En la *Tabla V. 3* se resumen algunas de las propiedades cristalográficas de los sólidos sintetizados, tales como el parámetro a , que depende del tamaño del catión laminar (radio iónico) y del valor de x , y el parámetro c' que depende fundamentalmente del tamaño del anión intercalado, del grado de hidratación y del valor de x (Sato et al., 1986b; Cavani et al., 1991). Asumiendo que los compuestos presentan una simetría romboédrica tipo 3R (Bookin y Drits, 1993), los picos a bajos valores de 2θ han sido indexados como (003), (006) y (009), y a partir de su posición,

se han calculado los valores del parámetro c' como $c'=3d_{003}$. Los valores del parámetro a , que coinciden con la media de la distancia catión-catión de la lámina tipo brucita, han sido calculados a partir de la posición del pico asignado al plano (110) como $a=2d_{110}$. Los restantes picos se ajustan al politipo 3R, correspondientes a las reflexiones (012), (015) y (018). Considerando un valor de espesor de la capa de brucita de 4.8 Å (Miyata, 1975; Kwon et al., 1988; Cavani et al., 1991) y el espaciado del plano (003) se calcula la distancia interlamina entre capas (h (Å) = $d_{003} - 4.8$).

Tabla V. 3. Parámetros cristalográficos de las hidrotalcitas para los planos (003) y (110)

MUESTRA	Fases	2θ (003)	d_{003} (Å)	h (Å)	c' (Å)	2θ (110)	d_{110} (Å)	a (Å)
HTCO ₃	1	11.4	7.8	2.98	23.26	60.5	1.53	3.06
HDLCI-A	1	11.0	8.0	3.23	24.01	60.3	1.53	3.07
HDLCI-F	1	10.9	8.1	3.31	24.23	59.3	1.56	3.11
HDLCI-AF	1	11.0	8.0	3.23	24.01	59.9	1.54	3.08
HDLCI-AF _L	1	11.0	8.0	3.28	24.14	60.0	1.54	3.08
HTDDS	1	3.3	26.6	21.81	79.74	60.6	1.53	3.05
HTDDS ₅₀	1 ^a	3.5	25.5	20.74	76.52	60.4	1.53	3.06
	2 ^b	11.1	8.0	3.19	23.88	60.4	1.53	3.06
HTSEB	1 ^a	5.9	15.0	10.24	45.04	60.8	1.52	3.05
	2 ^b	11.3	7.8	3.05	23.46	60.8	1.52	3.04

^a Fase orgánica
^b Fase inorgánica

En general, las muestras con aniones inorgánicos en la interlámina muestran una mayor cristalinidad cuando se comparan con las que contienen aniones orgánicos, de acuerdo con los difractogramas (*Figura V. 1.a*) que presentan perfiles más estrechos y simétricos que los correspondientes a las muestras con aniones orgánicos (*Figura V. 1.b*). Cabe destacar que los picos situados por encima de 35° 2θ (para radiación de CuKα) son más anchos, debido a la existencia de fallos en el apilamiento de las láminas y/o al efecto turbostrático (Evans y Slade, 2005). Este hecho se acentúa en las muestras con aniones orgánicos, llegando incluso al solapamiento entre picos, ya que el tamaño de esos aniones es mayor y se favorece el desplazamiento o el giro de las láminas de los hidróxidos entre sí.

HDLs con aniones inorgánicos (Cl^- y CO_3^{2-}). Respecto a los valores de los parámetros cristalográficos obtenidos para estos materiales, se observa que el valor del espaciado interlaminar coincide con el de la bibliografía, obteniéndose una buena relación entre la altura de la galería y el diámetro de los aniones intercalados (Huheey et al., 1993): CO_3^{2-} (3.28 Å) y Cl^- (3.34 Å), si se tiene en cuenta que la altura de la lámina es de aproximadamente 4.8 Å, como se ha indicado previamente.

Por otro lado, se observa un aumento en el parámetro a al comparar las muestras que contienen Al^{3+} con las de Fe^{3+} , debido fundamentalmente a la diferencia de tamaño iónico entre el Al^{3+} (0.53 Å) y el Fe^{3+} (0.65 Å) y no se encuentra condicionado por la naturaleza del anión interlaminar.

Además, cabe destacar la ausencia de impurezas en los difractogramas, lógicamente de estructura no amorfa, ya que no se observan picos adicionales a los correspondientes a la estructura del HDL, lo cual indica la obtención de una única fase en cada muestra.

HDLs con aniones orgánicos (dodecilsulfato y sebacato). En el caso de las organohidrotalcitas, el espaciado basal de las distintas muestras también está de acuerdo con el obtenido previamente por otros autores (Chibwe y Jones, 1989; Cavani et al., 1991; Carlino, 1997). La posición adoptada por los aniones interlaminares depende en gran medida de la densidad de carga que tienen las láminas. El área que ocupa una carga, o área equivalente, es menor para los HDLs que para los filosilicatos naturales (Meyn et al., 1990) y, por lo tanto, los iones interlaminares disponen de menor espacio colocándose con sus cadenas alquílicas en posición casi perpendicular con respecto a las láminas, pudiendo tener alguna inclinación dependiendo del área equivalente en éstas. Es por ello que el espaciado basal y la disposición del anión interlaminar dependen de las condiciones de síntesis, ya que de éstas se derivará la relación $\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$ del compuesto, que determinará la densidad de carga laminar.

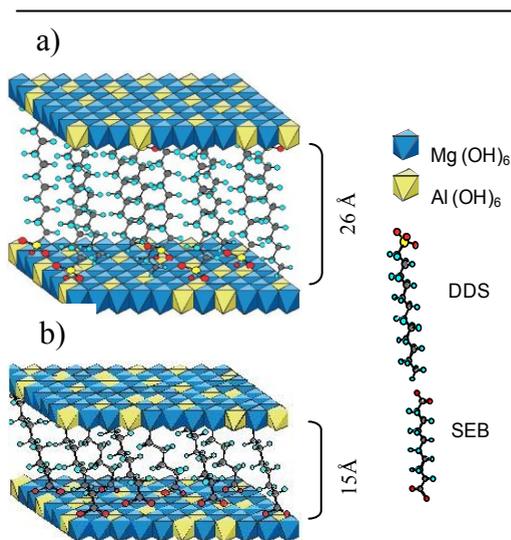


Figura V. 2. Representación esquemática de la hidrotalcita con a) dodecilsulfato y b) sebacato en la interlámina.

Para las muestras con DDS, el difractograma (Figura V. 1) presenta un valor del espaciado basal correspondiente al plano de difracción (003), de 26.6 Å y 25.5 Å para la HTDDS y la HTDDS₅₀ respectivamente, lo que indica la presencia de DDS como anión interlamilar. Según Clearfield et al., (1991), a partir del espaciado basal, y teniendo en cuenta el tamaño de la molécula de DDS y el espesor de la lámina de la hidrotalcita, se puede deducir que la disposición que puede adoptar el dodecilsulfato entre las láminas es variable, originando una anchura interlamilar distinta (26Å, 36Å y 47Å) dependiendo de la

disposición de unas cadenas con respecto a otras, siempre en posición vertical a las láminas. No obstante, como se ha comentado anteriormente, también cabe la posibilidad de que exista una cierta inclinación de las cadenas (Zhao y Nagy, 2004), variando así el espaciado basal del compuesto. En nuestro caso, al tener un espaciado basal de ~26 Å, la disposición más probable del anión interlamilar es la que se muestra en la Figura V. 2.a, donde las cadenas alifáticas están totalmente solapadas, formando una monocapa, alternando sus extremos entre dos láminas adyacentes y situadas de forma perpendicular a las mismas.

En el diagrama de DRX correspondiente a HTDDS₅₀ (Figura V. 1.b) se pueden observar dos fases distintas. La primera, con un espaciado de $d_{003}=25.5$ Å, pertenece a la fase de hidrotalcita con DDS como anión interlamilar. El máximo de la segunda fase corresponde al espaciado $d_{003}=8.0$ Å, consistente con la intercalación del anión CO_3^{2-} y probablemente OH^- y NO_3^- (como se podrá confirmar más adelante en el espectro de infrarrojo de la muestra).

Estos datos concuerdan con los obtenidos en el análisis químico de las muestras, donde la HTDDS presenta un valor alto para la intercalación por DDS, observándose una fase única por DRX. En el caso de la HTDDS₅₀, el contenido de

DDS es menor que el correspondiente a la cantidad teórica necesaria para compensar la carga laminar, por lo que es necesaria la entrada en la interlámina de otros aniones presentes en la disolución para compensar dicha carga, bien coexistiendo con el DDS en la misma interlámina (aunque cabe destacar que diversos autores han indicado que esta situación es termodinámicamente desfavorable, o bien por la existencia de nuevas fases con los aniones interlaminares inorgánicos, como se puede observar en la *Figura V. 1.b*.

En el caso de la muestra HTSEB (*Figura V. 2. b*), el espaciado basal es de 15 Å, lo que sugiere la intercalación del anión orgánico con las cadenas alquílicas, solapadas completamente formando una monocapa interlaminar, con una ligera inclinación respecto a la normal a partir del plano generado por las láminas octaédricas tipo brucita (Drezdson, 1988; Kopka et al., 1988; Meyn et al., 1990; Meyn et al., 1993; Carlino, 1997)

HT500: producto de calcinación de la HDLCl-A. Por último, el difractograma correspondiente a la muestra calcinada de la hidrotalcita *HDLCl-A* se muestra en la *Figura V. 3*. La calcinación de la muestra *HDLCl-A* ha producido el

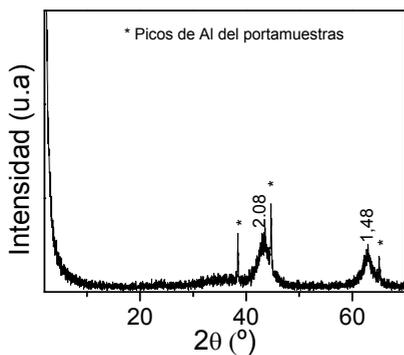


Figura V. 3. Difractograma de la muestra HT500

colapso de la estructura de la hidrotalcita transformándose en un material de baja cristalinidad con dos picos amplios cercanos a $2\theta = 43$ y 63° , que corresponden a las líneas de difracción (200) y (220) de la fase cúbica del MgO (Miyata, 1980).

Los picos de difracción que aparecen en la *Figura V. 3* marcados con (*) corresponden al Al del portamuestras donde se realizó el análisis de esta muestra.

V.1.3. Espectroscopia infrarroja

En esta memoria, el análisis por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) ha sido utilizado fundamentalmente para identificar la presencia de los aniones interlaminares en los diferentes compuestos y para

obtener información sobre los enlaces formados. De este modo distinguiremos dos grupos de bandas en los espectros de FT-IR de los adsorbentes tipo hidrotalcita utilizados en este trabajo y que se muestran en la *Figura V. 4*:

a) Bandas comunes a todos los hidróxidos dobles laminares.

De acuerdo a la estructura y composición de los compuestos tipo hidrotalcita, es predecible que en todos los espectros de IR aparezca una banda amplia en torno a 3500 cm^{-1} debida a la vibración de tensión de los grupos hidroxilo de las láminas (ν_{OH}). La amplitud de esta banda indica la presencia de enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilo, y también la participación de moléculas de agua, cuya vibración de deformación angular ($\delta_{\text{H-OH}}$) es registrada a 1650 cm^{-1} (Rives et al., 1993). La posición de esta última banda, que para la molécula de agua en fase líquida aparece a $1620\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$, suele estar localizada a números de onda más altos cuando se producen enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los aniones interlaminares, lo que sugiere un debilitamiento del enlace O-H (Rives, 2002).

Por otro lado, cabe esperar que se observen las bandas debidas a las vibraciones reticulares de las láminas a valores inferiores a 800 cm^{-1} (Hernández-Moreno et al., 1985).

b) Bandas características de cada uno de los aniones interlaminares.

HDLs con los aniones inorgánicos cloruro y carbonato. En la *Figura V. 4* se muestran los espectros de IR de las muestras HTCO_3 , HDLCl-A, HDLCl-F, HDLCl-AF, encontrándose bastante similitud en general entre los cuatro compuestos. El espectro de la muestra HDLCl-AF_L no ha sido incluido al no presentar diferencias con el de la muestra HDLCl-AF.

El *ión carbonato* posee una geometría plano-triangular cuando se encuentra como ión libre, presentando cuatro modos normales de vibración, aunque solo tres de ellos suelen ser activos en el IR: $\nu_3 = 1415\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 880\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 680\text{ cm}^{-1}$, salvo modificación de la simetría de la molécula por algún tipo de interacción al cambiar el entorno adyacente al ión (Klopprogge y Frost, 1999b). En la muestra HTCO_3 aparece una banda en torno a $1365\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar al modo vibracional ν_3 del carbonato, siendo apreciable la desviación que este valor tiene con el de esta banda en el ión libre, lo que indica cierta interacción entre los grupos carbonato con el

entorno interlamilar. Además, esta banda se encuentra escindida con un hombro localizado en torno a 1480 cm^{-1} atribuido por diversos autores a la disminución de la simetría del anión carbonato, posiblemente por la interacción del anión carbonato mono o bidentado con la lámina (Kloprogge y Frost, 1999a). Estos valores se hallan muy próximos a los encontrados por Serna et al., (1977) en compuestos similares con iones Al^{3+} y Li^+ en la lámina. Las bandas correspondientes a los modos vibracionales ν_2 y ν_4 del carbonato se encuentran solapadas por las contribuciones de las vibraciones reticulares de los hidróxidos dobles de magnesio y aluminio, atribuibles a interacciones Mg-O, Al-O y Mg-Al-O (Labajos, 1993), y que se registran por debajo de 1000 cm^{-1} .

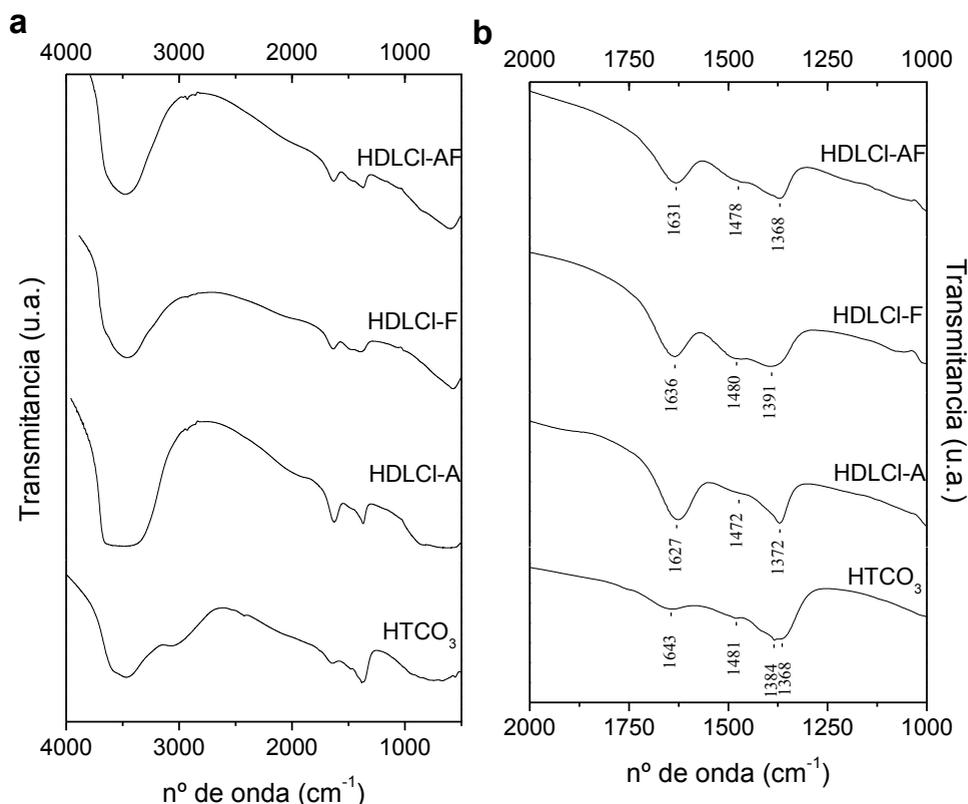


Figura V. 4. Espectro de IR de los adsorbentes con aniones inorgánicos: a) general y b) ampliación de la región entre $2000 - 1000\text{ cm}^{-1}$.

Por otro lado, la estrecha banda que se aprecia alrededor de 1384 cm^{-1} pertenece al modo vibracional de tensión antisimétrica ν_3 del *anión nitrato* (procedente de las sales metálicas empleadas en la síntesis) y que a menudo se encuentra solapada con la ν_3 del carbonato. Esta misma banda se sitúa a 1350 cm^{-1} tanto para el nitrato libre en disolución como para el adsorbido en la superficie de la alúmina (Wijnja y Schulthess, 1999), por lo que el valor de 1384 cm^{-1} indica cierta interacción con la interlámina, al igual que ocurría con el anión carbonato, posiblemente por la modificación de su simetría. Asimismo, las bandas correspondientes a los modos de vibración ν_2 y ν_4 , que deberían de aparecer a frecuencias más bajas, solapan con las asociadas a los modos de vibración reticulares.

Respecto al *anión cloruro*, al ser monoatómico, no posee modos normales de vibración. Por lo tanto, en los espectros de las muestras con cloruro en la interlámina (HDLCl-A, HDLCl-F, HDLCl-AF) sólo se observan las bandas comunes a estos materiales, si bien se debe mencionar la existencia de impurezas de carbonato, por la banda perteneciente al modo de vibración ν_3 de dicho ión que se encuentra escindida en todos los casos, con máximos cercanos a 1480 y 1370 cm^{-1} , y que confirma la presencia de este anión formando parte de la estructura de estos adsorbentes, a pesar de haber sido sintetizados en atmósfera inerte. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis químico, donde se refleja la parcial sustitución interlamina del anión cloruro, llegando en el mejor de los casos al 86% de la capacidad de cambio iónico. Sin embargo, en los estudios por DRX no se observaron picos de difracción correspondientes a la intercalación de carbonato (*Figura V. 1.b*), probablemente debido a la coexistencia de ambos aniones o a la baja cantidad de la fase con carbonato, dado que la técnica de DRX es menos sensible que la FT-IR.

De manera adicional, al comparar las muestras en función del metal trivalente constituyente, se aprecia el desplazamiento de las bandas localizadas a menores números de onda al producirse la sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} , lo que se debe, probablemente, al aumento de masa que conduce a que el enlace M-O vibre a menores frecuencias (Nakamoto, 1986).

HDLs con los aniones orgánicos dodecilsulfato y sebacato. Los espectros de IR para las muestras con el *anión dodecilsulfato* DDS en la interlámina (HTDDS y HTDDS₅₀) se muestran en la *Figura V. 5*. La presencia de este anión en las dos muestras se confirma por las bandas debidas a las vibraciones de tensión ν_{CH} de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ a aproximadamente 2958 , 2919 y 2851 cm^{-1} , junto a las bandas debidas a las

vibraciones de flexión de C-H en $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$, $\delta_{\text{C-H antisim.}}$ a 1469 cm^{-1} y $\delta_{\text{C-H sim.}}$ a 1382 cm^{-1} . El doblete característico de la vibración de tensión del enlace S=O del SO_4^{2-} $\nu_{\text{S=O}}$ aparece a 1246 y 1224 cm^{-1} . Además, diversos autores han asignado las bandas que aparecen en el rango $900\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ también a los modos de vibración normales ν_1 y ν_3 del grupo $-\text{SO}_4$ (Clearfield et al., 1991; Wang et al., 2005; Bouraada et al., 2009). Miyata y Okada, 1977), han observado para organohidrotalcitas de Mg-Al el desdoblamiento que se produce del modo de vibración ν_3 y que atribuyó a la interacción del anión sulfato con los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} a través de grupos hidroxilo de las láminas de brucita.

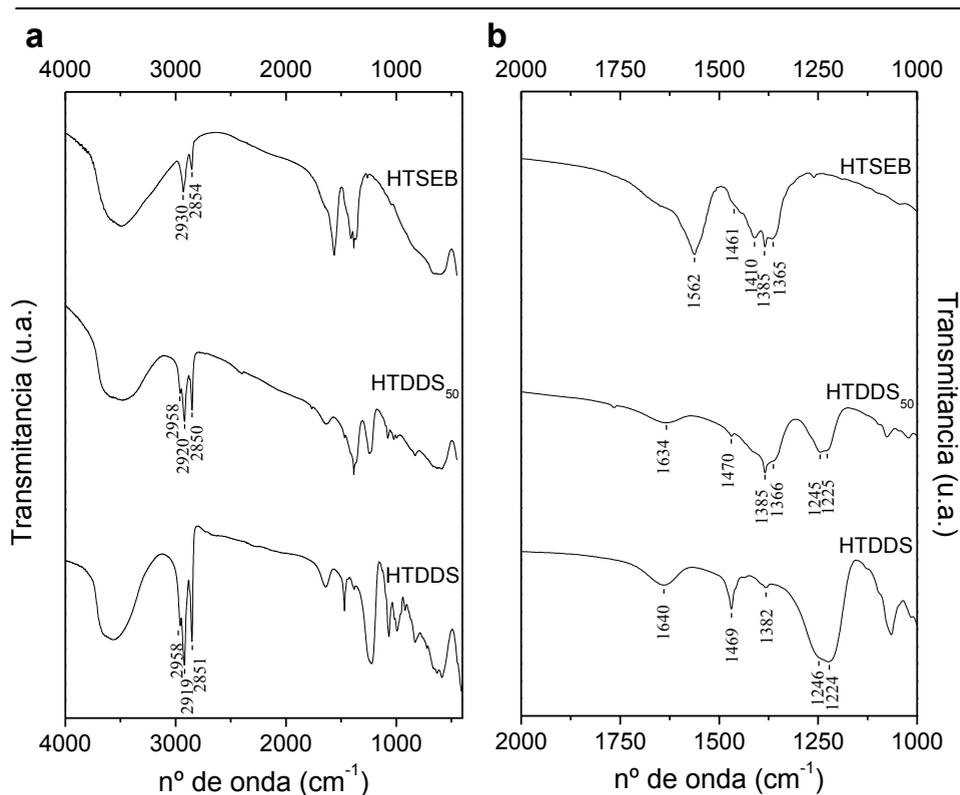


Figura V. 5. Espectro de IR de los adsorbentes con aniones orgánicos: a) general y b) ampliación de la región entre $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Dada la composición de la muestra HTDDS₅₀, se pueden observar las bandas específicas correspondientes a las hidrotalcitas HTDDS y HTCO₃ originadas por la presencia de los aniones DDS y carbonato en su estructura, aunque con menor intensidad. Asimismo, se puede observar una banda a 1385 cm⁻¹ asignable al anión nitrato, que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el *apartado V.1.1*.

Respecto a la muestra HTSEB, con el *anión sebacato*, se observan las bandas de vibración correspondientes a los grupos de la cadena alquílica ν_{CH} situados a 2930 y 2854 cm⁻¹ y δ_{C-H} antisim. a 1461 cm⁻¹. Es destacable la ausencia del doblete de bandas de vibración de tensión característico de los grupos carboxílicos protonados (ν_{COOH} en torno a 1705 y 1745 cm⁻¹), lo que era predecible ya que el pH de síntesis de la muestra se encuentra muy por encima del segundo pK_a del sebacato (*ver Tabla III.2*). Por otro lado, aparecen dos nuevas bandas amplias en torno a 1350–1400 cm⁻¹ y 1550–1600 cm⁻¹, correspondientes a los modos de vibración simétrico y anti-simétrico del grupo carboxilato, confirmando que ambos grupos carboxílicos del sebacato se encuentran disociados en la interlámina y, por lo tanto, compensando dos cargas del mineral. Esto último apoya el criterio utilizado al realizar la estimación de anión orgánico hecha en el análisis químico de la muestra por el que cada anión sebacato compensaba dos cargas de la hidrotalcita. Cabe señalar también que la banda de vibración de flexión simétrica (δ_{C-H} sim) se encuentra solapada con las bandas de vibración ν_3 de nitrato (1384 cm⁻¹) y del carbonato (ca. 1375 cm⁻¹).

Comparando los espectros de IR de las muestras con aniones orgánicos con los de las muestras inorgánicas, hay dos observaciones que conviene señalar:

En primer lugar, en las muestras con aniones orgánicos existe un ligero estrechamiento y desplazamiento de la banda de vibración centrada a 3500 cm⁻¹ hacia valores de frecuencia más altos (ca. 3150 – 3810 cm⁻¹), comparado con las muestras con aniones inorgánicos interlaminares (ca. 2975 – 3790 cm⁻¹), que está relacionado con el contenido y el grado de interacción del agua adsorbida en la muestra. Zhu et al., (2008) observaron un cambio similar en hidrotalcitas de Mg-Al inorgánicas y modificadas con moléculas orgánicas, en las bandas de 3500 y 1650 cm⁻¹, atribuyéndolo al cambio de la naturaleza superficial del material de hidrofílica a hidrofóbica.

Por otro lado, las bandas correspondientes al anión carbonato, para las muestras con aniones orgánicos que lo contienen (HTDDS₅₀ y HTSEB), están desplazadas hacia valores de frecuencias más cercanas al del anión libre, lo cual es indicativo de un aumento en la simetría de la molécula de carbonato. Esto puede ser

debido, probablemente, a un aumento en la movilidad del anión carbonato al encontrarse en una región interlaminar más amplia originada por la intercalación de los aniones orgánicos. Sin embargo, las bandas debidas al anión nitrato no se ven afectadas en gran medida, lo que demuestra la menor tendencia del anión nitrato a interaccionar con las superficies hidroxiladas y a perder su simetría, como ha señalado Lefèvre, (2004) en estudios de adsorción en óxidos/hidróxidos metálicos.

V.1.4. Análisis térmico

El empleo del análisis termogravimétrico (TG) ha permitido conocer, fundamentalmente, la descomposición de las láminas de los hidróxidos metálicos, la descomposición de la fracción orgánica en las hidrotalcitas modificadas y el contenido en agua adsorbida de cada muestra. Esto se ha llevado a cabo mediante la identificación de las diversas fases formadas en el proceso de descomposición en función del rango de temperatura en las que tienen lugar. El análisis térmico se ha realizado en atmósfera de aire.

El comportamiento térmico de hidrotalcitas no modificadas ha sido estudiado detalladamente por diversos autores (Miyata, 1980; Cavani et al., 1991; Prinetto et al., 2000; Barriga et al., 2002; Rives, 2002; Meng et al., 2004). La mayor parte de los estudios sugieren que el proceso de descomposición de los compuestos tipo hidrotalcita tiene lugar en dos etapas fundamentales: a) a baja temperatura (aproximadamente hasta 225 °C) tiene lugar una etapa de pérdida del agua fisisorbida y del agua interlaminar, y b) a temperatura más elevada tiene lugar la deshidroxilación de las láminas en forma de vapor de agua y la descomposición y/o eliminación del anión interlaminar, si es volátil. En esta última etapa tiene lugar la destrucción de la estructura laminar y la formación de la estructura de los óxidos mixtos metálicos (Cavani et al., 1991; Rives, 2002).

Con frecuencia, cada una de estas dos etapas se puede dividir en dos subetapas más, mediante el análisis detallado de la curva termogravimétrica. Dentro de la primera etapa, y siempre que la muestra se haya secado a temperaturas bajas, se puede distinguir la pérdida del agua fisisorbida, generalmente por debajo de los 100 °C y, posteriormente, la pérdida del agua interlaminar. En cuanto a la segunda etapa, es difícil distinguir las dos subetapas principales de deshidroxilación de las láminas

y pérdida del anión interlamina, ya que a menudo suelen ocurrir en rangos de temperatura muy cercanos.

La reacción general de descomposición de un compuesto tipo hidrotalcita puede describirse del siguiente modo:



En la *Figura V. 6* se representan las curvas de pérdida de peso obtenidas del análisis termogravimétrico (TG) y su derivada (DTG), correspondientes a las muestras con los aniones inorgánicos en la interlámina. En general, en los termogramas se puede observar que el proceso de descomposición transcurre en dos etapas (Cavani et al., 1991), claramente diferenciadas por un *plateau* a ~ 250 °C.

En la primera parte de la curva el DTG muestra la presencia de dos pérdidas de peso solapadas correspondientes al agua de hidratación. En la muestra HTCO_3 se puede diferenciar un primer pico en torno a 75 °C, que se ha asignado a la pérdida del agua adsorbida físicamente, y un segundo pico en torno a 230 °C correspondiente a la pérdida del agua interlamina (Miyata, 1983). Sin embargo, en las muestras con cloruro en la interlámina, estos efectos se encuentran solapados indicando que las dos pérdidas de peso tienen lugar de forma más o menos simultánea. Probablemente, el hecho de que la pérdida del agua interlamina suceda a mayor temperatura en la muestra HTCO_3 y en un intervalo de temperatura mucho más estrecho que en el resto de muestras, está relacionado con interacciones mediante enlaces de hidrógeno más fuertes con los iones carbonato en comparación con los iones cloruro, como era de esperar dada la mayor carga del primero (Meng et al., 2004).

En la segunda parte del diagrama, a temperatura por encima de 250 °C, ocurren dos procesos simultáneamente, la pérdida de los grupos OH^- de la lámina (deshidroxilación), y la pérdida del anión interlamina (CO_3^{2-} y/o Cl^-), con el consiguiente colapso de la estructura y la formación de una metafase de óxidos mixtos de los metales laminares (Stanimirova et al., 2004). En las muestras con cloruro en la interlámina, se pueden observar dos pérdidas más o menos solapadas. La primera con un mínimo en la curva del DTG en torno a los 350 °C y la segunda a una temperatura mayor de los 400 °C. Constantino y Pinnavaia, (1995), basándose en experimentos mediante DRX “*in situ*”, proponen que algunos iones Cl^- pueden

reemplazar a los grupos hidroxilo y llegar a estar anclados a las láminas a temperaturas superiores a los 300 °C, para perderse en forma de HCl por encima de los 400 °C. Dado que las muestras con cloruro están parcialmente sustituidas por carbonato (aproximadamente en un 20 %) y poseen una cantidad casi despreciable de nitrato, es lógico pensar que el efecto de la pérdida del carbonato también influya en la pérdida de peso total que se produce en este intervalo de temperatura, probablemente en forma de un pequeño hombro en torno a los 400 °C. Esto dificulta la interpretación de los termogramas, y por ello se ha incluido en una misma etapa dentro de la *Tabla V. 4*.

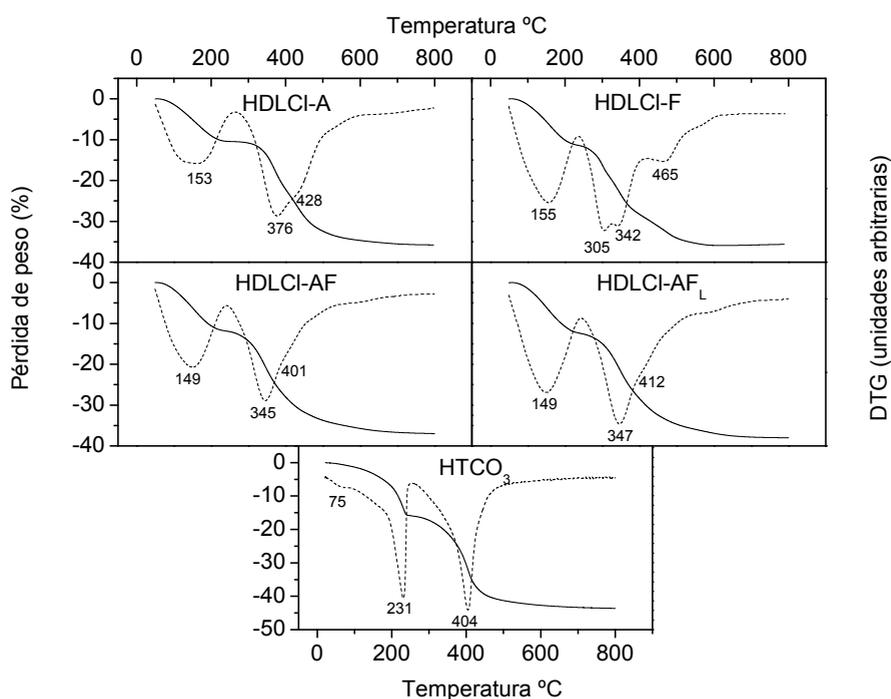


Figura V. 6. Análisis termogravimétrico de las muestras de hidrotalcitas con los aniones inorgánicos carbonato y cloruro

Los termogramas de las muestras con los aniones orgánicos (DDS y SEB) están representadas en la *Figura V. 7* y *Figura V. 8*.

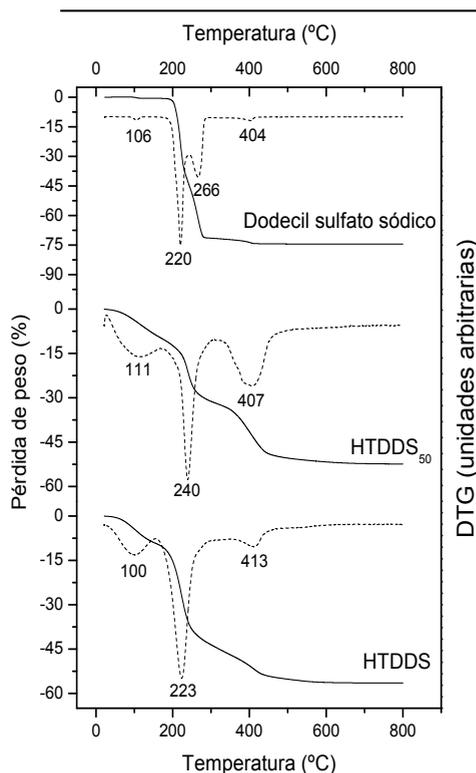


Figura V. 7. Análisis termogravimétrico de las muestras de hidrotalcitas con dodecilsulfato.

HTDDS₅₀, esta última pérdida de peso es mayor que en el caso de la hidrotalcita completamente saturada con el anión orgánico (HTDDS). Esto es debido a que existe una mayor cantidad de aniones inorgánicos (sobre todo carbonato) que se pierden en este intervalo de temperatura, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en los apartados anteriores. A título comparativo, también se ha realizado la descomposición térmica del dodecilsulfato sódico, cuyas curvas TG – DTG se muestran también en la *Figura V. 7*, y en las que se observan dos efectos de pérdida de peso solapados con mínimos a 220 y 267 °C, y una pequeña pérdida de peso adicional entre 300 y 450 °C, con un mínimo a 404 °C en el DTG correspondiente. Cuando el DDS se encuentra en el espacio interlamilar de la HT, se observan algunos cambios en su descomposición y aparecen dos únicos efectos: uno a 223 o 240° C (según la cantidad de DDS en la muestra) y que correspondería a la descomposición del compuesto orgánico y otro a 407 ó 413° C que se puede atribuir

En la *Figura V. 7* se muestran las curvas termogravimétricas (TG) y las derivadas correspondientes (DTG) del surfactante (DDS) y de las muestras HTDDS y HTDDS₅₀. La primera pérdida de peso en todos los diagramas (con mínimo en torno 100–115 °C) corresponde al agua de hidratación fisisorbida e interlamilar. Las pérdidas de peso con mínimos cercanos a 230 y 410 °C corresponden a la descomposición de la cadena alquílica del DDS (quedando el sulfato como HSO₄⁻) y a la pérdida de los grupos hidroxilo laminares, respectivamente, lo cual se refleja como una caída continua y menos pronunciada en la curva del termograma hasta los 400 °C, momento en el que tiene lugar la pérdida de los aniones inorgánicos interlaminares (HSO₄⁻, CO₃²⁻,... etc.). El proceso es similar al descrito por Clearfield et al., 1991). En el caso de la muestra parcialmente saturada en DDS,

a la eliminación del resto HSO_4^- procedente del anión orgánico y descomposición de aniones CO_3^{2-} presentes en la interlámina, como se ha comentado previamente. Resultados similares se han encontrado en una HT de Zn/Al intercalada con DDS (Leroux et al., 2001).

En cuanto a la muestra *HTSEB*, con sebacato en la interlámina (*Figura V. 8*), se observan diversas pérdidas de peso debido a la complejidad de la muestra, ya que ésta no se encuentra totalmente saturada con el anión orgánico. La primera pérdida, que ocurre hasta los 180 °C, corresponde al agua fisisorbida e interlaminar. A partir de 200 °C comienza la descomposición de la molécula orgánica, tanto en su forma de ácido sebácico libre como en forma de sebacato adsorbido en la hidrotalcita, y seguidamente los hidróxidos de las láminas y los iones inorgánicos. La etapa de descomposición del anión orgánico, donde la pérdida de peso alcanza aproximadamente el 50% del peso total de muestra, finaliza completamente en torno a los 500 °C en el caso del ácido sebácico, mientras que en la muestra *HTSEB* lo hace a 700 °C. Finalmente, a temperatura superior a 600 °C, aparece en el diagrama de *HTSEB* otra pérdida de peso probablemente debida a la degradación de residuos orgánicos que no habían sido oxidados en las etapas anteriores (Yariv, 2004, Zhu et al., 2008)

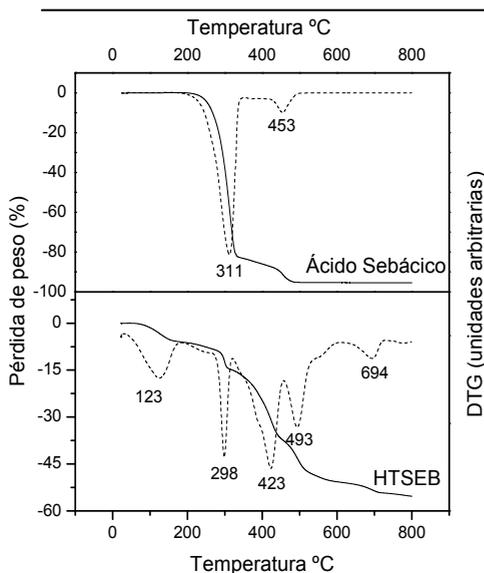


Figura V. 8. Análisis termogravimétrico de las muestras de hidrotalcitas con sebacato

Cabe destacar, que la pérdida de peso del compuesto *HTSEB* con mínimo a 298°C en el DTG es menor de lo que cabría esperar, teniendo en cuenta la pérdida que ocurre en el anión libre en el mismo intervalo de temperatura y la cantidad de sebacato intercalado en la hidrotalcita, lo que indica que el comportamiento de descomposición de este anión cambia al estar incluido en la interlámina de la hidrotalcita, al igual que ocurría con el DDS. Se podrían establecer dos hipótesis para explicar este hecho en base a los datos obtenidos. En

primer lugar, es probable que existan moléculas que presenten diferente grado de interacción con las láminas y las que se encuentren en sitios de adsorción más débiles se puedan perder antes, como han observado algunos autores en el caso de organofilosilicatos (Xi et al., 2004, 2005). Por otro lado, quizás la molécula se fragmente perdiéndose primero los grupos alquílicos, al igual que sucede con los surfactantes (Clearfield et al., 1991, Leroux et al., 2001) y posteriormente se pierdan los grupos carboxilato de la molécula.

La Tabla V. 4 resume los porcentajes de pérdida de peso correspondientes a las distintas etapas de la descomposición, así como la pérdida de peso total para las diferentes muestras. Estos datos se han utilizado junto con el análisis elemental y la espectrometría de absorción atómica, para obtener de forma empírica la fórmula química de cada muestra. Para calcular el contenido de agua interlaminar se ha tenido en cuenta la pérdida de peso de la primera etapa. A partir de la relación M^{II}/M^{III} de la que se desprende la carga laminar del compuesto, y de acuerdo con los resultados del análisis químico elemental, DRX y FT-IR, se ha calculado el tipo y las proporciones de los aniones necesarios para compensar la carga laminar para cada muestra.

Tabla V. 4. Porcentajes de pérdida de peso de las etapas de descomposición térmica de los adsorbentes y fórmula empírica

MUESTRA	Rango de T ^a (°C)	Pérdida de peso (%) ^a		Fórmula propuesta
		Etapas	Total	
HTCO ₃	25-244	15.7	43.4	Mg _{3.0} Al(OH) ₈ (CO ₃) _{0.5} · 2.8 H ₂ O
	244-800	27.7		
HDLCI-A	25-264	10.4	35.5	Mg _{3.2} Al(OH) _{8.4} Cl _{0.9} (CO ₃) _{0.1} · 1.8 H ₂ O
	264-800	25.1		
HDLCI-F	25-235	11.3	35.7	Mg _{3.5} Fe(OH) ₉ Cl _{0.8} (CO ₃) _{0.2} · 2.4 H ₂ O
	235-408	17.3		
	408-800	7.1		
HDLCI-AF	25-240	11.8	35.7	Mg _{3.3} Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) _{8.6} Cl _{0.8} (CO ₃) _{0.2} · 2.2 H ₂ O
	240-800	23.9		
HDLCI-AF _L	25-242	12.5	37.8	Mg _{3.3} Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) _{8.6} Cl _{0.8} (CO ₃) _{0.2} · 2.3 H ₂ O
	242-800	25.3		
HTDDS	25-128	9.2	56.3	[Mg ₃ Al(OH) ₈ (DDS) _{1.28} · 2.6 H ₂ O] Y _{0.28} ⁿ⁺ ^(b)
	128-336	34.5		
	336-800	12.6		
HTDDS ₅₀	25-177	10.2	51.8	Mg _{2.9} Al(OH) _{7.8} (DDS) _{0.5} (CO ₃) _{0.22} (NO ₃) _{0.06} · 2.4 H ₂ O
	177-313	21.2		
	313-800	20.4		
HTSEB	25-173	5.8	55.2	Mg _{3.2} Al(OH) _{8.4} (SEB) _{0.34} (CO ₃) _{0.14} (NO ₃) _{0.04} · 1.1 H ₂ O
	173-320	9.2		
	320-457	22.5		
	457-603	13.2		

^a Obtenida de la curva TG

^b “Y” es el catión necesario para compensar el exceso de carga

V.1.5. Superficie específica

La caracterización de las muestras se completó con el estudio de superficie específica de los adsorbentes, dado que ésta es uno de los parámetros determinantes en las etapas de transferencia de masa en la adsorción de compuestos sobre coloides. Por lo tanto, se realizaron isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K sobre las muestras con objeto de estudiar y comparar la superficie específica de cada material.

La aplicación del método B.E.T. (Brunauer et al., 1938) permite calcular los valores de capacidad de la monocapa y a partir de ésta los de superficie específica recogidos en la *Tabla V. 5*, donde también se indican los valores de los coeficientes de regresión para las rectas B.E.T. Se observa cómo las hidrotalcitas que contienen Cl⁻ en la interlámina, presentan valores de superficie similares, mientras que en la muestra con carbonato el valor de superficie es considerablemente más alto. Esto es debido probablemente a que el carbonato, por su mayor carga, presenta propiedades más favorables para la agregación de partículas, lo que explicaría un aumento de la superficie específica debido a los poros generados entre partículas. Inacio et al., (2001) han encontrado un efecto similar de la influencia de la naturaleza del anión interlamilar (cloruro vs carbonato) sobre la superficie específica en hidrotalcitas análogas a las empleadas en esta memoria. Por otro lado, el empleo de diferentes

Tabla V. 5. Valores de superficie de las muestras utilizadas como adsorbentes

MUESTRA	S _{BET} (m ² /g)	R ²
HTCO ₃	131.5	0.9999
HDLCl-A	59.2	0.9999
HDLCl-F	60.8	0.9999
HDLCl-AF	45.7	0.9999
HDLCl-AF _L	43.4	0.9999
HTDDS	0.8	0.9969
HTDDS ₅₀	30.9	0.9999
HTSEB	3.6	0.9999
HT500	198.0	0.9999

procesos de secado de muestra en la síntesis de las hidrotalcitas *HDLCl-AF* y *HDLCl-AF_L* (usando estufa eléctrica o liofilizador) no afectó a la superficie específica total del compuesto.

Es destacable que la modificación de las hidrotalcitas con aniones orgánicos produce una disminución muy notable de la superficie específica del compuesto, como ya encontraron Cornejo et al., (2000b). Esto podría reflejar el bloqueo de parte de la superficie externa del mineral por los aniones orgánicos, ya

que en general, se ha visto que ni las superficies orgánicas ni los espacios interlaminares de los minerales de la arcilla suelen ser accesibles para la molécula de nitrógeno (Celis, 1996; De Jonge y Mittelmeijer-Hazeleger, 1996). Esto está de acuerdo con el hecho de que en la muestra *HTDDS* la superficie específica presente un valor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, ya que se encuentra totalmente saturada con DDS, mientras que la muestra *HTDDS*₅₀, en la que el anión orgánico ocupa sólo el 50% de la capacidad teórica de intercambio aniónico, el valor aumenta hasta $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Del mismo modo, para la muestra modificada con sebacato (*HTSEB*), donde se ha estimado un pequeño contenido en aniones inorgánicos interlaminares, se obtiene un valor de superficie específica algo mayor, aunque también muy bajo, $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$.

De cualquier modo, la utilización de la técnica de adsorción de N_2 permite obtener un valor de la superficie externa de la HT en el caso de las hidrotalcitas orgánicas que, como se comprobará en capítulos posteriores, es donde probablemente tiene lugar, de forma preferente, la adsorción de los pesticidas orgánicos de carácter neutro. Consecuentemente, esto permitirá comparar el comportamiento de la adsorción ocurrida en cada adsorbente a partir de otros parámetros de estudio, ya que el valor de superficie específica es, a priori, muy parecido en todos los adsorbentes de naturaleza similar.

V.1.6. Consideraciones finales.

A lo largo de esta sección se ha llevado a cabo un estudio pormenorizado de las propiedades físico-químicas de los adsorbentes sintetizados en el laboratorio, a través de algunas de las técnicas tradicionales de caracterización de sólidos.

Se ha determinado una serie de características a destacar como la cantidad de anión intercalado en la muestra, que ha sido próxima a la esperada a partir de las cantidades añadidas en la síntesis de cada compuesto. No obstante, en los casos de los HDLs con CO_3^{2-} y DDS, las muestras han presentado un exceso de anión, debido fundamentalmente a la alta afinidad de estos aniones por las láminas metálicas hidroxiladas. En los casos de los compuestos con aniones menos afines a las láminas, como Cl^- y SEB, se obtiene un porcentaje de intercalación menor a la esperada, ya que es difícil evitar en el proceso de síntesis la ausencia total de aniones con una alta afinidad laminar, como el CO_3^{2-} (corroborado en los espectros de Infrarrojo y, en el caso de la HTSEB, también por DRX). Por ello, la intercalación de los aniones

orgánicos, está más dificultada para el caso del SEB que del DDS. Dicha intercalación se ha confirmado además mediante DRX y FT-IR, donde aparecen las bandas vibracionales correspondientes a los grupos funcionales de las moléculas orgánicas en las muestras HTDDS, HTDDS₅₀ y HTSEB.

Asimismo, el análisis térmico ha indicado un mayor número de subetapas de pérdidas de peso en las muestras orgánicas de acuerdo con el contenido de aniones orgánicos y se han encontrado valores de superficie específica medidas por adsorción de nitrógeno similares entre las hidrotalcitas inorgánicas en general y, por otro lado, entre las orgánicas entre sí. No obstante, es destacable la menor superficie específica de estas últimas por la presencia de los aniones orgánicos intercalados.

En la *Tabla V. 6*, se han recogido, a modo de resumen, algunos de los resultados más importantes que caracterizan a los materiales que han sido empleados como adsorbentes en este trabajo.

Tabla V. 6. Resauemen de algunas de las características más importantes de los adsorbentes empleados en el presente estudio

MUESTRA	Fórmula propuesta	d ₀₀₃	Bandas IR del anión principal (cm ⁻¹)*	Pérdida de peso (%)**	S _{BET} (m ² /g)	CIA***
HTCO ₃	Mg _{3.0} Al(OH) ₈ (CO ₃) _{0.5} · 2.8 H ₂ O	7.8	1380 (ν _{CO})	43.4	131.5	3.18
HDLCI-A	Mg _{3.2} Al(OH) _{8.4} Cl _{0.9} (CO ₃) _{0.1} · 1.8 H ₂ O	8.0	-	35.5	59.2	3.19
HDLCI-F	Mg _{3.5} Fe(OH) ₉ Cl _{0.8} (CO ₃) _{0.2} · 2.4 H ₂ O	8.1	-	35.7	60.8	2.67
HDLCI-AF	Mg _{3.3} Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) ₈ . ₆ Cl _{0.8} (CO ₃) _{0.2} · 2.2 H ₂ O	8.0	-	35.7	45.7	3.11
HDLCI-AF _L	Mg _{3.3} Al _{0.5} Fe _{0.5} (OH) ₈ . ₆ Cl _{0.8} (CO ₃) _{0.2} · 2.3 H ₂ O	8.0	-	37.8	43.4	2.99
HTDDS	[Mg ₃ Al(OH) ₈ (DDS) _{1.28} · 2.6 H ₂ O] _{Y0.28} ⁿ⁺ (**)	26.6	2958, 2919, 2851 (ν _{CH}); 1246 y 1224 (ν _{S=O})	56.3	0.8	2.00
HTDDS ₅₀	Mg _{2.9} Al(OH) _{7.8} (DDS) _{0.5} (CO ₃) _{0.22} (NO ₃) _{0.06} · 2.4 H ₂ O	25.5 y 8.0	2958, 2920, 2851, (ν _{CH}); 1243 y 1225 (ν _{S=O})	51.8	30.9	2.37
HTSEB	Mg _{3.2} Al(OH) _{8.4} (SEB) _{0.34} (CO ₃) _{0.14} (NO ₃) _{0.04} · 1.1 H ₂ O	15.0 y 7.8	2916 y 2854 (ν _{CH}); 1370 (ν _{COO})	55.2	3.6	2.90
HT500	Mg _{6.4} Al ₂ O _{9.4}	-	-	0	198	5.85

*Extraídas del FT-IR

**Obtenida de la curva de TG

***Capacidad de intercambio aniónico (mol. kg⁻¹) calculada a partir de la fórmula propuesta del HDL.

V.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS

Una de las propiedades más importantes de los HDLs es su capacidad para intercambiar aniones, ya que las especies interlaminares se encuentran retenidas en la estructura por fuerzas electrostáticas relativamente débiles, y por ello son susceptibles de ser intercambiadas. Incluso tienen la capacidad de incorporarlos directamente a través de la reconstrucción de los óxidos metálicos mixtos derivados de la calcinación de determinados HDLs. Por otro lado, presentan una gran versatilidad para acomodar especies de tamaño muy diverso, debido a que el espacio interlaminar se puede expandir, lográndose intercalar aniones inorgánicos simples, como CO_3^{2-} , Cl^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , etc. (Miyata y Okada, 1977; Reichle, 1986), o especies más voluminosas como polioxometalatos (Woltermann, 1984; Kwon et al., 1988) o aniones orgánicos (Ulibarri et al., 1995; Ulibarri et al., 2001; Hole et al., 2001a; Hole et al., 2001b).

De este modo, al igual que han descrito diferentes autores para los filosilicatos, las características estructurales de los HDLs los hace apropiados como adsorbentes al permitir alojar una gran variedad de compuestos químicos, incluyendo pesticidas. En los últimos años, los HDLs y sus productos calcinados están siendo estudiados como adsorbentes de diversos contaminantes en agua. Existen publicaciones al respecto sobre el uso de HDLs para la adsorción de contaminantes aniónicos en agua, de naturaleza inorgánica (Amin, 1996; Fetter, 1997; Hourri et al., 1998b) y orgánica (Hermosín et al., 1993; Ulibarri et al., 1995; Hermosín et al., 1996; Pavlovic et al., 1997; You et al., 2002a; You et al., 2002b).

Sin embargo, la capacidad de adsorción de los HDLs para moléculas hidrofóbicas no aniónicas es baja. Sin embargo, la intercalación de aniones orgánicos voluminosos en los HDLs crea un ambiente hidrofóbico interlaminar y los hace susceptibles de adsorber moléculas orgánicas no aniónicas de forma análoga a lo que ocurre en los organofilosilicatos (Mortland et al., 1986; Barrer, 1989; Jaynes y Boyd, 1991).

En este capítulo se estudiarán algunas de las propiedades de adsorción de las hidrotalcitas, tanto modificadas como sin modificar, para la adsorción de cuatro herbicidas con diferentes características físico-químicas (comentadas en el apartado III.2). Se seleccionaron cuatro moléculas herbicidas atendiendo fundamentalmente a sus características de carga, solubilidad, cantidades usadas anualmente a nivel global,

persistencia en el medio, tipo de cultivos en los que son usados, etc.; ya que son algunos de los parámetros más relevantes a la hora de priorizar el estudio de este tipo de moléculas por su potencial riesgo de contaminación ambiental. Dichos herbicidas fueron: MCPA, Carbetamida, Metamitrona y Terbutilazina.

V.2.1. MCPA

El herbicida MCPA [ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético] es un derivado del ácido fenoxiacético, de carácter ácido débil, con un pK_a de 3.07. Por lo tanto, y a diferencia del resto de herbicidas estudiados en este trabajo, se encontrará ionizado cuando el pH de trabajo sea cercano a la neutralidad o básico. Es por ello que la adsorción de este herbicida se puede ver favorecida a través de dos mecanismos: intercambio aniónico y la reconstrucción de la estructura laminar de la hidrotalcita calcinada. De este modo, se han seleccionado los adsorbentes inorgánicos HDLCl-A, HDLCl-F, HDLCl-AF y HDLCl-AF_L, y el producto calcinado (HT500), para la adsorción del herbicida en agua y se han diseñado una serie de ensayos para evaluar la influencia de determinados parámetros, considerados fundamentales, para la adsorción en este tipo de sistemas.

V.2.1.1. Influencia del tiempo de contacto y el pH

Se han escogido los tres adsorbentes (HDLCl-A, HDLCl-F y HT500) considerados como representativos para la elección de las condiciones más apropiadas (tiempo de contacto y pH) para la obtención posterior de las isothermas de adsorción y se ha empleado una relación sólido / disolución de 10 mg : 8 mL (1 mM), puesto en contacto durante 24 h en el caso del estudio de la influencia del pH, para asegurar la fiabilidad del análisis de las concentraciones de equilibrio.

En la *Figura V. 9* se ha representado la cantidad de MCPA adsorbido, en función del pH de la disolución de partida, para cada adsorbente. En general, se puede observar una disminución de la adsorción a medida que aumenta el pH de la disolución. Esto podría ser debido a que una concentración alta de aniones hidroxilo favorece la competencia entre éstos y los aniones de MCPA en disolución por los sitios de adsorción (sitios de intercambio). Además, a valores altos de pH, es difícil

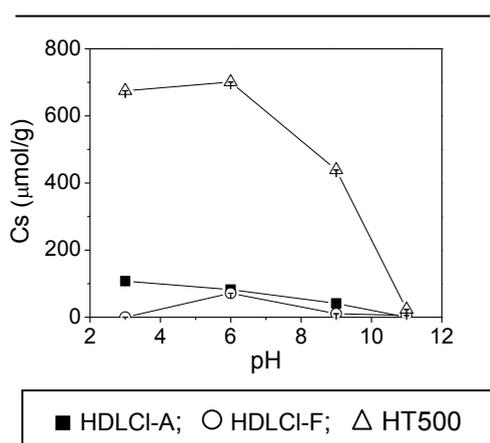


Figura V. 9. Efecto del pH en la adsorción de MCPA en HDLCI-A, HDLCI-F y HT500 (10mg / 8mL, 1mM, 24 h;

que lógicamente reduce la eficacia del mismo.

En la Tabla V. 7, aparecen detallados los resultados de esta experiencia, a partir de los cuales se ha seleccionado el pH=6 como óptimo para realizar el resto de experiencias de adsorción.

Los resultados para la adsorción de MCPA sobre cada adsorbente en función del tiempo de contacto se muestran en la Figura V. 10, para periodos que van desde 10 minutos hasta 72 horas. En los casos de HDLCI-A y HDLCI-F se observa una etapa inicial de adsorción rápida seguida por un descenso brusco del valor de C_s , en torno al 30% para la muestra HDLCI-A y del 40% para la HDLCI-F, después de pocas horas. Esta caída en el valor de C_s en las etapas iniciales puede estar relacionada con la concentración localizada de los iones hidroxilo, procedentes de la descomposición de las láminas y confirmado por el ligero aumento del pH en ambos casos, que competirían por los sitios de adsorción desplazando a los aniones MCPA adsorbidos en primera instancia.

Posteriormente, al establecerse el equilibrio de adsorción, la mayor concentración del MCPA en la disolución desplaza a los iones OH^- recuperándose parcialmente los valores de adsorción obtenidos inicialmente en la experiencia. Por otra parte, el incremento del pH facilita la disolución de CO_3^{2-} en el medio, que ejerce una gran competencia con los demás aniones por los sitios de adsorción y que son difícilmente desplazables por aniones más voluminosos y de menor carga como el MCPA (Miyata, 1983; Kuk y Huh, 1998).

evitar la presencia de carbonato en la disolución que, como es sabido, tiene gran afinidad por la interlámina del HDL, estabilizando notablemente la estructura (Miyata, 1983), y que por lo tanto entra también en competencia directa con el ión MCPA por los sitios de intercambio aniónico de la interlámina del adsorbente. El ligero descenso en la adsorción de MCPA que se produce en algunas muestras a los valores de pH más ácidos puede atribuirse a una disolución parcial de las láminas de hidróxido del adsorbente, lo

Tabla V. 7. Adsorción de MCPA en HDLCl-A, HDLCl-F y HT500 a diferentes valores de $pH_{Inicial}$ (10 mg /8mL, 1mM, 24h).

Adsorbente	pH		Cantidad de adsorbido	
	Inicial	Final	Adsorción (%)	C_s (mmol/kg)
HDLCl-A	3.0	7.1	13.9	108 ± 26
	6.6	7.0	10.1	83 ± 3
	9.0	9.5	4.7	41 ± 18
	11.0	10.9	0	0 ± 10
HDLCl-F	3.0	7.6	0	0 ± 5
	6.6	7.9	9.2	74 ± 3
	9.0	9.3	1.2	10 ± 31
	11.0	10.9	0.6	5 ± 21
HT500	3.0	8.5	87.1	675 ± 3
	6.6	11.0	86.0	701 ± 15
	9.0	10.8	50.6	439 ± 8
	11.0	11.1	2.7	23 ± 13

Cardoso y Valim, (2006), encontraron un comportamiento muy similar para las cinéticas de adsorción de tres plaguicidas aniónicos orgánicos sobre compuestos tipo hidrotalcita. Estos autores observaron un descenso de la cantidad de herbicida inicialmente adsorbida, atribuyéndolo a la adsorción concomitante de diferentes aniones. Otros autores han estudiado la adsorción de aniones orgánicos en las láminas de hidrotalcita destacando la importancia de la forma, el tamaño y la mayor carga del anión en la intercalación preferencial del compuesto (Tagaya et al., 1993; Kuk y Huh, 1998; Li et al., 2005). Por lo tanto, los procesos de intercalación en los que se encuentran involucrados más de un tipo de anión son complejos, sobre todo cuando se trata de aniones de tipo inorgánico y orgánico, donde participan diferentes tipos de interacciones entre los aniones para ser intercalados sobre el HDL.

Los resultados de la *Figura V. 10* también revelan que la naturaleza del catión trivalente de la lámina (Al^{3+} ó Fe^{3+}), no afecta de forma importante a la cinética de adsorción del MCPA, aunque la cantidad final de plaguicida adsorbido fue ligeramente superior para el caso de la muestra HDLCl-A

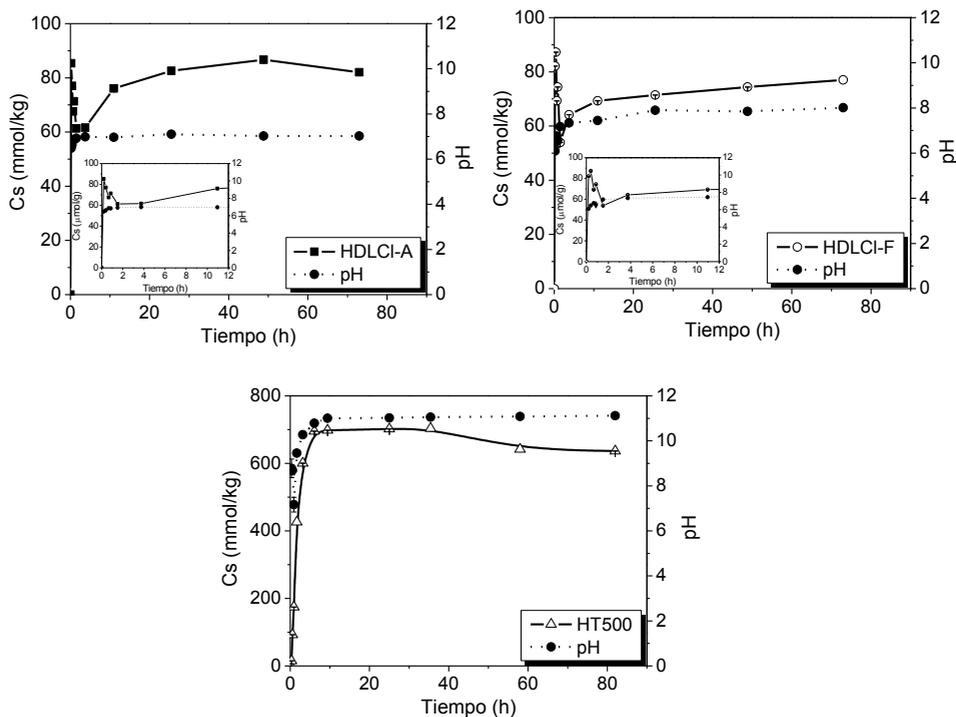
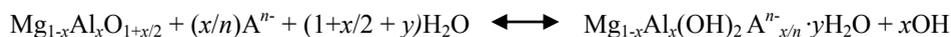


Figura V. 10. Evolución de la adsorción del MCPA con el tiempo (10 mg/8 mL, 1 mM, pH

En el caso de la muestra HT500, la cinética de adsorción es marcadamente diferente ya que se encuentra condicionada por el proceso de reconstrucción, en contraposición al proceso de intercambio aniónico que predomina en los casos anteriores. En este caso, el anión MCPA se incorpora a la estructura del HDL a medida que se van formando las láminas, siendo la adsorción de MCPA desde la disolución más lenta y progresiva comparado con los casos anteriores. No obstante, la cantidad final de MCPA adsorbido ha sido superior, como era de esperar. En la *Ecuación V. 2* se encuentra representada la reacción de reconstrucción genérica para un HDL de Mg/Al.



Ecuación V. 2

V.2.1.2. Efecto de la concentración: Isotermas

Los resultados de adsorción de MCPA a los adsorbentes, en función de la concentración del mismo en idénticas condiciones (isotermas de adsorción), están representados en la *Figura V. 11*. Para ello se han seleccionado las condiciones más apropiadas derivadas de los estudios anteriores; se han empleado 10 mg de cada adsorbente y 8 mL de diferentes disoluciones de MCPA en el rango de concentraciones comprendido entre 0.05 y 6 mM, a un pH inicial de 6 y 24 h de agitación.

En este estudio se han empleado los cinco adsorbentes mencionados con anterioridad (HDLCl-A, HDLCl-F, HDLCl-AF, HDLCl-AF_L y HT500). Todas las isotermas presentan una forma muy similar, y de acuerdo a la clasificación de Giles et al., (1960) pueden ser catalogadas como tipo L atendiendo al tramo inicial de la isoterma. De forma general, estas isotermas son características de sistemas donde el soluto presenta un grupo monofuncional y está fuertemente atraído por el adsorbente, principalmente por la interacción con centros específicos, alcanzando el valor de saturación conocido como *plateau* de la isoterma de adsorción. La isoterma de tipo L se ha descrito para la adsorción de especies catiónicas en arcillas naturales y zeolitas (Hermosín y Pérez- Rodríguez, 1981; Jaynes y Boyd, 1991; Hermosín et al., 1993; Li y Bowman, 1997; Carrizosa et al., 2001).

Se debe destacar la existencia de un falso *plateau* en la zona central de las gráficas, observándose a valores de $C_e > 3.5$ mM una nueva tendencia en las isotermas, lo que indica que las isotermas se podrían encuadrar de forma más precisa en el subtipo L-4 de Giles et al., (1960). Este tipo de isotermas está relacionada con la creación de una nueva superficie de adsorción que podría deberse a diferentes causas, entre las cuales está la reorganización de las moléculas adsorbidas para permitir una mayor adsorción en el adsorbente, la existencia de regiones con cristalinidad distinta en el adsorbente, o la formación de una nueva superficie de adsorción a partir de las moléculas de soluto. Consecuentemente, se podría sugerir que existen dos mecanismos de adsorción debido a diferentes “sitios” de adsorción, y que dependen de la concentración de pesticida en la disolución para una cantidad de adsorbente dada.

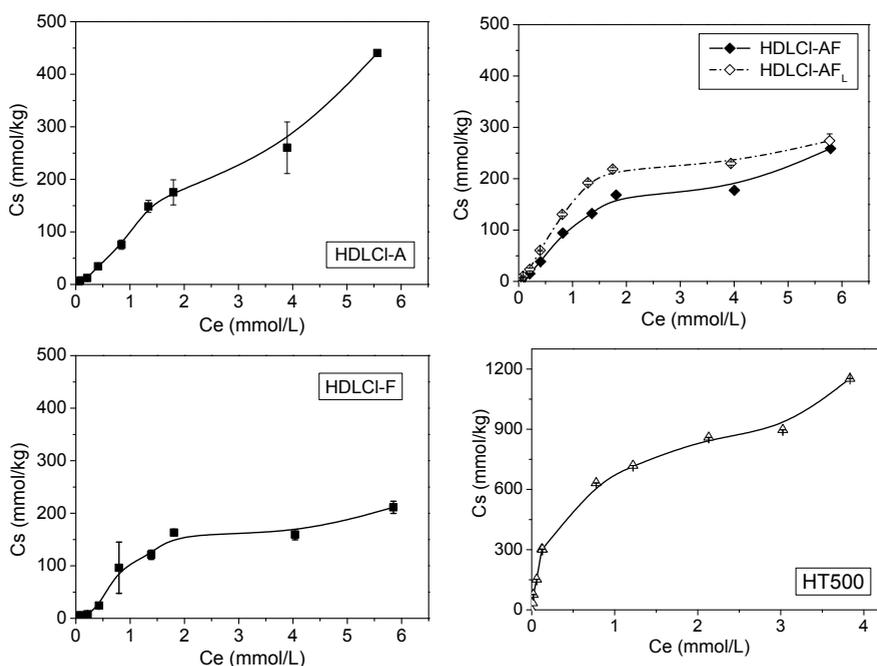


Figura V. 11. Isotermas de adsorción de MCPA en los diferentes adsorbentes (10 mg/8 mL, pH 6, 24 h)

Cardoso y Valim, (2006) estudiaron un sistema similar al HT500-MCPA empleado en este trabajo, encontrando únicamente un *plateau*, lo que indica un tipo de adsorción diferente. Sin embargo, la densidad de carga del adsorbente que emplearon es superior (relación Mg/Al = 2) además de que la relación sólido: disolución y el rango de concentraciones empleados fueron superiores. Por otro lado, Inacio et al., (2001) encontraron resultados comparables y muy similares a los del presente trabajo (a los nuestros) en hidrotalcitas de Mg/Al con diferentes densidades de carga, entre las que se encuentra un sistema HDLCl-A – MCPA análogo al utilizado en esta memoria.

Las isotermas de adsorción de la *Figura V. 11* también muestran que la presencia del catión Fe^{3+} en la lámina del HDL no afecta de manera importante a la adsorción de MCPA, si bien ésta es algo menor en las muestras que contienen este

cati3n. Este resultado est1 de acuerdo con el encontrado por Barriga et al., (2002) para la adsorci3n de 2,4,6-trinitrofenol sobre HDLs de MgAl y de MgFe, con cloruro como an3n interlamilar, y podr3a ser debido a que la presencia de Fe³⁺, con un poder polarizante mayor que el Al³⁺, incrementa la atracci3n del an3n cloruro por las l1minas, lo que dificulta su sustituci3n por el herbicida.

Por otro lado, las isotermas de adsorci3n de MCPA sobre los adsorbentes HDLCl-AF y HDLCl-AF_L no han mostrado diferencias importantes entre s3, ni con la isoterma del adsorbente HDLCl-F. Por lo tanto, el tratamiento de liofilizaci3n del adsorbente s3lo ha afectado ligeramente a la adsorci3n del MCPA. Por ello, estos dos adsorbentes fueron descartados para el estudio de la liberaci3n controlada del herbicida que ser1 desarrollado en el cap3tulo siguiente.

Finalmente, la isoterma de HT500 muestra una mayor adsorci3n del herbicida MCPA comparada con los dem1s adsorbentes estudiados, lo que est1 de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente a una 3nica concentraci3n. En este caso, la adsorci3n tiene lugar mediante la reconstrucci3n de la estructura lamilar del HDL, proceso que muestra tener mayor rendimiento en el proceso de adsorci3n del MCPA que el intercambio ani3nico, en consonancia con lo observado para otros aniones org1nicos (Hermos3n et al., 1993; Ulibarri et al., 1995; Villa et al., 1999; Celis et al., 1999b; Barriga et al., 2002).

Los datos de las isotermas mostradas en la *Figura V. 11* han sido ajustados a la ecuaci3n de Freundlich y los valores de K_f y N_f han sido calculados por regresi3n lineal mediante la t3cnica de an1lisis num3rico de m3nimos cuadrados, a partir de la representaci3n de log C_s versus log C_e, que definen la ecuaci3n de Freundlich (*Tabla V. 8*). Los valores de K_f reflejan lo discutido anteriormente de forma que el valor m1ximo corresponde a la muestra calcinada HT500 con el valor de capacidad de intercambio ani3nico m1s alto. El valor de N_f est1 de acuerdo con el tipo de isoterma asignado para el adsorbente HT500. Sin embargo, para los dem1s adsorbentes los valores son m1s altos de lo que cabr3a esperar, lo cual podr3a atribuirse a la menor adsorci3n observada en estos 3ltimos, comparado con la mostrada por HT500, lo que puede originar una falta de precisi3n asociada a las medidas de adsorci3n, tal y como indican Green y Yamane, (1970).

Tabla V. 8. Constantes de Freundlich (K_f y N_f) para la adsorción de MCPA y valores de capacidad de intercambio aniónico para cada adsorbente y ocupada por MCPA en el punto de mayor adsorción de la isoterma.

MUESTRAS	CIA de cada adsorbente* (mol/kg)	% de la CIA ocupada por MCPA	K_f (mmol ^{1-N_f} L ^{N_f} kg ⁻¹)	N_f	R^2
HDLCI-A	3.19	13.8	78.7 (70.3 - 88.4) [†]	1.12±0.07	0.96
HDLCI-F	2.67	7.9	57.8 (48.2 - 69.4)	1.04 ± 0.12	0.92
HDLCI-AF	3.11	8.3	71.2 (60.8 - 83.4)	0.99 ± 0.10	0.94
HDLCI-AF _L	2.99	9.2	99.9 (86.3 - 115.7)	0.89 ± 0.09	0.94
HT500	5.85	19.7	630.96 (588.84 - 676.09)	0.47±0.04	0.98

* Datos tomados de la Tabla V. 6
[†] Intervalo de error estándar

V.2.1.3. Caracterización de los productos de adsorción

Con objeto de comprobar la posible presencia del plaguicida en el espacio interlaminar de cada adsorbente, se ha obtenido el diagrama de difracción de rayos X de la muestra correspondiente al último punto de cada una de las isotermas de adsorción (*Figura V. 11*).

Los difractogramas de los productos de adsorción HDL-MCPA (*Figura V. 12*) muestran que no existen cambios importantes en los espaciados interlaminares comparados con el de los adsorbentes originales, exceptuando evidentemente la muestra HT500, en la cual la adsorción tiene lugar mediante la reconstrucción de su estructura original. Los diagramas de DRX de los productos de adsorción presentan reflexiones (003) y (006) más amplias y de menor intensidad que los correspondientes HDLs originales, indicando una reducción en la cristalinidad del material.

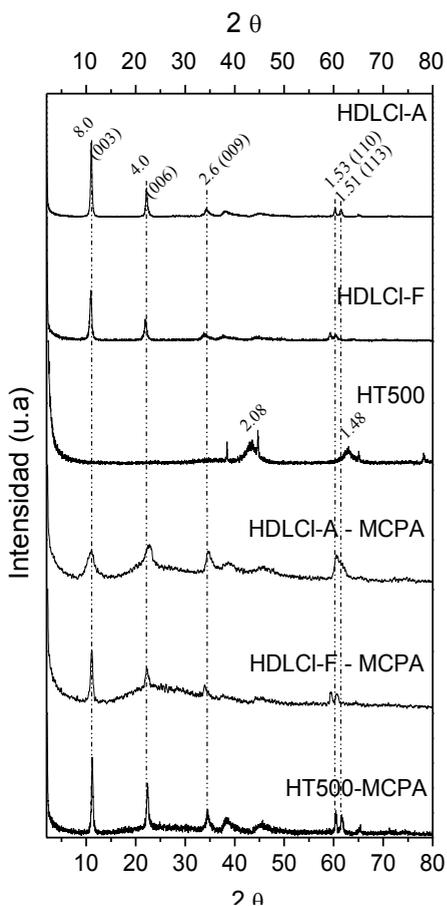


Figura V. 12. Diagramas de difracción de rayos X de los adsorbentes y de los productos de adsorción HDL – MCPA.

indicando la formación de una bicapa de aniones MCPA orientados verticalmente en el espacio interlamilar, con los grupos carboxilatos enlazados a las láminas hidroxiladas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la relación sólido/disolución que utilizaron estos autores fue menor y, consecuentemente, los valores de Cs que encontraron fueron mayores en comparación con los encontrados en nuestro caso. Del mismo modo, Cardoso y Valim, (2006) también encontraron una nueva fase, de espaciado basal $d_{003}=17.1 \text{ \AA}$, para el sistema HT500-MCPA cuando los valores de MCPA adsorbido por gramo de adsorbente fueron cercanos al *plateau* de la isoterma de adsorción. En este caso, cabe destacar que el adsorbente presentaba una densidad

No obstante, el espaciado interlamilar obtenido en los productos de adsorción, 8.0 \AA , sería consistente con la intercalación de la molécula de MCPA con orientación plana y paralela al plano de las láminas de la hidrotalcita (Ulbarri et al., 1995). A pesar de ello, debido a la baja densidad de carga de la forma aniónica del herbicida y al relativamente bajo % de CIA ocupado por el mismo (Tabla V. 8), sería difícil que éste adoptara esta conformación sin la co-intercalación de un número elevado de aniones de tamaño más pequeño (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-}) que permitiera compensar el resto de cargas de la lámina del HDL (Rives, 2002). Por todo ello, en estas condiciones, es probable que la adsorción del MCPA haya tenido lugar preferentemente en la superficie más externa de los adsorbentes.

Inacio et al., (2001), encontraron un aumento en el espaciado basal hasta $d_{003}=22.1 \text{ \AA}$ para el sistema HDLCl-A – MCPA,

de carga mayor en las láminas ($Mg/Al=2$), y el rango de concentraciones iniciales ensayadas fueron muy superiores a las empleadas en nuestro trabajo (un orden de magnitud), con lo que lograron alcanzar el “plateau” de la isoterma. En este mismo trabajo, otros dos pesticidas aniónicos de estructura similar al MCPA mostraron resultados similares: 2,4-D y Picloram. Por otro lado, otros autores no han encontrado variación en el espaciado basal en la adsorción de moléculas orgánicas aniónicas en condiciones similares a las empleadas en este trabajo (Hermosín et al., 1993; Dos Reis et al., 2004; Pavlovic et al., 2005; Zhu et al., 2005).

En la *Figura V. 13. a* se muestran los espectros de IR del MCPA, de los HDLs originales, de la hidrotalcita calcinada HT500 y sus productos de adsorción con MCPA, entre 4000 y 800 cm^{-1} . La región del espectro de IR que puede ser más interesante a la hora de identificar la presencia del anión MCPA en los diferentes compuestos y para obtener información de los enlaces formados es la comprendida entre $1850 - 800\text{ cm}^{-1}$, por lo que ésta se ha ampliado en la *Figura V. 13. b*.

En el espectro de IR del herbicida puro, se identifican las vibraciones fundamentales del compuesto cuya presencia en el complejo formado por el MCPA – adsorbente ayudan a confirmar que se ha producido la adsorción del herbicida. En primer lugar, las bandas que aparecen en la región comprendida entre 3000 y 2800 cm^{-1} en el MCPA puro se corresponden a la vibración de tensión del grupo alquílico (ν_{C-H}). La banda que aparece escindida con dos máximos de absorción a 1747 y 1707 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión del C–O del grupo carboxílico, junto con la banda que aparece solapada a 1239 cm^{-1} correspondiente a la deformación del O–H acoplada con la vibración de tensión del C–O del mismo grupo. A 1495 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a la vibración de tensión del anillo aromático ($\nu_{C=C}$). El resto de bandas pertenecen a los grupos fenil-metil-éter de la molécula de MCPA, mientras que las dos bandas que aparecen a 1078 y 1298 cm^{-1} corresponderían al modo de vibración simétrico y antisimétrico del C–O–C, respectivamente.

En la *Figura V. 13. b* también se encuentran los espectros del herbicida adsorbido en las hidrotalcitas y en ellos aparecen bandas de absorción correspondientes a ambos componentes. Lo más destacable es que en dichos materiales aparecen bandas pertenecientes al MCPA, lo que confirma la adsorción del herbicida. En la región en torno a 3000 cm^{-1} , donde aparecían las bandas de vibración del grupo alquílico del MCPA libre, aparece una amplia banda debido a los grupos hidroxilo de los adsorbentes (ν_{O-H}), lo que dificulta apreciar las absorciones

del herbicida de los complejos formados por el HDL – MCPA y sólo se logra intuir un leve hombro en sus espectros. Sin embargo, la característica más importante de los espectros de los complejos HDL-MCPA es la ausencia de las bandas correspondientes al grupo carboxílico (1747 y 1707 cm^{-1}) y la presencia de nuevas bandas en torno a 1610 y 1369 cm^{-1} que se pueden atribuir a la vibración antisimétrica y simétrica del C=O del anión carboxilato, confirmando la presencia de MCPA adsorbido a las hidrotalcitas en su forma aniónica.

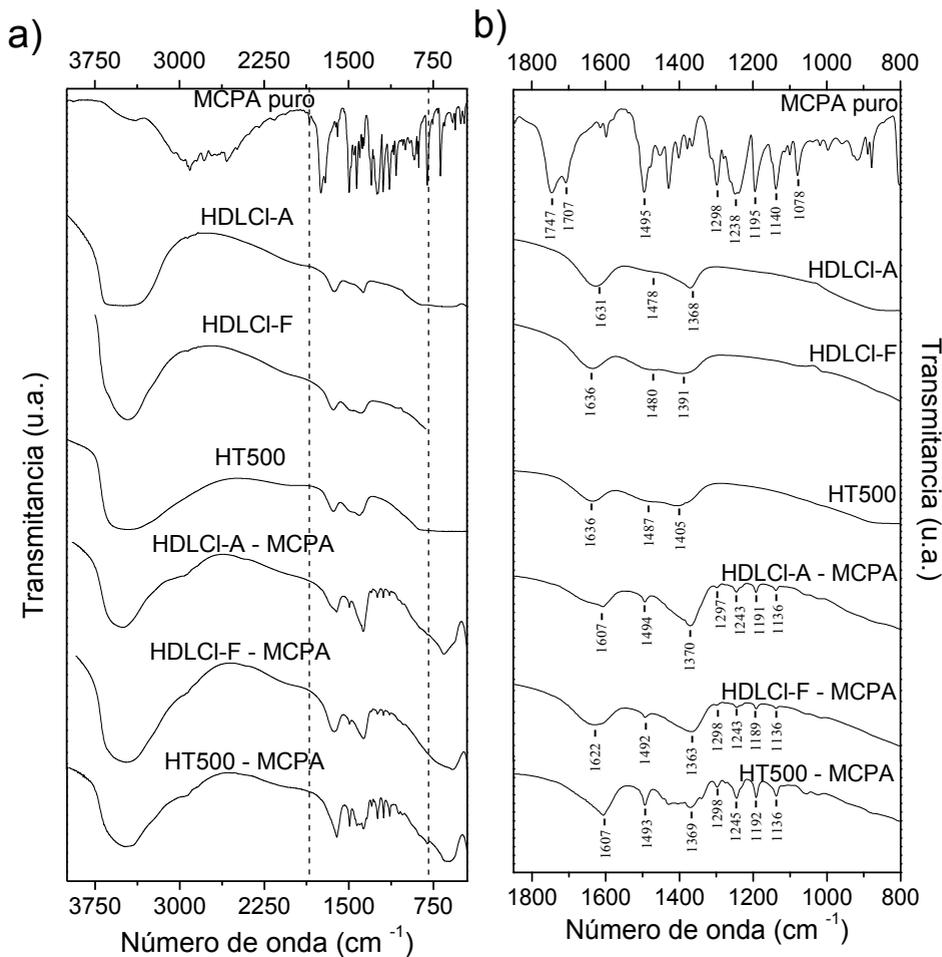


Figura V. 13. Espectros FT-IR del herbicida, adsorbentes y de los productos de adsorción HDL-MCPA: a) general, b) región entre 1850 – 800 cm^{-1} ampliada.

V.2.1.4. Estudio de la desorción del plaguicida

Existen numerosos trabajos sobre la adsorción-desorción de aniones inorgánicos y orgánicos, previamente adsorbidos en hidróxidos dobles laminares, desde diversos puntos de vista (Miyata, 1983; Dutta y Puri, 1989; Hermosín et al., 1993; Ulibarri et al., 1995; Goswamee et al., 1998; Celis et al., 1999b; You et al., 2001a; You et al., 2001b; You et al., 2002b; Yang et al., 2005; Wang et al., 2009). La metodología de desorción más ampliamente utilizada ha sido la de diluciones sucesivas, a partir de la cual se obtienen las isotermas de desorción (Hermosín et al., 1995; Celis et al., 1999b; Carrizosa et al., 2000; Cruz-Guzman et al., 2004; Celis et al., 2007).

Otros autores han realizado la desorción por competencia entre aniones para diversos aniones presentes en la disolución, donde una de las conclusiones desprendidas es la complejidad que existe en la adsorción por intercambio aniónico en los sistemas donde coexisten diversas especies aniónicas que compiten por los sitios de adsorción de los HDLs (Tagaya et al., 1993; Kuk y Huh, 1998; Cardoso y Valim, 2004; Wang et al., 2009).

Por todo ello, en este trabajo se ha utilizado una metodología distinta a la de las diluciones sucesivas para el estudio de la desorción del herbicida MCPA, teniendo en cuenta la alta afinidad de la hidrotalcita por aniones de pequeño tamaño y de alta densidad de carga como el CO_3^{2-} (Miyata, 1983). Para ello se llevó a cabo la desorción de 30 mg del producto de adsorción obtenido a partir del último punto de la isoterma de adsorción para cada adsorbente, con 10 mL de una disolución de Na_2CO_3 , con una concentración 10 veces superior a la capacidad de cambio del adsorbente. Esto equivale a una concentración de CO_3^{2-} de 5 mM para el caso de HDLCl-A y HDLCl-F, y de 10 mM, para el caso de HT500. La desorción se ha llevado a cabo en durante 24 horas de contacto a un pH inicial igual a 6.

Tabla V. 9. Desorción de MCPA a partir del producto de adsorción (30 mg / 10 mL, 24h, $\text{pH}_{\text{inicial}}=6$).

MUESTRA	C_s (mmol/kg)	Desorción (%)
HDLCl-A	440.4 ± 2.5	> 99%
HDLCl-F	211.2 ± 11.6	> 99%
HT500	1152.7 ± 0.1	> 99%

En la *Tabla V. 9*, se encuentran recogidos los datos correspondientes a la cantidad de MCPA adsorbido en el producto de adsorción, expresada como C_s , y la cantidad desorbida del herbicida tras 24 h de contacto. Como se puede apreciar, en todos los casos se obtiene una

desorción próxima al 100% del MCPA previamente adsorbido. Por lo tanto, se confirma que la adsorción del herbicida tiene lugar por intercambio aniónico, ya que es desplazado de la interlámina por el anión CO_3^{2-} , dada la alta concentración del mismo en la disolución y, adicionalmente, a que presenta una alta afinidad por los hidróxidos dobles laminares debido a su menor tamaño y mayor densidad de carga (Miyata, 1983; Rives, 2002).

V.2.2. Carbetamida

Carbetamida [(R)-(2)-1-(etilcarbamoil)etil fenilcarbamato], es un herbicida que se absorbe selectivamente por las raíces de gramíneas anuales, y también sobre especies de dicotiledóneas. Al contrario de lo que sucedía para la molécula de MCPA, las características físico-químicas de la molécula de carbetamida corresponden a las de una molécula neutra, dentro de los valores normales de pH de los suelos y aguas naturales, ya que presenta un pK_a de 10.9, debido a la presencia del grupo carbamida que es susceptible de desprotonarse a valores altos de pH. Es muy soluble en agua (3.5 g L^{-1}), en términos de plaguicidas orgánicos (*Tabla III. 4*). Por su elevado pK_a , cabe esperar que la adsorción de este plaguicida no esté favorecida mediante el proceso de intercambio aniónico en el rango de pH habituales en medios naturales. (Chibwe y Jones, 1989; Hermosín et al., 1996; Inacio et al., 2001; Dos Reis et al., 2004; Zhu et al., 2005; Cardoso y Valim, 2006; Cornejo et al., 2008).

De forma análoga a lo descrito para las arcillas catiónicas (Barrer, 1989; Jaynes y Boyd, 1991), las aniónicas pueden cambiar su carácter de material hidrófilo por hidrófobo con un simple cambio de sus aniones inorgánicos por otros orgánicos, de largas cadenas alquílicas. Con ello las organohidrotalcitas resultantes pueden actuar como adsorbentes de compuestos orgánicos de manera semejante a las arcillas orgánicas (Mortland et al., 1986; Hermosín y Cornejo, 1992; Nir et al., 2000). Teniendo en cuenta el carácter organofílico de los plaguicidas a estudiar, se ha transformado la superficie interna de la hidrotalcita a lipofílica, con objeto de ensayar la adsorción de estos contaminantes de aguas en dichos adsorbentes. La transformación de la hidrotalcita inorgánica en la orgánica se ha llevado a cabo

mediante la precipitación de los hidróxidos metálicos, en presencia del anión orgánico (síntesis directa), según se ha descrito en el *apartado III.1.1.*

En el caso de carbetamida, se han empleado los adsorbentes HTDDS, HTDDS₅₀ y H₂CO₃ (los dos primeros de naturaleza orgánica y el tercero inorgánico) para estudiar la adsorción – desorción de dicho herbicida en agua según la hipótesis planteada anteriormente y, de forma paralela, comprender el proceso mediante el estudio de algunos de los factores considerados fundamentales para la adsorción en este tipo de sistemas.

V.2.2.1 Influencia del grado de saturación en anión orgánico, tiempo de contacto y pH

Previamente a los estudios de la influencia del tiempo de contacto adsorbente-adsorbato y del pH inicial de la disolución en el proceso de adsorción, se ha realizado una experiencia de adsorción a concentración única, con el fin de cotejar la hipótesis por la que la adsorción de plaguicidas de carácter hidrofóbico, como carbetamida, puede favorecerse por la modificación de la naturaleza interlaminar de la hidrotalcita. Las condiciones empleadas para esta experiencia fueron de 25 mg de adsorbente con 20 mL de una disolución de carbetamida (1 mM) al pH del herbicida en agua destilada (pH≈6.5).

A la vista de los resultados de la *Tabla V. 10* se observa que la hidrotalcita inorgánica (H₂CO₃) presenta una adsorción muy baja de carbetamida. La escasez de adsorción de este tipo de herbicidas sobre la hidrotalcita inorgánica ha sido observada también para otros contaminantes orgánicos como 2-naftol, imazamox y triadimefón (Esumi y Yamamoto, 1998; Villa et al., 1999; Celis et al., 1999b; Celis et al., 2000a). Este hecho ha sido atribuido a la alta afinidad del anión carbonato por la interlámina de la hidrotalcita, el cual es difícil de desplazar (Miyata, 1983). Sin embargo, la intercalación del anión dodecilsulfato (DDS) crea una fase orgánica en la interlámina que favorece la adsorción de carbetamida. Este tipo de compuesto neutro, que se encuentra disuelto en agua, tiende a distribuirse entre la fase acuosa y la orgánica, actuando esta última como medio o agente solubilizador. A menudo, este mecanismo es también denominado como “partición” ó “adsolubilización” (Wu et al., 1987; Celis et al., 1996; Klumpp et al., 2003).

Por otro lado, cabe señalar que HTDDS es la hidrotalcita que presenta mayor adsorción de carbetamida por unidad de masa de adsorbente, para las condiciones empleadas. Sin embargo, se debe apreciar que en estas condiciones no es el adsorbente más eficaz atendiendo a la cantidad de herbicida adsorbido por cada molécula de DDS presente en el adsorbente (*Tabla V. 11*). Este hecho podría reflejar la existencia de impedimentos estéricos que dificulten la adsorción al aumentar el grado de saturación en anión orgánico. Por lo tanto, y extendiendo a los compuestos de tipo hidrotalcita lo apuntado por El-Nahhal et al., (2000) para arcillas de tipo catiónico, estos resultados pueden indicar que una máxima transformación de la superficie del compuesto laminar de hidrofílica en hidrofóbica no implica necesariamente un grado de adsorción óptimo entre el plaguicida y la organohidrotalcita, y sugieren que el grado de cobertura por parte del anión orgánico es una variable que debe ser optimizada. Por lo tanto, con un menor contenido en el componente orgánico de la hidrotalcita se podría alcanzar un grado de adsorción suficiente, favoreciendo además el aspecto económico del adsorbente (Klumpp et al., 2003). Lógicamente, esta hipótesis depende del sistema estudiado y, sobre todo, de las condiciones empleadas, como ya se verá en apartados posteriores.

Tabla V. 10. Adsorción de carbetamida sobre las muestras $HTCO_3$, $HTDDS_{50}$ y $HTDDS$ (25 mg / 20 mL, 1 mM, 24 h, $pH_{inicial}=6.7$).

Muestra	Adsorción (%)	C_s (mmol/kg)	Relación molar carbetamida adsorbida/DDS
$HTCO_3$	2.1	18 ± 4	—
$HTDDS_{50}$	6.9	53 ± 3	0.044
HTDDS	10.2	77 ± 5	0.033

Para el estudio de la influencia del tiempo de contacto y pH en la adsorción de carbetamida se ha seleccionado la muestra HTDDS como adsorbente, dado que presenta una mayor afinidad por el herbicida, lo cual facilitará la interpretación de los resultados procedentes de la interacción adsorbente – carbetamida.

La relación sólido/disolución empleada en el estudio de pH ha sido de 25 mg de adsorbente y 20 mL de carbetamida disuelta (1 mM), y un tiempo de contacto de 24 h, con objeto de obtener porcentajes de adsorción aceptables desde un punto de

vista analítico. En la *Tabla V. 11* se muestra la cantidad de carbetamida adsorbida para disoluciones con diferentes pH, y expresada en mmol de herbicida adsorbido por kg de adsorbente (C_s), así como en porcentaje de herbicida adsorbido en relación a la cantidad inicial en disolución. A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que la adsorción de carbetamida no varía apreciablemente en el intervalo de pH entre 3 y 6.6, pero desciende a valores de pH más básicos. Este hecho puede estar relacionado con la naturaleza estructural y propiedades ácido-base de este compuesto. De acuerdo con el valor de pK_a de la carbetamida ($pK_a=10.9$), a valores de pH superiores a éste, la especie mayoritaria se encontrará cargada negativamente, por lo que la interacción hidrofóbica será menor, como puede confirmarse de acuerdo con los datos obtenidos. Celis et al., (1999b) encontraron resultados similares para el herbicida imazamox, el cual presenta una baja adsorción en la organohidrotalcita cuando se encuentra en estado aniónico. A pH básico, la cantidad de carbetamida adsorbida en la organohidrotalcita disminuye entre un 30 – 40% respecto a la adsorbida a valores de pH inferiores (*Tabla V. 11*).

Tabla V. 11. Adsorción de Carbetamida a la muestra HTDDS a diferentes valores de $pH_{inicial}$. (25 mg / 20 mL, 1 mM, 24 h).

pH		Cantidad de plaguicida adsorbido	
Inicial	Final	Adsorción (%)	C_s (mmol/kg)
3	7.6	9.8	66 ± 2
6.6	9.7	10.0	72 ± 1
11	10.2	6.6	47 ± 1

Estos resultados concuerdan con la existencia de una interacción fundamentalmente de tipo hidrofóbico entre el adsorbente y el herbicida, ya que parte de este último todavía existiría en forma neutra a pH 10.2, y seguiría interaccionando con la HTDDS.

Otro aspecto a considerar a partir de los datos obtenidos sería los valores de pH de las suspensiones en el equilibrio tras 24 h de contacto. Una de las características de las hidrotalcitas es su capacidad tampón ya que son capaces de adsorber iones hidroxilo o de liberarlos dependiendo de las condiciones del medio. Sin embargo, el importante incremento del pH en la prueba de adsorción en medio ácido se debe, principalmente, a la disolución parcial de las láminas, cómo se comprobó mediante análisis químico de la disolución y de acuerdo a los resultados de otros autores en distintas hidrotalcitas de Mg/Al (Sato y col. 1986). La leve disminución del pH en la experiencia realizada a pH inicial 11, se puede atribuir al intercambio de aniones OH^- y a la contribución de H^+ procedentes de la disociación de la carbetamida.

Se ha seleccionado el valor de $pH_{Inicial}$ de 6.6 como más apropiado para realizar los estudios de adsorción de carbetamida, de acuerdo con el mayor porcentaje de adsorción que presenta la muestra HTDDS a este pH y que se muestra en los apartados sucesivos.

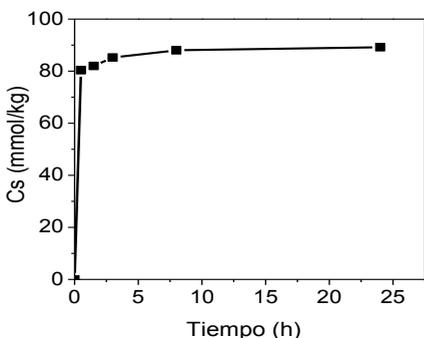


Figura V. 14. Evolución de la adsorción de carbetamida en HTDDS con el tiempo (25 mg/20 ml, 1 mM, pH 6.6)

Seguidamente, se ha estudiado la velocidad del proceso de adsorción de la carbetamida en 25 mg de HTDDS (Figura V. 14) para 20 mL de una disolución de carbetamida de concentración inicial 1 mM a pH 6.6. Para ello, las disoluciones del herbicida se equilibraron con el adsorbente en periodos de 10 minutos a 24 horas. Los datos muestran que tras una rápida adsorción en apenas 10-15 minutos de contacto se ha adsorbido el 95% de la cantidad total

alcanzada en el equilibrio. La adsorción que procede de manera mucho más lenta a tiempos superiores puede ser atribuida a la lenta difusión de las moléculas de carbetamida hacia el interior de las láminas. Se han empleado periodos de 24 horas de contacto para asegurar las condiciones de equilibrio en la obtención de isothermas de adsorción.

V.2.2.2. Isothermas de adsorción de carbetamida sobre $HTCO_3$, HTDDS y HTDDS₅₀.

Se han empleado los tres adsorbentes utilizados en el apartado anterior para tener una visión más amplia del comportamiento de hidrotalcitas modificadas con el anión DDS respecto al proceso de adsorción de la carbetamida. La variación de la adsorción del herbicida en el adsorbente, en función de la concentración del herbicida en idénticas condiciones (isoterma de adsorción), se representa en la Figura V. 15. El rango de concentraciones iniciales de carbetamida varía entre 0.25 mM y 11 mM para una relación adsorbente / adsorbato de 25 mg / 30 mL de una disolución de carbetamida previamente ajustada a un valor de $pH=6.6$, y se ha empleado un tiempo de contacto de 24 horas. La disminución en la relación sólido / disolución

respecto a las experiencias anteriores, se ha realizado con el objetivo de poder alcanzar el *plateau* de la isoterma. El *plateau* permite obtener el máximo de adsorción, que se utiliza como medida de la capacidad de adsorción para el sistema estudiado. Sólo se ha presentado la media de los resultados de las muestras hechas por duplicado, ya que los puntos individuales son prácticamente coincidentes (error estándar de las medidas inferior al 5% en todos los casos).

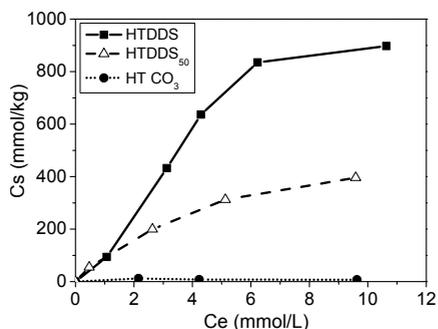


Figura V. 15. Isotermas de adsorción para carbetamida en HTCO₃, HTDDS y HTDDS₅₀ (25 mg/30 mL, pH 6.6, 24h)

concentraciones la mayoría de sitios de adsorción en el adsorbente se encuentran ocupados por moléculas de adsorbato, siendo más difícil encontrar sitios libres a medida que aumenta la cantidad de adsorbato en disolución. En ambos casos se observa que la forma de la isoterma no se afecta con el incremento de DDS en la interlámina, indicando que el tipo de interacción entre el DDS y el pesticida no se afecta por el grado de saturación en DDS del hidróxido doble laminar.

Otro aspecto interesante a destacar es que la adsorción aumenta al aumentar el grado de saturación en anión orgánico, sobre todo cuando las concentraciones de herbicida son elevadas. A concentraciones relativamente bajas se puede observar que la cantidad de plaguicida adsorbido en los adsorbentes es muy similar. Por lo tanto, y como ya se apuntaba en el apartado anterior, desde el punto de vista de la eficacia, la selección del adsorbente depende lógicamente de las condiciones del sistema y de la concentración inicial de carbetamida en disolución.

Si tenemos en cuenta los datos obtenidos en la última zona de la isoterma, cercanos al *plateau*, se puede decir que la capacidad de adsorción máxima de la

A la vista de los resultados se observa que no existe apenas adsorción de carbetamida en el adsorbente HTCO₃, y que la fase orgánica en la interlámina (DDS) cambia la naturaleza de la hidrotalcita e incrementa su afinidad por compuestos hidrofóbicos como la carbetamida. Para los casos de HTDDS y HTDDS₅₀, las isotermas de adsorción obtenidas se pueden ajustar al tipo L según la clasificación de Giles et al., (1960), lo que significa que a altas

HTDDS para carbetamida es de aproximadamente 900 mmol herbicida/kg, lo que equivale a más de 200 mg de herbicida por gramo de organohidrotalcita.

Finalmente, las isotermas se ajustan bastante bien a la ecuación de Freundlich, cuyos parámetros aparecen recogidos en la *Tabla V. 12*. Los valores del coeficiente de adsorción, K_f , se pueden considerar como una medida de la capacidad adsorbente de las muestras para el plaguicida estudiado. En ese sentido, se observa como existe una mayor afinidad del compuesto por la hidrotalcita modificada. No obstante, hay que tener en cuenta que las comparaciones son extrapolables a todo el rango de concentraciones estudiadas sólo en los casos en los que los valores de N_f sean similares.

Tabla V. 12. Constantes de Freundlich (K_f y N_f) para la adsorción de Carbetamida

MUESTRAS	K_f (mmol ^{1-N_f} L ^{N_f} kg ⁻¹)	N_f	R^2
HTCO ₃	< 10 [*]	-	-
HTDDS ₅₀	95.2 (88.0-103.1)	0.68 ± 0.05	0.92
HTDDS	109.8 (82.3-146.1)	1.04 ± 0.18	0.94

** Adsorción muy pequeña o nula*

V.2.2.3. Caracterización del sistema HTDDS-Carbetamida

Con objeto de indagar sobre la presencia del herbicida en el espacio interlamilar, se ha obtenido el diagrama de difracción de rayos X del producto de adsorción HTDDS-Carbetamida correspondiente al *plateau* de la isoterma (*Figura V. 15*). Una vez alcanzado el equilibrio, se separa el sólido de la disolución mediante centrifugación, se deja secar en estufa a 60° y se analiza.

La *Figura V. 16.a* muestra el diagrama de DRX del adsorbente HTDDS característico de una hidrotalcita con un espaciado basal $d_{003} = 26.8 \text{ \AA}$, que se corresponde con la intercalación perpendicular del anión DDS en la interlámina del compuesto, y el diagrama de la *Figura V. 16.b* se corresponde con el producto de adsorción. La disminución del espaciado basal desde la muestra original a la muestra con el pesticida adsorbido se debe, posiblemente, a una reorganización de las cadenas de la interlámina, que podría haber aumentado su inclinación tras la interacción con

el herbicida. Kopka et al., (1988) propusieron que las moléculas de alquilsulfato de cadena larga se pueden llegar a inclinar hasta formar un ángulo de 55° con la lámina dependiendo de las condiciones de secado del compuesto. En nuestro caso, este

hecho podría indicar la existencia de interacciones entre el pesticida y la organohidrotalcita y, como consecuencia, la inclinación de las cadenas está favorecida por el desplazamiento del agua presente en la interlámina producida por un incremento de la hidrofobicidad en el espacio interlaminar.

Paralelamente, se ha llevado a cabo el estudio mediante espectroscopía FT-IR para comprobar la presencia de carbetamida en la muestra obtenida por adsorción. En la *Figura V. 17. a y b* se incluyen los espectros de FT-IR para el rango de

número de onda de 4000 a 450 cm^{-1} (a) y de forma más detallada la región comprendida entre 800 - 2000 cm^{-1} (b) de la hidrotalcita orgánica original (HTDDS), del pesticida puro y del adsorbente con el pesticida adsorbido. Además, en la *Tabla V. 13* aparecen resumidas algunas de las bandas del espectro FT-IR que caracterizan al adsorbente (descritas con más detalle en el apartado V.3), al herbicida y al producto de adsorción.

El espectro del complejo formado por el adsorbente con carbetamida adsorbida muestra algunas de las bandas más significativas correspondientes al plaguicida puro, con un desplazamiento muy leve en algunas de ellas. La banda que aparece a 3325 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del grupo NH ($\nu_{\text{N-H}}$) y aparece en la misma posición que en el espectro FT-IR de la carbetamida pura. Las bandas observadas a 1702 cm^{-1} y 1656 cm^{-1} corresponden a la vibración del enlace C=O ($\nu_{\text{C=O}}$). La banda a 1545 cm^{-1} se asigna a la vibración de flexión del enlace N-H de la amida secundaria ($\delta_{\text{N-H}}$). Esta última banda aparece desdoblada en el espectro del herbicida puro a 1553 y 1535 cm^{-1} . Es probable que esta diferencia pueda ser consecuencia de la interacción carbetamida-HTDDS, por lo que se podría deducir

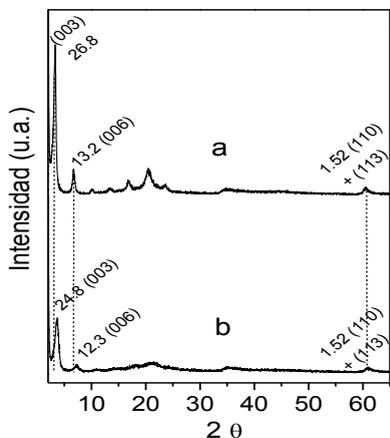


Figura V. 16. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras: a) HTDDS y b) HTDDS-Carbetamida

que este grupo funcional interviene en alguna medida en la adsorción del herbicida sobre las cadenas alifáticas de las moléculas de DDS. Por último, existe otra banda a 1604 cm^{-1} asignable a la vibración de tensión del anillo ($\nu_{C=C}$) (Bellamy, 1978).

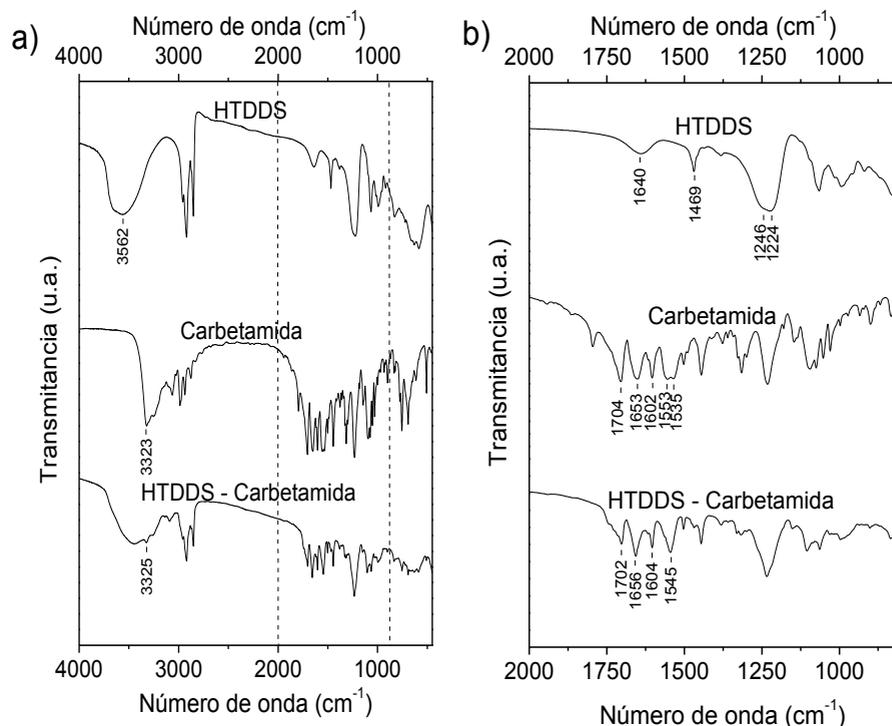


Figura V. 17. Espectro FT-IR de organohidrotalcita HTDDS, carbetamida pura y HTDDS con carbetamida adsorbida en a) entre 4000 y 450 cm^{-1} y b) en detalle entre 2000 y 800 cm^{-1} .

En definitiva, la presencia de las bandas de carbetamida en el producto de adsorción, junto a los leves desplazamientos observados en algunas de las bandas, apoya que, efectivamente, el compuesto se encuentra adsorbido sobre la organohidrotalcita.

En la *Tabla V. 13*, se resumen las bandas comentadas anteriormente (cm^{-1}), asignadas a los grupos funcionales correspondientes.

Tabla V. 13. Resumen de los datos IR del adsorbente, de la carbetamida y del complejo HTDDS-carbetamida entre 4000 y 450 cm^{-1} (número de onda en cm^{-1}).

ASIGNACIÓN	HTDDS	Carbetamida	HTDDS-Carbetamida
OH (ν)	~3500	–	~3500
C–H (ν)	2958, 2919, 2851	–	2958, 2919, 2861
H ₂ O (δ)	1640	–	–
C–H (δ)	1469	–	–
S=O antisimétrica	1224	–	–
C=O (ν)	–	1704, 1653	1702, 1656
N-H (ν)	–	3325	3325
N-H (δ)	-	1535, 1553	1545
Respiración del anillo aromático	-	1602	1604

V.2.2.4. Estudio de la desorción del plaguicida

En primer lugar, se ha utilizado el *método de diluciones sucesivas en agua (Isoterma de desorción)*. Siguiendo la metodología utilizada para estudiar la desorción en arcillas catiónicas llevada a cabo por diversos autores (Hermosín et al., 1995; Celis et al., 1999b; Carrizosa et al., 2000; Cruz-Guzman et al., 2004; Celis et al., 2007), y con objeto de estudiar el grado de reversibilidad de la adsorción, se ha realizado el estudio de desorción del plaguicida adsorbido sobre la HTDDS. Para ello, se ha utilizado agua destilada como disolvente. Los datos de los resultados se encuentran recogidos en la *Tabla V. 14*.

La relación sólido / disolución seleccionada para la adsorción previa del herbicida sobre la HTDDS ha sido de 25 mg de HTDDS / 30 mL de una disolución 1 mM, de acuerdo a las condiciones empleadas en la isoterma de adsorción (pH 6.6, y 24 h de contacto). Se ha escogido una concentración inicial de carbetamida 1 mM dado que la mayor parte de las experiencias de adsorción se han realizado a dicha concentración. En cada etapa de dilución se sustituyó el 50% de la disolución en equilibrio por la misma cantidad de agua destilada, manteniendo un tiempo de agitación de 24 h. Este procedimiento se ha repetido 7 veces.

Tabla V. 14. Desorción de Carbetamida mediante diluciones sucesivas con agua destilada (24 h).

Número de diluciones	Desorción (%) [*]	C _s (mmol/kg)
-	-	140 ± 1
1	17	116 ± 1
2	20	93 ± 2
3	9.4	84 ± 2
4	9.8	76 ± 2
5	4.1	73 ± 2
6	3.2	71 ± 2
7	1.3	70 ± 2

^{*} Desorción relativa a la muestra anterior

En las primeras etapas, la desorción es más elevada (en torno al 20%), disminuyendo el porcentaje de desorción a medida que aumenta el número de etapas (Tabla V. 14). Se trata de una desorción paulatina que permite desorber aproximadamente el 50% del pesticida adsorbido inicialmente sobre la HTDDS, tras siete diluciones.

En la Figura V. 18 se representa la isoterma de adsorción

correspondiente al rango de concentraciones utilizado en esta experiencia, junto con la isoterma de desorción obtenida a partir de los datos de la tabla anterior. A la vista de los resultados, se observa cómo la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción, es decir, existe el fenómeno de histéresis. Este fenómeno puede relacionarse con la presencia de plaguicida fuertemente adsorbido o atrapado en los poros de materiales coloidales, como la materia orgánica o las arcillas del suelo, y por lo tanto, irreversiblemente adsorbido (Wauchope y Myers, 1985). En estudios algo más recientes, se ha propuesto la posibilidad de que la falta de correspondencia entre la adsorción y la desorción puede ser debida a la deformación del adsorbente durante el proceso de adsorción, dando lugar a isotermas de adsorción-desorción con trayectorias diferentes (Gu et al., 1994; Celis y Koskinen, 1999b).

Un índice útil para definir la reversibilidad del proceso de adsorción-desorción es el coeficiente de histéresis, $H = N_{f-des}/N_{f-ads}$ (O'Connor y col., 1980; Celis et al. 2005). Coeficientes de histéresis próximos a 1 indican una elevada reversibilidad, mientras que coeficientes cercanos a 0 se relacionan con procesos de adsorción altamente irreversibles.

La alta irreversibilidad ($H=0.10$) nos indica que la desorción con agua destilada sufre una histéresis fuerte, lo que se asocia a una fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato. De cualquier modo, diversos autores han apuntado que para concentraciones bajas los sitios de adsorción ocupados son los más energéticos (Celis y col., 1999 b), por lo tanto es lógico pensar que la desorción suceda con mayor dificultad. Además, el agua puede no ser capaz de acceder a los sitios

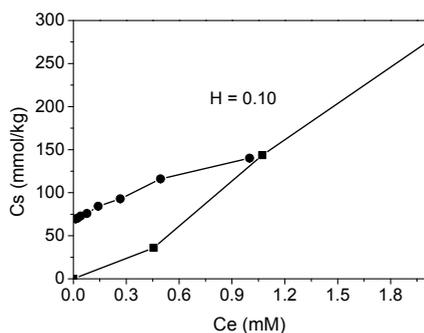


Figura V. 18. Isotermas de adsorción/desorción para carbetamida en HTDDS

desorción de la carbetamida, focalizado en la influencia del tipo de disolvente en la desorción de la carbetamida, utilizando dos disolventes de distinta naturaleza, y la mezcla de ellos.

Previamente, se adsorbe el herbicida en el adsorbente HTDDS en las mismas condiciones que en el apartado anterior, y se tratan 50 mg del producto de adsorción (previamente secado en estufa a 60°C) con 5 ml de disolvente. La suspensión se agita durante 2 h a 52 rpm y se mide la carbetamida extraída por espectroscopía de ultravioleta – visible. Los resultados de la experiencia se recogen en la Tabla V. 15, donde se observa que la desorción en presencia de etanol alcanza el 100%.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que el etanol es el mejor disolvente de los dos utilizados para la extracción de carbetamida de la HTDDS, mediante la metodología utilizada. Esto se relaciona con el hecho de que la

Tabla V. 15. Efecto de la concentración de etanol en la desorción de carbetamida previamente adsorbida en HTDDS.

Etanol (%)	Desorción (%)
0	44
50	100
100	100

Condiciones:
 Adsorción: 25 mg / 30 mL, 1 mM, pH 6.6, 24h
 Desorción: 50 mg / 5 mL disolvente, 2 h

hidrofóbicos del adsorbente, donde el herbicida se encuentra retenido (Celis et al., 1997b), por lo que es interesante el estudio de la desorción utilizando disolventes de tipo orgánico, como el etanol, capaces de alcanzar dichos sitios de adsorción.

Uno de los factores que puede afectar a la desorción es el tipo de disolvente empleado. Por ello, se ha desarrollado a continuación un estudio complementario a la isoterma de

naturaleza orgánica del disolvente es más afín a la molécula de pesticida y/o que penetra mejor en el adsorbente (Celis et al., 1997b). Por otra parte, no se detectaron cambios por DRX en la estructura de la organohidrotalcita (difractograma no mostrado en esta memoria), lo que parece indicar que el etanol no afecta apreciablemente a las cadenas de DDS.

Este método presenta varias ventajas. En primer lugar, se debe destacar que al desorberse un 100% del plaguicida, sin que la estructura de la organohidrotalcita se vea afectada apreciablemente, el adsorbente queda así regenerado para una posible reutilización (como se estudiará en el apartado siguiente). Además, la desorción se produce en un volumen de disolvente muy pequeño, concentrándose el contaminante cerca de un 85%, y el etanol puede evaporarse a temperatura ambiente, lo que supone un ahorro de energía y de volumen de almacenamiento del contaminante, que sería interesante, llevado a efectos prácticos, para la descontaminación de aguas que contengan este pesticida.

Es interesante destacar el resultado obtenido cuando se emplea agua destilada como disolvente (concentración 0% de etanol), ya que se alcanzan resultados similares a los obtenidos por el método de diluciones sucesivas después de siete ciclos de desorción, siendo la cantidad de pesticida desorbido en ambos casos cercana al 50%.

V.2.2.5. Reciclabilidad del adsorbente

Desde un punto de vista práctico del uso de adsorbentes para la descontaminación de aguas destaca su posible reutilización o reciclaje. Ulibarri et al., (1995) demostraron que es posible reutilizar los compuestos tipo hidrotalcita mediante su combustión. Para ello se recurre a una de las propiedades más importantes que caracterizan a este tipo de compuestos, el denominado “efecto memoria”, por el que la mayoría de los hidróxidos dobles laminares (entre ellos los de tipo Mg:Al 3:1) vuelven a recuperar su estructura laminar al ponerse en contacto con agua, después de transformarse en óxidos mixtos por calcinación a 500°C, disponiéndose los aniones CO_3^{2-} y/o OH^- , u otros aniones presentes en agua, en el espacio interlaminar.

Sin embargo, en el caso de nuestro estudio con carbetamida no es recomendable utilizar este método desde un punto de vista económico, ya que la adsorción predominante no se produce por intercambio iónico sino por adsorción sobre el anión orgánico interlaminar, y la combustión de la hidrotalcita orgánica conduciría a la destrucción de dicho anión. La reconstrucción de la estructura laminar del adsorbente requeriría la adición de DDS en la disolución de la muestra calcinada, en atmósfera inerte y en unas condiciones controladas, lo que supondría un coste adicional.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la experiencia descrita en el apartado anterior, se puede deducir que la HTDDS se podría reciclar usando etanol como disolvente para extraer la carbetamida. Así, se llevaron a cabo varios ciclos dividiendo cada uno de ellos en una etapa donde tiene lugar la adsorción del herbicida sobre la organohidrotalcita (etapa de adsorción) y otra donde se desorbe con etanol (etapa de desorción). De esta forma se ha podido estudiar cómo se afecta el rendimiento de la HTDDS respecto a la adsorción de carbetamida con el número de ciclos de adsorción-desorción. En cada etapa de adsorción y de desorción se realizaron las correspondientes medidas mediante espectroscopía de UV-VIS para registrar la cantidad de pesticida adsorbido-desorbido.

En la *Tabla V. 16* aparecen recogidas las condiciones específicas para carbetamida, empleadas para realizar la experiencia de reciclabilidad del adsorbente HTDDS siguiendo el procedimiento descrito en el *apartado IV.3.5* de esta memoria. De forma general, se observa que la capacidad de adsorción disminuye gradualmente a medida que aumenta el número de etapas de adsorción-desorción. La caída de eficacia al llegar a la 6ª etapa supera el 50%. Por otra parte, se observa que en todas las etapas de desorción se extrae el 100% del pesticida, lo que está de acuerdo con los resultados de desorción obtenidos en el apartado anterior.

Tabla V. 16. Reciclabilidad de HTDDS para la adsorción de carbetamida

Ciclo	Adsorción (%)	C_s (mmol/kg)	Desorción (%)
1	11.5	140 ± 0.8	100
2	8.8	106.9 ± 1.2	100
3	8.3	102 ± 1.1	100
4	8.8	114 ± 1.6	100
5	5.9	73.9 ± 1.9	-
6	4.8	60.5 ± 2.3	-

Condiciones: Adsorción: 25 mg / 30 mL, 1 mM, pH 6.6, 24 h; Desorción: 50 mg/5 mL etanol absoluto, 2h.

Para ilustrar el grado en que disminuye el rendimiento del adsorbente en la adsorción de carbetamida, y por lo tanto, del grado de reciclabilidad del adsorbente, se ha representado la cantidad de carbetamida adsorbida sobre la HTDDS frente al número de etapas de adsorción (*Figura V. 19*). Mediante dicha representación se puede comprobar, de manera más clara, la disminución en la eficacia de adsorción del adsorbente, la cual se ha intentado ajustar a una recta de regresión. La pendiente

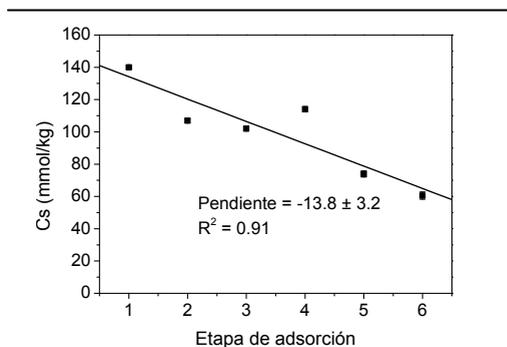


Figura V. 19. Evolución de la adsorción de carbetamida sobre HTDDS en función de la etapa de adsorción-desorción

puede ser orientativa sobre la pérdida de eficacia del adsorbente en etapas sucesivas de adsorción. Si definimos el rendimiento del adsorbente como la cantidad de herbicida adsorbido por etapa, tendríamos una pérdida del rendimiento por etapa en torno al 10% en las condiciones estudiadas, lo que se traduce en que se perdería el 50% de la capacidad inicial de adsorción del herbicida por la HTDDS aproximadamente al 5º ciclo de ser reutilizada.

V.2.3. Metamitrona

El compuesto metamitrona (4-amino-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5-nona), se emplea como herbicida en cultivos de remolacha azucarera y forrajera frente a malas hierbas del tipo dicotiledóneas y gramíneas anuales. Al igual que la carbetamida, la molécula de metamitrona presenta unas características físico-químicas neutras en el rango de pH en el que se encuentran la mayoría de los suelos y aguas naturales, si bien presenta características de base débil con $pK_a = 2.9$. Es un compuesto con una solubilidad en agua (1.9 g L^{-1}) similar a la de carbetamida y presenta una hidrofobicidad teórica medida en $\log P = 0.83$, también similar. Por lo tanto, y siguiendo el mismo planteamiento que para carbetamida, la estrategia empleada para el estudio de la adsorción de metamitrona en compuestos tipo hidrotalcita ha sido la modificación de la naturaleza del adsorbente de inorgánica a orgánica, en este caso empleando los aniones orgánicos dodecilsulfato y el sebacato (SEB) durante el

proceso de su síntesis (ver *apartado III.1.1.2*). En este sentido, tras haber confirmado positivamente el aumento de la afinidad de las organohidrotalcitas por plaguicidas orgánicos neutros como la carbetamida, con la selección de una nueva organohidrotalcita con SEB intercalado se ha incluido un nuevo parámetro para estudiar diferentes tipos de aniones con diferente longitud de cadena alquílica. Al mismo tiempo, este anión es de origen natural, además de ser considerado como no tóxico (derivado del aceite de ricino), lo cual supone una gran ventaja a la hora de la posible aplicación a una escala mayor de un adsorbente más respetuoso con el medio ambiente, como sería el HTSEB, en comparación a la organohidrotalcita con DDS.

Así pues, los adsorbentes seleccionados para metamitrona han sido HTCO_3 , HTDDS, HTDDS_{50} y HTSEB, para estudiar y comparar la adsorción-desorción de dicho herbicida en agua, incidiendo en algunos de los factores más significativos que influyen en el comportamiento del adsorbente respecto al contaminante.

V.2.3.1 Influencia de la naturaleza grado de saturación en anión orgánico, tiempo de contacto y pH.

Al igual que en los casos anteriores, el protocolo experimental para los estudios de adsorción del plaguicida metamitrona en las muestras de hidrotalcitas modificadas y sin modificar ha consistido en determinar las mejores condiciones en las que la adsorción está favorecida. Para ello se ha realizado un experimento previo de adsorción, a una única concentración y con las condiciones seleccionadas a partir de los datos hallados en la bibliografía, con el objetivo de estudiar la potencial aplicación de los adsorbentes propuestos, según la hipótesis formulada anteriormente.

La relación sólido/disolución empleada ha sido de 25 mg de adsorbente / 30 mL de disolución 1 mM de plaguicida. De acuerdo a los resultados obtenidos (*Tabla V. 17*), la adsorción de metamitrona sobre la hidrotalcita con CO_3^{2-} es muy escasa, lo que se ha atribuido a la escasa afinidad entre el adsorbente y el contaminante orgánico, al igual que lo observado con el herbicida carbetamida. En cambio, al sustituir el anión interlaminar CO_3^{2-} por los aniones orgánicos (DDS y SEB), se observa un cambio en el comportamiento de la hidrotalcita, ya que la adsorción del herbicida se incrementa apreciablemente. Resultados similares han sido obtenidos por diversos autores para sistemas con características parecidas (Esumi y Yamamoto,

1998; Villa et al., 1999; Celis et al., 1999b; Celis et al., 2000a; Cornejo et al., 2008), por lo que se puede concluir que la fase hidrofóbica creada por la intercalación del anión orgánico, junto con un aumento del espaciado interlamilar, favorece la interacción con compuestos orgánicos como los pesticidas aquí estudiados, promovida por la adsorbilización del contaminante orgánico en el adsorbente (Wu et al., 1987; Jaynes y Boyd, 1991; Celis et al., 1996; Klumpp et al., 2003).

Tabla V. 17. Adsorción de metamitrona sobre las muestras H₂CO₃, HTDDS₅₀, HTDDS y HTSEB (25 mg adsorbente/30 mL, 1 mM, 24 h, pH_{inicial}=6.7).

Muestra	ADSORCIÓN (%)	C _s (mmol/kg)	Relación molar metamitrona adsorbida / anión intercalado
H ₂ CO ₃	1.7 ± 0.7	18 ± 6	–
HTDDS ₅₀	6.6 ± 1.0	82 ± 8	0.069 ± 0.004
HTDDS	11.1 ± 0.6	130 ± 7	0.056 ± 0.002
HTSEB	6.0 ± 0.6	74.3 ± 8	0.039 ± 0.003

Cabe señalar que la HTDDS es la muestra de mayor capacidad de adsorción para metamitrona por unidad de masa de adsorbente, para las condiciones seleccionadas en este experimento. Sin embargo, si tenemos en cuenta la cantidad de herbicida adsorbido por cada anión DDS, se observa que el adsorbente más eficaz es el HTDDS₅₀, al igual que ocurría para el caso de Carbetamida. Consecuentemente, al comparar los resultados entre los adsorbentes intercalados con DDS con un grado de saturación diferente (HTDDS y HTDDS₅₀), se puede deducir que al aumentar el grado de saturación en anión orgánico se producen impedimentos estéricos que dificultan la adsorción. Así pues, se vuelve a poner de manifiesto la necesidad de optimizar dicha variable desde el punto de vista de la eficacia del adsorbente, ya que una máxima transformación de la superficie del compuesto de hidrofílica a hidrofóbica no implica necesariamente un rendimiento óptimo en la adsorción del plaguicida sobre la organohidrotalcita. Resultados similares se han encontrado para organofilosilicatos (El-Nahhal et al., 2000).

También es destacable la adsorción de metamitrona en la muestra HTSEB, que al tener un anión con una cadena alquílica más corta (8 carbonos alquílicos del SEB frente a 12 carbonos alquílicos del DDS), presenta una adsorción inferior que la

muestra HTDDS. Así, el tipo de anión intercalado y la longitud de la cadena alquílica influyen directamente en el grado de afinidad del adsorbente con el contaminante.

De cualquier modo, se ha seleccionado la muestra HTDDS para realizar los ensayos dirigidos a determinar la influencia del pH y el tiempo de contacto en la adsorción de metamitrona, debido a que es el adsorbente con mayor afinidad por el herbicida.

Como se ha comentado anteriormente, la metamitrona es una molécula orgánica con una solubilidad en agua algo menor que la carbetamida. Se trata de un pesticida protonable a valores de pH muy bajos ($pK_a=2.9$), lo cual indica que sería conveniente la realización de un estudio de adsorción a diferentes pH. En este caso el rango de pH de estudio está limitado por la estabilidad de la molécula (pH 1-8), ya que a $pH > 8$ el metamitrona tiende a hidrolizarse (Ludvik et al., 1999). Por otro lado, a valores de pH inferiores a 2 la hidrotalcita no es estable, produciéndose una importante disolución parcial de las láminas, por lo que se ha escogido un rango de estudio de pH entre 3 y 8.

En la *Tabla V. 18* se encuentran las cantidades de metamitrona adsorbida en HTDDS a distintos valores de pH inicial. De forma general, se observa un aumento de la adsorción de metamitrona a medida que el pH de la disolución inicial es más básico.

Tabla V. 18. Adsorción de metamitrona en HTDDS a diferentes valores de pH (25 mg/20 ml, 1 mM, 24 h).

pH		Cantidad de plaguicida adsorbido	
Inicial	Final	Adsorción (%)	C_s (mmol/kg)
3	7.5	7	47 ± 1.4
6.7	7.9	11	94 ± 0.9
8	8.9	14	116 ± 1.4

Cuando el pH inicial es próximo al pK_a de la molécula ($pK_a=2.9$), se produce una reducción en la cantidad de herbicida adsorbida cercana al 50% respecto a lo adsorbido a pH 6.7. En este sentido, y extendiendo para metamitrona las conclusiones obtenidas para el caso de carbetamida, probablemente existe una disminución de la interacción adsorbente-adsorbato, cuando el herbicida se encuentra cargado que pueda condicionar la adsorción de este herbicida a valores de pH próximos a su pK_a . Por otro lado, también se debe tener en cuenta que a valores de pH bajos, podría producirse una disolución parcial de las láminas de la hidrotalcita (Sato et al., 1986b), que disminuye la eficacia de la misma como adsorbente. Esta última

hipótesis parece más plausible teniendo en cuenta que el pH final de equilibrio ha sido en todos los casos muy superior al pK_a de metamitrona.

En este mismo sentido, el aumento de adsorción que se produce al aumentar el $pH_{inicial}$ de 6.7 a 8, podría deberse a la hidrólisis parcial de metamitrona en la disolución debido a que el pH final es superior a 8 (Ludvik et al., 1999). Por lo tanto, en este punto ($pH_{inicial}=8$), se podría estar sobrestimando la cantidad de herbicida realmente adsorbida.

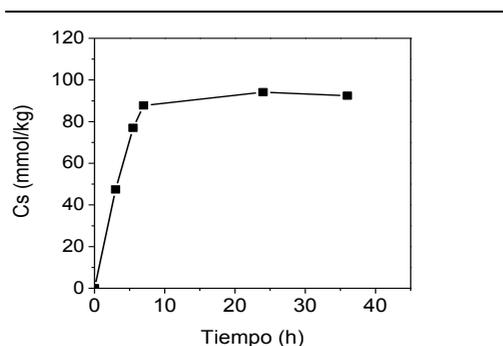


Figura V. 20. Evolución de la adsorción de metamitrona en HTDDS con el tiempo (25 mg/20 ml, 1 mM, pH 6.7).

metamitrona a intervalos de tiempo desde 30 minutos a 36 horas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en este caso la adsorción no es instantánea como sucedía para carbetamida, alcanzándose el equilibrio de adsorción en torno a las 10 h de contacto. Esto refleja que el proceso de adsorción de la metamitrona puede ser cinéticamente más lento que el de la molécula de carbetamida.

V.2.3.2. Isotermas de adsorción

Como se ha comentado anteriormente, es previsible que el proceso de adsorción para la metamitrona sea distinto al de carbetamida, a pesar de tener una solubilidad en agua similar. Por lo tanto, es interesante un estudio más detallado de la naturaleza y estado del equilibrio termodinámico por medio de las isotermas de adsorción, variando la concentración inicial de metamitrona entre 0.05 y 8.4 mM (solubilidad de metamitrona en agua a 25°C: 8.7 mM; Worthing y Hance, (1991) y

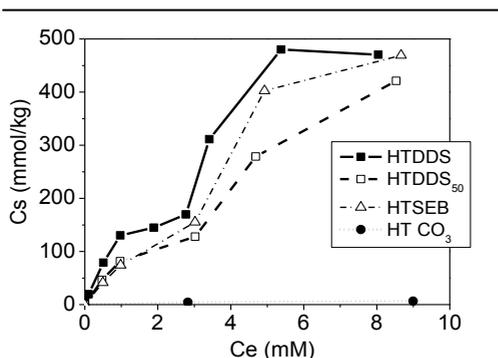


Figura V. 21. Isotermas de adsorción para carbetamida en HTCO₃, HTDDS₅₀, HTDDS y HTSEB (25 mg/30 ml, pH 6.7, 24h)

pH_{inicial}=6.7).

Como se observa en la *Figura V. 21*, la adsorción que se produce en la hidrotalcita inorgánica es muy pequeña en comparación con las muestras de hidrotalcita modificadas orgánicamente. Este hecho confirma la hipótesis inicial, para el rango de concentraciones estudiado, en la que dicha modificación aumenta la afinidad de los compuestos tipo HDL por plaguicidas orgánicos neutros.

La representación de las tres curvas de las organohidrotalcitas concuerda con isotermas de tipo L (Giles et al., 1960), que caracterizan a sistemas donde el soluto presenta un grupo monofuncional y está fuertemente atraído por el adsorbente, principalmente por la interacción con centros específicos, alcanzando el valor de saturación de la isoterma de adsorción (*plateau*). Sin embargo, se puede observar que además existe un *plateau* en dos zonas distintas de la isoterma, al igual que ocurría con el MCPA, lo que puede estar relacionado con, al menos, dos sitios o formas diferentes de adsorción, atendiendo al tipo de interacciones presentes en el sistema estudiado, y que dependen de la concentración de pesticida en la disolución para una cantidad de adsorbente dada. Este tipo de isotermas se clasifican como subtipo L-4 de Giles et al., (1960) y se relacionan con la creación de una nueva superficie de adsorción que podría deberse a diferentes causas, entre las que destacan la existencia de regiones con cristalinidad distinta en el adsorbente, la reorganización de las moléculas adsorbidas para permitir una mayor adsorción en el adsorbente, o la formación de una nueva superficie de adsorción a partir de las moléculas de soluto adsorbidas. De manera adicional, el hecho de que las tres isotermas mencionadas presenten una forma similar puede indicar que el tipo de interacción que tiene lugar,

para todos los adsorbentes seleccionados para este herbicida (HTCO₃, HTDDS₅₀, HTDDS y HTSEB). Al igual que se hizo con carbetamida, se redujo la relación sólido-disolución hasta 25 mg / 30 mL para intentar alcanzar la saturación del adsorbente (*plateau* de la isoterma). El tiempo de contacto y el pH inicial de la disolución se han seleccionado a partir de los resultados obtenidos en las experiencias previas (24 h y

entre el plaguicida y cada uno de los adsorbentes, es independiente de los dos tipos de aniones intercalados en este trabajo (dada su similitud química y estructural) y de la longitud de la cadena alquílica.

Por lo tanto, se aprecia como el comportamiento de la metamitrona es distinto al de la carbetamida. Asimismo, la cantidad de carbetamida adsorbida en el *plateau* de la isoterma en la muestra HTDDS fue próximo a los 900 mmol/kg de adsorbente (*Figura V. 15*), mientras que en el caso de la metamitrona, la cantidad máxima adsorbida no ha llegado a los 500 mmol/kg. Sin embargo, para el caso de la HTDDS₅₀, la capacidad de adsorción máxima alcanzada para ambos herbicidas es muy parecida y próxima a los 400 mmol de herbicida/kg de HTDDS₅₀, si bien se debe tener en cuenta que el *plateau* de ambas isotermas de adsorción no está suficientemente definido para este último adsorbente, por lo que se debe tener precaución a la hora de analizar los resultados.

Otro aspecto a destacar es que la adsorción no es directamente proporcional al grado de saturación en anión orgánico para concentraciones altas de herbicida en disolución, lo que está de acuerdo con las conclusiones que se desprendían en el *apartado V.2.2.1* a partir de una concentración de herbicida 1 mM. Teniendo en cuenta el último punto de las isotermas para los adsorbentes HTDDS y HTDDS₅₀, se obtiene un valor de metamitrona adsorbida por cada molécula de DDS presente en el adsorbente de 0.201 y 0.357, respectivamente. Por lo tanto, y como se ha destacado para el caso de la carbetamida, el grado de saturación en anión orgánico es un parámetro a tener en cuenta a la hora de optimizar el adsorbente para la adsorción de un determinado contaminante. Esto es especialmente importante en el caso de concentraciones elevadas de adsorbato donde los impedimentos estéricos en la adsorción pueden tener una mayor incidencia.

En cuanto a los resultados obtenidos para la HTSEB, la capacidad de adsorción es ligeramente inferior a la encontrada para la muestra HTDDS, confirmando lo observado en el apartado anterior.

En la *Tabla V. 19* se encuentran recogidos los coeficientes de adsorción de Freundlich, obtenidos a partir del ajuste lineal de las isotermas mediante la correlación a escala logarítmica de C_s y C_e . El coeficiente de determinación (R^2) indica un buen ajuste al modelo para todos los casos. Se observa que el valor máximo de K_f corresponde a la HTDDS, si bien no existe una diferencia demasiado grande entre las tres organohidrotalcitas. Por el contrario, la HTCO₃ presenta un coeficiente K_f muy bajo, en relación a los demás adsorbentes, debido a su baja

afinidad por la metamitrona. Por último, el coeficiente N_f es menor de la unidad para todos los casos, lo que es característico de sistemas con isothermas de tipo L.

Tabla V. 19. Constantes de Freundlich (K_f y N_f) para la adsorción de metamitrona.

MUESTRAS	K_f ($\text{mmol}^{1-N_f} \text{L}^{N_f} \text{kg}^{-1}$)	N_f	R^2
HTCO ₃	< 10*	-	-
HTDDS ₅₀	78.2 (69.3-88.2)	0.69 ± 0.91	0.98
HTDDS	107.6 (94.0-123.0)	0.56 ± 0.18	0.97
HTSEB	74.7 (66.0 - 84.6)	0.88 ± 0.09	0.98

* Adsorción muy pequeña o nula

V.2.3.3. Caracterización del sistema HTDDS-Metamitrona

Para confirmar la adsorción del plaguicida en la organohidrotalcita, se ha tratado la muestra HTDDS con una disolución saturada en metamitrona, con unas condiciones análogas al último punto de la isoterma. El sistema resultante se ha analizado mediante difracción de rayos X y espectroscopía de IR.

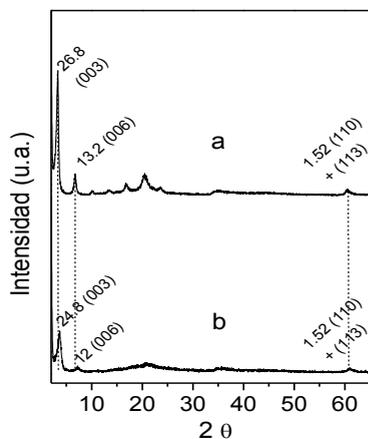


Figura V. 22. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras: a) HTDDS y b) HTDDS-metamitrona

En la *Figura V. 22* se recogen los diagramas de difracción correspondientes al producto de adsorción y al adsorbente original. La *Figura V. 22.a* muestra el DRX de la muestra HTDDS con un espaciado basal $d_{003} = 26.8 \text{ \AA}$, vinculado con la presencia del anión interlamilar DDS^- . El diagrama de la *Figura V. 22.b* se corresponde con el producto de la adsorción análogo al último punto de la isoterma. Al igual que ocurría en el caso de la carbetamida, el espaciado basal es ligeramente menor en la muestra con el pesticida adsorbido

($d_{003} = 24.8 \text{ \AA}$). Esto puede ser debido a la inclinación de las moléculas de DDS en la interlámina (Kopka et al., 1988; Meyn et al., 1990) producida por la interacción del pesticida con las cadenas alquílicas, que además, podría ir acompañada del desplazamiento hacia el exterior de moléculas de agua presentes en la interlámina (Ulibarri et al., 2001).

En la *Figura V. 23* se incluye el espectro de FT-IR de la organohidrotalcita original HTDDS, del pesticida puro y del adsorbente después de la adsorción del pesticida, en los que se han destacado las bandas más significativas para confirmar la presencia de metamitrona.

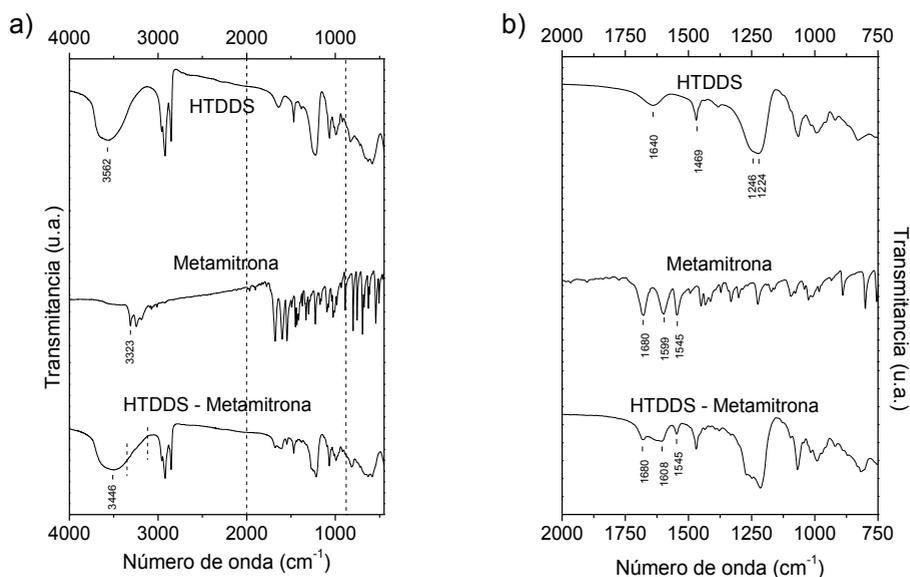


Figura V. 23. Espectro FT-IR de a) organohidrotalcita HTDDS, b) metamitrona pura y c) HTDDS con metamitrona adsorbida.

En el espectro de IR correspondiente a la muestra del herbicida libre se observa un grupo de bandas, que aparecen en torno a 3250 cm^{-1} , asignables a la vibración del grupo funcional NH_2 ($\nu_{\text{N-H}}$), y que se pueden intuir en la misma región del diagrama del producto de adsorción HTDDS-metamitrona. El hombro que aparece a 1680 cm^{-1} es asignable a la vibración del enlace del grupo C=O ($\nu_{\text{C=O}}$). A

1606 cm^{-1} aparece otra banda, parcialmente solapada por la banda correspondiente al agua interlamilar del adsorbente ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$), que se puede asignar a la vibración de flexión del enlace formado en la amina primaria (NH_2) entre el átomo de nitrógeno y el de hidrógeno ($\delta_{\text{N-H}}$). Además, también es destacable la banda que se encuentra a 1545 cm^{-1} , que se puede asignar a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$ del anillo heterocíclico ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) (Bellamy, 1978). A la vista de los resultados, se observa que existe un ligero desplazamiento y modificación en las bandas pertenecientes al grupo funcional NH_2 , por lo que es probable que este grupo esté interviniendo en la interacción entre la organohidrotalcita y la metamitrona. En definitiva, la importancia de destacar las bandas comentadas y que aparecen en la muestra HTDDS-metamitrona, reside en la confirmación de la presencia de la metamitrona adsorbida sobre la HTDDS, ya que corresponden a los grupos funcionales presentes en el herbicida en estado puro y no pertenecen al adsorbente.

La *Tabla V. 20* muestra el resumen de las bandas (cm^{-1}) destacadas anteriormente que aparecen en los espectros de FT-IR, para cada una de las muestras y asignadas a su correspondiente grupo funcional.

Tabla V. 20. Resumen de los datos IR del adsorbente, de la metamitrona y del complejo entre 4000 - 450 cm^{-1} (número de onda en cm^{-1}).

ASIGNACIÓN	HTDDS	Metamitrona	HTDDS-Metamitrona
OH (ν)	~ 3500	–	~ 3500
C–H (ν)	2958, 2919, 2851	–	2958, 2919, 2861
H ₂ O (δ)	1640	–	–
C–H (δ)	1469	–	–
S=O antisimétrica	1224	–	–
C=O (ν)	–	1680	1680
N-H (ν)	–	3323	Muy débil
N-H (δ)	–	1599	1608
C=N (anillo heterocíclico)	–	1545	1545

V.2.3.4. Estudio de la desorción del plaguicida

Sobre la base de los resultados obtenidos para la carbetamida, en que el método de diluciones sucesivas con agua ha mostrado menos eficacia que el método descrito para la desorción con mezclas etanol/agua, para estudiar la desorción de

metamitrona se ha utilizado únicamente este último método, comparando además la eficacia de ambos disolventes (etanol y agua).

Previamente, se ha adsorbido el herbicida con unas condiciones análogas a las empleadas para las isotermas de adsorción a la concentración inicial de 1 mM.

Los resultados de la experiencia se recogen dentro de la *Tabla V. 21*, para 50 mg de complejo HTDDS-metamitrona, en 5mL de disolvente durante 2 horas. A partir de los mismos se puede deducir que el empleo del disolvente orgánico no aumenta apreciablemente la desorción del plaguicida, alcanzando como máximo un 30% del total adsorbido, para las condiciones ensayadas. Comparando estos resultados con los obtenidos con la carbetamida, donde se conseguía la desorción total del herbicida al utilizar etanol como disolvente, puede sugerirse que metamitrona podría presentar interacciones de tipo polar, por ejemplo puentes de hidrógeno con implicación del grupo amino, además de las interacciones hidrofóbicas sobre las cadenas alquílicas del DDS, que reforzarían su adsorción y explicarían su reducida desorción.

Tabla V. 21. Efecto de la concentración de etanol en la desorción de metamitrona previamente adsorbida en HTDDS.

Etanol (%)	Desorción (%)
0	26
50	21
100	33

Condiciones:

Adsorción: 25 mg / 30 mL, 1mM, pH 6.7, 24h

Desorción: 50 mg / 5 mL disolvente, 2h

pesticida y adsorbente. Sin embargo, utilizando el etanol como disolvente se puede apreciar, de manera más clara, que la carbetamida está más débilmente unida a la organohidrotalcita que la metamitrona, de acuerdo con la desorción del 100% frente al 33%, respectivamente. Así pues, los resultados de desorción concuerdan con las discusiones extraídas de las experiencias anteriores, donde se observa que el tipo de adsorción es diferente en el caso de la metamitrona que en el caso de la carbetamida.

En cualquier caso, la desorción del pesticida mediante este método puede usarse para comparar el grado de interacción de la organohidrotalcita con los dos pesticidas. Cuando se utiliza agua como disolvente, los resultados de desorción no son del todo concluyentes a la hora de establecer comparaciones sobre el grado de interacción entre

V.2.3.5. Reciclabilidad del adsorbente.

A pesar de que no se logra la desorción total del herbicida del producto de adsorción HTDDS-metamitrona con ninguno de los dos disolventes, se ha estudiado la potencial reciclabilidad del adsorbente, teniendo en cuenta que los datos obtenidos en las isotermas de adsorción no muestran que se ha alcanzado su saturación a la concentración inicial de 1 mM.

La experiencia se ha llevado a cabo siguiendo la metodología descrita en el apartado IV.3.5 de este trabajo. En la *Tabla V. 22* se encuentran los resultados recogidos de cada uno de los ciclos compuestos por una etapa de adsorción del herbicida y, seguidamente, la etapa de desorción a partir del producto adsorbido. Como se ha comentado en el apartado anterior, la metamitrona es parcialmente desorbida a partir del producto de adsorción, por lo que en cada ciclo siempre quedará una parte del herbicida remanente adsorbida que será suma de los anteriores ciclos. Por ello se han representado los valores de C_s y de porcentaje desorbido del herbicida referido a cada etapa y al acumulado.

Tabla V. 22. Reciclabilidad de HTDDS para la adsorción de metamitrona

Ciclo	Adsorción (%)	C_s^1 (mmol/kg)	C_s^2 (mmol/kg)	Desorción ¹ (%)	Desorción ² (%)
1	9.4	116 ± 2.1	116 ± 2.1	33	33
2	8.3	92.5 ± 3.0	169 ± 4.3	50	27
3	5.9	75.9 ± 2.9	199 ± 4.7	49	19
4	7.5	83 ± 2.1	245 ± 3.9	56	18
5	5.8	73.5 ± 3.0	277 ± 6.3	-	-

¹ Relativo a cada etapa.

² Relativo al total.

Condiciones: Adsorción: 25 mg / 30 mL, 1mM, pH 6.6, 24h; Desorción: 50 mg / 5 mL etanol absoluto, 2h.

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la metamitrona no es desorbida de manera total en cada ciclo, y que a medida que se va acumulando herbicida con el paso de los ciclos, la desorción relativa a cada etapa se incrementa. Esto puede ser debido a que al aumentar la cantidad de pesticida adsorbido, los sitios sobrantes en el adsorbente donde la metamitrona puede quedar retenida, tienen un

carácter menos energético (Celis et al., 1999b) y, por tanto, la desorción podría resultar favorecida.

Sin embargo, en los datos relativos a la cantidad de pesticida adsorbido relativa a cada una de las etapas (C_s^1), en general el adsorbente tiende a perder eficacia, como queda reflejado en la *Figura V. 24*.

Al igual que en el caso de la carbetamida, se ha realizado el ajuste lineal de los datos con el fin de modelar la relación entre la cantidad de herbicida adsorbida y

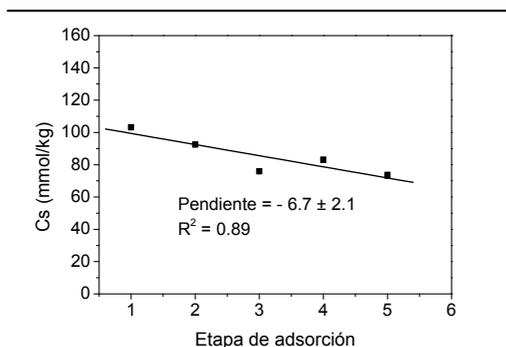


Figura V. 24. *Evolución de la adsorción de metamitrona sobre HTDDS en función de la etapa de adsorción-desorción*

la etapa de adsorción. A pesar de que la resistencia a la desorción de metamitrona haría suponer una mayor pérdida de eficacia por ciclo, sólo se encuentra en torno al 6.5% de reducción de pesticida adsorbido por etapa de adsorción (carbetamida: reducción de la adsorción en torno al 10%/etapa). Mediante extrapolación de los datos correlacionados, se estima que en el 8º ciclo el adsorbente perderá el 50% de su eficacia como adsorbente.

V.2.4. Terbutilazina

La terbutilazina (N^2 -tert-butil-6-cloro- N^4 -etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) es un herbicida empleado en el control selectivo de malas hierbas, principalmente en cultivos de olivar, cítricos, maíz, etc. Es el compuesto más hidrofóbico ($\log P=2.98$) y el menos soluble en agua (8.5 mg L^{-1}) de los herbicidas empleados en esta Tesis doctoral (Worthing y Hance, 1991). Tiene un carácter básico débil ($pK_a=2.0$).

De forma análoga a los dos casos anteriores de plaguicidas de naturaleza orgánica y carácter hidrofóbico, se ha examinado la posibilidad de utilizar organohidrotalcitas como adsorbentes de terbutilazina. Para ello se han utilizado las muestras de hidrotalcitas de Mg/Al intercaladas con los aniones dodecilsulfato y sebacato, como estrategia para incrementar la afinidad del mineral por el herbicida

terbutilazina. Así pues, las muestras seleccionadas para terbutilazina han sido HTCO_3 , HTDDS, HTDDS₅₀ y HTSEB.

En este caso, se debe de tener cautela a la hora de establecer comparaciones entre este herbicida y los anteriormente estudiados, dado que las condiciones seleccionadas son diferentes, especialmente en el rango de concentraciones utilizadas (*Tabla IV.3*), debido a la limitación impuesta por su baja solubilidad en agua a la temperatura del ensayo. De cualquier modo, estas bajas concentraciones utilizadas para terbutilazina serían más próximas a las que podrían aparecer en aguas contaminadas por este tipo de compuestos, lo cual hace a los resultados extrapolables en mayor medida a una situación más real.

V.2.4.1. Influencia de la naturaleza y grado de saturación en anión orgánico, tiempo de contacto y pH.

Siguiendo la misma línea experimental para el plaguicida terbutilazina que para el resto de herbicidas, se ha realizado un ensayo preliminar a concentración única de terbutilazina en agua destilada, para confirmar que la modificación de la naturaleza de la interlamina de la hidrotalcita de inorgánica a orgánica aumenta la afinidad del adsorbente por la terbutilazina. Para ello, se añadieron 20 mg de adsorbente a 8 mL de una disolución 4.4 μM de terbutilazina (1 ppm), a pH 7.7 durante 24 h.

La *Tabla V. 23* muestra que los resultados obtenidos para la adsorción de terbutilazina sobre HDLs sigue una pauta común a los herbicidas carbetamida y metamitrona, anteriormente estudiados. La hidrotalcita inorgánica HTCO_3 no muestra una adsorción importante de terbutilazina en comparación con las muestras modificadas orgánicamente HTDDS, HTDDS₅₀ y HTSEB, donde la cantidad de herbicida adsorbido se incrementa hasta alcanzar, en el mejor de los casos, el 80% de adsorción de la terbutilazina inicialmente presente. Por lo tanto, y como ya se destacó para carbetamida y metamitrona, la modificación orgánica de los HDLs incrementa la afinidad de estos adsorbentes por terbutilazina. Además, el alto porcentaje de adsorción obtenido sería comparable a los resultados obtenidos en la isoterma de adsorción de MCPA sobre la hidrotalcita calcinada (HT500) en unas condiciones similares (concentración inicial 50 μM), siempre teniendo en cuenta que la relación sólido/disolución en este último caso fue menor que la utilizada para terbutilazina. En

cualquier caso, se corrobora la alta eficacia conseguida por este tipo de compuestos al ser utilizados como adsorbentes de compuestos orgánicos neutros de alta hidrofobicidad, asumiendo las condiciones empleadas.

Tabla V. 23. Adsorción de terbutilazina sobre las muestras HTCO₃, HTDDS₅₀, HTDDS y HTSEB (20 mg adsorbente/8 mL, 4.4 μM, 24 h, pHinicial=7.7).

Muestra	ADSORCIÓN (%)	C _s (μmol/g)	Relación molar terbutilazina adsorbida / anión intercalado (x10 ⁻⁴)
HTCO ₃	4.4 ± 3.5	0.012 ± 0.022	–
HTDDS ₅₀	64.2 ± 0.3	0.817 ± 0.003	6.92 ± 0.03
HTDDS	80.8 ± 1.7	1.331 ± 0.010	5.68 ± 0.12
HTSEB	42.4 ± 1.5	0.604 ± 0.009	3.18 ± 0.04

El hecho de que la adsorción de terbutilazina a las organohidrotalcitas sea tan elevada en comparación a los anteriores plaguicidas neutros, se debe principalmente a que las concentraciones utilizadas en esta experiencia son más bajas, además de a la alta hidrofobicidad del herbicida. De cualquier modo, también se observa que la adsorción de terbutilazina depende del tipo de anión intercalado. Normalizando las cantidades adsorbidas al contenido en anión orgánico se observa que la terbutilazina adsorbida por molécula de SEB es inferior a la adsorbida por molécula de DDS. Esto confirma que la mayor longitud de la cadena alquílica del anión DDS origina un incremento en la afinidad por el herbicida dada la mayor hidrofobicidad que se prevé en este adsorbente (Esumi y Yamamoto, 1998; Villa et al., 1999; Celis et al., 1999b; Celis et al., 2000a; Cornejo et al., 2008). Este resultado, junto a la elevada adsorción del herbicida, está de acuerdo a lo apuntado por Wu et al., (1987), ya que terbutilazina presenta una hidrofobicidad mayor (log P = 2.98) que carbetamida y metamitrona (log P= 1.52 y 0.83 respectivamente), lo que favorece la adsolubilización del herbicida sobre los sitios hidrofóbicos del adsorbente.

Otro aspecto a destacar es la importancia de optimizar el grado de saturación en anión orgánico desde el punto de vista de la mejora de la eficacia del adsorbente. Este hecho se pone de manifiesto teniendo en cuenta la relación molar de terbutilazina adsorbida por mol de anión DD S. En este sentido se aprecia que, a pesar de que la HTDDS es el adsorbente con mayor capacidad de adsorción, el

adsorbente de mayor eficacia es la HTDDS₅₀, ya que presenta una mayor cantidad de moles de terbutilazina adsorbida por mol de DDS. Estos resultados son similares a los que se han obtenido para los herbicidas carbetamida y metamitrona.

A continuación, se ha procedido al análisis de la influencia del pH y el tiempo de contacto para la adsorción de terbutilazina en las organohidrotalcitas HTDDS y HTSEB.

El estudio de la influencia del pH en la adsorción de terbutilazina se ha estudiado en el rango de pH de 3 a 11. Para ello se ha puesto en contacto 20 mg de compuesto y 8 mL de una disolución 4.4 μ M (1 ppm) del herbicida en agua destilada al pH seleccionado, equilibrando durante 24 h.

La *Tabla V. 24* contiene los parámetros de adsorción que se desprenden de la experiencia. El primer aspecto significativo que se puede apreciar es que la adsorción de terbutilazina sobre ambas organohidrotalcitas no está regida de forma apreciable por la variación del pH inicial de la disolución. Extrapolando a la terbutilazina las conclusiones obtenidas en los casos de la carbetamida y la metamitrona, el hecho de que la adsorción no dependa del pH puede estar relacionado, probablemente, con que el pK_a del herbicida (pK_a = 2.0) queda fuera del rango de pH sondeado. Por lo tanto, el herbicida conserva la neutralidad y, consecuentemente, la afinidad por el adsorbente no varía.

Tabla V. 24. Adsorción de terbutilazina en HTDDS y HTSEB a diferentes valores de pH_{Inicial}. (20 mg / 8 mL, 4.4 μ M, 24 h).

MUESTRA	pH		Cantidad de plaguicida adsorbido	
	Inicial	Final	Adsorción (%)	C _s (μ mol/g)
HTDDS	3	7.5	79.9	1.283 \pm 0.001
	7.7	9.3	80.9	1.338 \pm 0.028
	11	8.2	84.7	1.358 \pm 0.009
HTSEB	3	7.5	39.5	0.634 \pm 0.001
	7.7	8.3	36.7	0.605 \pm 0.009
	11	7.5	30.9	0.500 \pm 0.008

De nuevo se observa la alta afinidad de ambas organohidrotalcitas por el herbicida terbutilazina, y en particular de la HTDDS, llegando a superar el 80% de adsorción de la cantidad inicial de terbutilazina en disolución.

La *Figura V. 25* muestra los resultados de los experimentos por duplicado del estudio de la cinética del proceso de adsorción de terbutilazina en HTDDS y HTSEB con períodos de equilibrio en el rango comprendido entre unos pocos minutos hasta algo más de 30 horas.

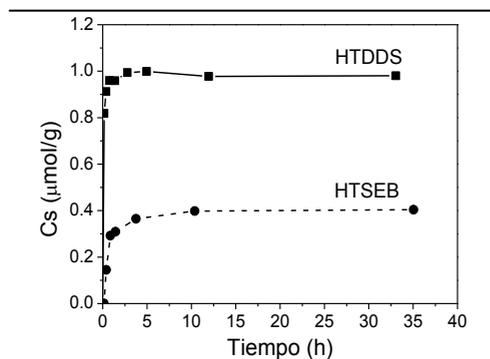


Figura V. 25. Evolución de la adsorción de terbutilazina en HTDDS y HTSEB con el tiempo (20 mg/8 ml, 4.4 μM, pH 7.7)

Ambos experimentos se caracterizan por una adsorción rápida, distinguiéndose una primera fase de adsorción más rápida, seguida de un periodo donde el incremento de la concentración de terbutilazina adsorbida es menor y que converge a un valor constante para tiempos de contacto superiores a 5-10 horas. En este caso también se puede observar que existe una mayor afinidad de la terbutilazina por HTDDS en comparación con HTSEB.

V.2.4.2. Isotermas de adsorción.

En la *Figura V. 26* están representadas las isotermas de adsorción de terbutilazina obtenidas para los adsorbentes H₂CO₃, HTDDS y HTSEB, después de hacer interaccionar 8 mL de disolución a distintas concentraciones de herbicida (0.44 – 26.1 μM) con 20 mg de cada organohidrotalcita durante un periodo de 24 horas pH 7.7.

Al igual que en los casos anteriores, las isotermas fueron ajustadas a la ecuación de Freundlich, obteniéndose los coeficientes K_f y N_f y presentando en ambos casos un coeficiente de determinación favorable (Tabla V. 25). Atendiendo a los resultados obtenidos, tanto gráficamente como por el coeficiente de Freundlich N_f , las isotermas obtenidas son clasificables como tipo C ($N_f \approx 1$) o de reparto constante, respecto a la clasificación dada por Giles et al., (1960). Este tipo de isotermas sugieren una mínima competencia entre el adsorbato y las moléculas del disolvente por los sitios de adsorción sobre HTDDS y HTSEB. Este hecho está de acuerdo con la partición de las moléculas de herbicida mediante interacciones de tipo

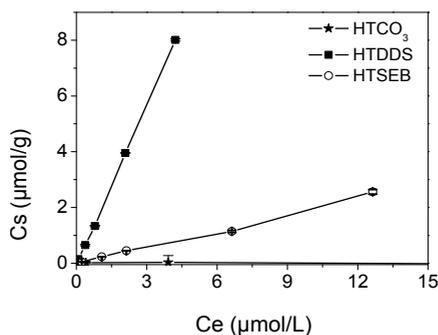


Figura V. 26. Isotermas de adsorción para terbutilazina en HTCO₃, HTSEB y HTDDS (20 mg/8 mL, pH 7.7, 24h)

hidrofóbico con la fase orgánica de los adsorbentes, fenómeno también conocido como adsolubilización (Wu et al., 1987; Celis et al., 1996; Klumpp et al., 2003)

Al comparar las isotermas de adsorción de la hidrotalcita inorgánica (HTCO₃) y las organohidrotalcitas, se confirma que la transformación de la interlámina de la hidrotalcita de inorgánica a orgánica incrementa su afinidad por compuestos neutros con

una hidrofobicidad relativamente alta como la de terbutilazina. También es destacable que las isotermas no logran alcanzar el “plateau” de adsorción debido fundamentalmente a la baja solubilidad del herbicida. A pesar de ello, los valores de K_f confirman la alta afinidad de ambos adsorbentes por el herbicida. Para el caso de la HTSEB, esto se traduce en un 35% de adsorción respecto a la concentración inicial de terbutilazina, mientras que para el caso de la HTDDS, este porcentaje es incluso más elevado, superando el 80% de la concentración inicial de herbicida.

Teniendo en cuenta estos resultados, donde existe una mayor adsorción en el adsorbente con un mayor componente orgánico (HTDDS) y, dado que terbutilazina presenta un carácter más hidrofóbico que carbetamida y metamitrona (Tabla III.4), se podría apuntar una posible relación entre el incremento de afinidad de los adsorbentes utilizados con la hidrofobicidad de los contaminantes neutros (expresado por el log P), lo cual apoyaría la principal hipótesis planteada en esta Tesis doctoral.

Tabla V. 25. Constantes de Freundlich (K_f y N_f) para la adsorción de terbutilazina en HTDDS y HTSEB.

MUESTRAS	K_f ($\mu\text{mol}^{1-N_f} \text{L}^{N_f} \text{g}^{-1}$)	N_f	R^2
HTDDS	1.79 (1.75-1.82)	1.03 ± 0.01	1
HTSEB	0.21 (0.20-0.22)	0.96 ± 0.03	1

V.2.4.3. Caracterización de los productos de adsorción

Siguiendo el procedimiento desarrollado con los herbicidas anteriores para la caracterización de los productos de adsorción, con objeto de confirmar la presencia del herbicida adsorbido, se han obtenido en primer lugar los difractogramas de rayos X de los productos de adsorción de terbutilazina correspondientes al último punto de la isoterma de adsorción para cada muestra.

No se ha apreciado ninguna variación significativa en los DRX de los complejos que pudiera indicar la intercalación de la terbutilazina en el espacio interlaminar. Es por ello por lo que no se ha estimado necesario el incluir dicha figura en esta memoria.

Una posible explicación por la que no se observa variación en el espaciado basal d_{003} de esta muestra, incluso en el adsorbente con un porcentaje de adsorción mayor (HTDDS), estaría relacionada con la baja solubilidad del herbicida en disolución acuosa. La cantidad total de terbutilazina adsorbida, en el mejor de los casos observados, es de aproximadamente 1.8 mg de terbutilazina por gramo de HTDDS. Con dicha proporción adsorbato-adsorbente es difícil observar nuevas fases o cambios en el espaciado basal mediante DRX, dada la baja proporción de herbicida adsorbido. Por este mismo motivo, al realizarse el estudio por FT-IR para confirmar la presencia de terbutilazina adsorbida en las dos muestras correspondientes al último punto de la isoterma, tampoco se ha logrado distinguir diferencias entre los espectros del adsorbente original y los complejos obtenidos por adsorción.

Una alternativa para poder confirmar la presencia del herbicida adsorbido e interpretar aquellos grupos funcionales implicados directamente en la interacción adsorbente-adsorbato (si la interacción es suficientemente fuerte), consiste en sintetizar un complejo con los adsorbentes (HTDDS y HTSEB) mediante mezcla física plaguicida-adsorbente con una cantidad suficientemente alta de herbicida y favoreciendo la interacción mediante la adición de un disolvente orgánico que después se deja evaporar (Celis et al., 2002a). En esta tesis se ha preparado un complejo al 3% utilizando acetona como disolvente.

En primer lugar, se han estudiado dichos complejos mediante difracción de rayos X, sin obtener cambio en el espaciado basal suficientemente apreciable en el difractograma respecto al del adsorbente original, al igual que ocurría con el producto de adsorción. Por ello, no se han mostrado en este trabajo. Como se ha mencionado anteriormente, este resultado indica ausencia de penetración interlaminar o que ésta

ocurre en la fase orgánica de las organohidrotalcitas sin alterar la distancia entre láminas.

La Figura V. 27. 1 y 2 muestra los espectros FT-IR de manera general entre los rangos 450 y 4000 cm^{-1} , y de forma más detallada a entre 1000 y 2000 cm^{-1} respectivamente para los complejos HTDDS-terbutilazina y HTSEB-terbutilazina preparados de esta forma.

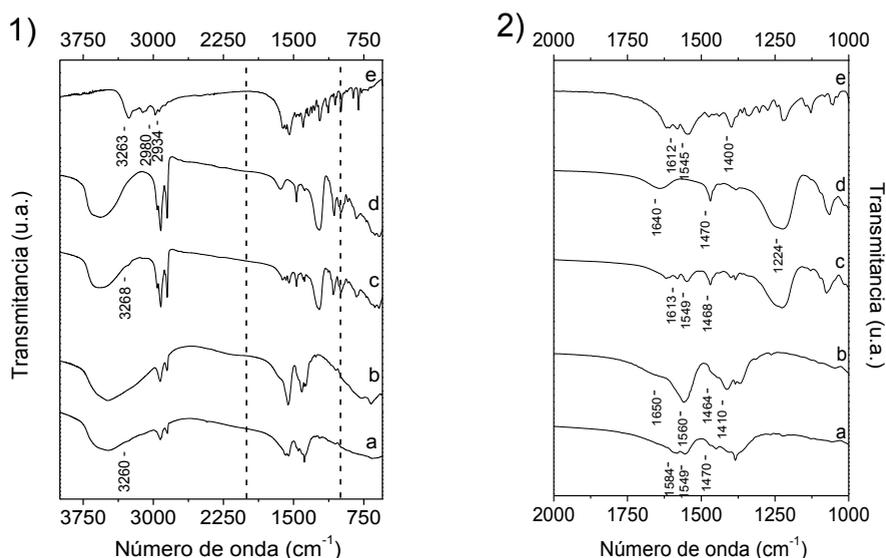


Figura V. 27. Espectro FT-IR 1) general y 2) en detalle de a) HTSEB-terbutilazina, b) HTSEB, c) HTDDS-terbutilazina, d) HTDDS y e) terbutilazina.

El espectro FT-IR del complejo HTDDS-terbutilazina (Figura V. 27.c) muestra algunas de las bandas correspondientes a la terbutilazina (Figura V. 27.e), aunque no se puede apreciar un desplazamiento evidente en ninguna de ellas, lo que denota que las bandas correspondientes a los grupos funcionales observados no presentan una interacción fuerte entre adsorbente y adsorbato. Cerca de la región a 3250 cm^{-1} , se puede intuir una leve banda muy solapada por la amplia banda de vibración de los hidroxilos laminares, que corresponde con el modo de vibración de tensión de los grupos amino del herbicida. Al mismo grupo pertenece la banda que aparece a 1613 cm^{-1} , en su modo vibracional de flexión ($\delta_{\text{N-H}}$). Otra banda

pertenciente a la terbutilazina aparece a 1549 cm^{-1} y se puede asignar a la respiración del anillo aromático del herbicida. Otra característica importante es la disminución de la banda correspondiente a la vibración del grupo hidroxilo del agua de hidratación, que en el adsorbente original aparece a 1640 cm^{-1} ($\delta_{\text{H-O-H}}$). Esto sugiere que la interacción del herbicida con la organohidrotalcita podría haber desplazado parte del agua de hidratación, debido a un incremento de la hidrofobicidad interlaminar.

El espectro del producto de adsorción HTSEB-terbutilazina (*Figura V. 27.a*) presenta también bandas correspondientes a la terbutilazina. Sin embargo, el adsorbente HTSEB presenta bandas amplias que coinciden en muchos de los casos con las de la terbutilazina, solapándose, y que dificultan la interpretación del espectro de FT-IR. Se podrían destacar la banda que aparece a 1584 cm^{-1} que correspondería al grupo amino ($\delta_{\text{N-H}}$), aunque también contribuye el modo de vibración antisimétrico del grupo carboxílico del anión interlaminar (ν_{COO^-}). Al igual que en el caso anterior, también se puede intuir la banda correspondiente al modo de tensión del mismo grupo ($\nu_{\text{N-H}}$) a 3260 cm^{-1} , que está solapada por la vibración de tensión de los grupos hidroxilo ($\nu_{\text{O-H}}$).

Tabla V. 26. Resumen de los datos IR del adsorbente, de la terbutilazina y de los complejos entre $4000 - 450\text{ cm}^{-1}$ (número de onda en cm^{-1}).

ASIGNACIÓN	Terbutilazina	HTDDS	HTSEB	HTDDS-Terbutilazina	HTSEB-Terbutilazina
OH (ν)	–	~3500	~3500	~3500	~3500
C–H (ν)	2980, 2934	2958, 2919, 2851	2930, 2854	2957, 2922, 2851	2930, 2854
H ₂ O (δ)	–	1640	1650	Muy débil	~1650
C–H (δ)	Muy débil	1470	1464	1478	1470
S=O antisimétrica	–	1224	–	1224	–
COOH antisimétrico	–	–	1560	–	1549
COOH simétrico	–	–	1410	–	~1411
N-H (ν)	3263	–	–	Débil	Débil
N-H (δ)	1612	–	–	1613	1584
Respiración anillo	~1545	–	–	1549	Solapada

En general, no se observan desplazamientos en la posición de las bandas del herbicida adsorbido en ninguno de los complejos, en comparación con su posición

cuando se encuentra libre, lo que sugiere interacciones de carácter débil como las que se producen en los enlaces de tipo hidrofóbico.

V.2.4.4. Estudio de la desorción del plaguicida.

Se han obtenido las isotermas de desorción (Figura V. 28) del herbicida mediante el método de diluciones sucesivas descrito en el apartado IV.2.3.3, partiendo del último punto de la isoterma donde se obtiene el valor máximo de terbutilazina adsorbida por gramo de adsorbente (Tabla V. 27). Si se atiende a los valores de K_d , para ambos casos, se puede predecir la existencia de cierto grado de histéresis, ya que este coeficiente aumenta a medida que se incrementa el número de diluciones. Además, no se puede apreciar una tendencia clara en el porcentaje de herbicida desorbido a medida que aumenta el número de diluciones. Consecuentemente, se hace difícil comparar y cuantificar el grado de histéresis de esta forma, para los dos adsorbentes.

Tabla V. 27. Desorción de Terbutilazina mediante diluciones sucesivas en agua destilada (24h).

MUESTRA	Número de diluciones	Desorción (%)*	K_d (L/g)	C_s ($\mu\text{mol/g}$)
HTDDS	-	-	1.891 ± 0.023	8.007 ± 0.043
	1	7.7	2.065 ± 0.029	7.417 ± 0.025
	2	7.9	2.095 ± 0.031	6.831 ± 0.037
	3	7.3	2.201 ± 0.022	6.333 ± 0.065
HTSEB	-	-	0.203 ± 0.023	2.562 ± 0.085
	1	23.8	0.249 ± 0.015	1.952 ± 0.265
	2	39.7	0.201 ± 0.031	1.177 ± 0.025
	3	30.1	0.215 ± 0.011	0.822 ± 0.055
	4	30.7	0.225 ± 0.021	0.570 ± 0.050
	5	16.6	0.315 ± 0.036	0.475 ± 0.025
	6	25.6	0.334 ± 0.010	0.354 ± 0.035

* Desorción relativa a la muestra anterior

No obstante, un índice útil para describir la reversibilidad del proceso de adsorción-desorción es el coeficiente de histéresis, $H = N_{f\text{-des}} / N_{f\text{-ads}}$ (Barriuso et al.,

1994), como se ha hecho para el caso de la carbetamida. Cuando el valor del coeficiente H es cercano a la unidad, indica una alta reversibilidad del proceso de adsorción. Sería el caso del adsorbente HTSEB, el cual presenta una alta reversibilidad del proceso de adsorción ($H=0.9$). Sin embargo, HTDDS presenta una mayor irreversibilidad de la adsorción ($H=0.6$), lo cual está de acuerdo con que este adsorbente presenta una mayor afinidad por el herbicida, es decir sugiere interacciones más fuertes.

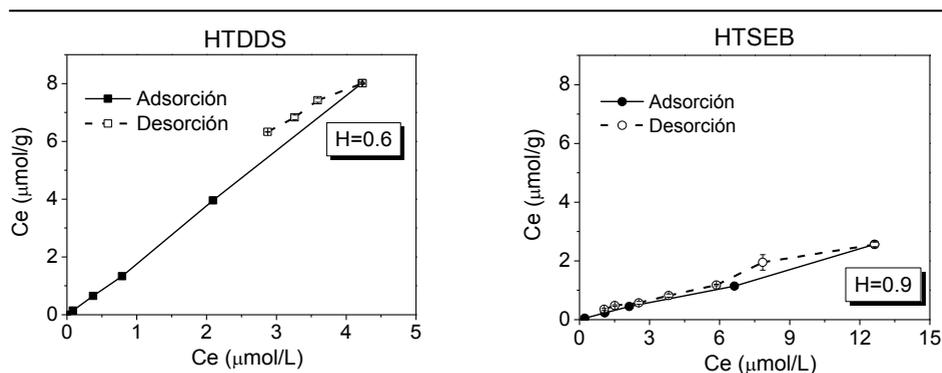


Figura V. 28. Isothermas de adsorción-desorción para terbutilazina en HTDDS y HTSEB

V.2.5. Consideraciones finales sobre los resultados de adsorción de plaguicidas.

Los resultados presentados a lo largo del presente capítulo ponen de manifiesto la versatilidad de los compuestos tipo hidrotalcita para adsorber plaguicidas de diversa naturaleza. Una primera diferenciación de las propiedades adsorbentes de los materiales ensayados podría hacerse en función del carácter aniónico o neutro del plaguicida a adsorber.

El herbicida ácido MCPA es adsorbido por un mecanismo de cambio iónico en hidrotalcitas de Mg/Al (3/1) con cloruro como anión interlamilar y también es adsorbido por el producto de calcinación de éstas durante la reconstrucción de la estructura laminar en medio acuoso, siendo la adsorción observada por

reconstrucción muy superior a la observada por intercambio con el anión Cl^- . En ambos casos, la adsorción de MCPA es un proceso rápido y está favorecida a valores de pH próximos a la neutralidad, ya que a valores de pH elevados aumenta la competencia con los aniones OH^- y CO_3^{2-} por los sitios de adsorción y a niveles de pH ácidos se produce la disolución de las láminas de hidrotalcita, disminuyendo la eficacia de ésta como adsorbente. Por otro lado, la variación del catión laminar (Al vs Fe) y el tratamiento de secado de la síntesis del adsorbente sólo afecta ligeramente su adsorción. Las isotermas de adsorción de MCPA pusieron de manifiesto la capacidad de las hidrotalcitas para retener grandes cantidades de herbicida, de forma que la existencia de diferentes “*plateau*” sugirieron la creación de nuevos sitios accesibles para la adsorción a concentraciones elevadas de adsorbato. La caracterización de los productos de adsorción HT-MCPA por DRX y FT-IR, demostraron la presencia del herbicida bien en la superficie externa de los HDLs bien en posición horizontal en los espacios interlaminares. Por último, la alta desorción del herbicida adsorbido al ser tratado con disoluciones concentradas de anión CO_3^{2-} corroboraron un mecanismo de adsorción a través de cambio aniónico, y por lo tanto, con el herbicida fácilmente desplazable por aniones con una elevada afinidad por los sitios de cambio del adsorbente.

En cuanto a los herbicidas neutros carbetamida, metamitrona y terbutilazina, los estudios realizados confirmaron que la modificación de la hidrotalcita a través de la incorporación de aniones orgánicos en la interlámina es una estrategia eficaz para aumentar la afinidad del material por dicho tipo de herbicidas. Este procedimiento es más adecuado para herbicidas con un marcado carácter hidrófobo, como la terbutilazina, que para herbicidas más polares como carbetamida o metamitrona, al aumentar en el primer caso la tendencia del compuesto a interactuar con la fase orgánica interlaminares formada en la organohidrotalcita. De forma similar a lo observado para el herbicida MCPA, la adsorción de carbetamida, metamitrona y terbutilazina a las organohidrotalcitas es un proceso rápido y favorecido a niveles de pH en los que predomine la forma neutra de los herbicidas y se favorezca la estabilidad de las láminas de hidrotalcita. La naturaleza y cantidad de anión orgánico en la organohidrotalcita son dos factores a tener en cuenta a la hora de optimizar la eficacia del material como adsorbente. En general, al aumentar el contenido en anión orgánico se produce un incremento en la afinidad de la organohidrotalcita por los herbicidas, pero este incremento no es proporcional a la cantidad de anión orgánico incorporado, probablemente debido a impedimentos estéricos a la adsorción cuando la cantidad de anión orgánico interlaminares es elevada. Por otra parte, la naturaleza del

anión orgánico interlaminar también influye en las propiedades adsorbentes de la organohidrotalcita resultante, adquiriendo especial relevancia el número de átomos de carbono de la cadena del anión en cuanto determina la hidrofobicidad del material y la amplitud del espacio interlaminar. La utilidad de aniones orgánicos de origen natural, como el sebacato, para la preparación de organohidrotalcitas con una elevada afinidad por herbicidas neutros es un hecho remarcable en cuanto hace al adsorbente más respetuoso con el medio ambiente a la hora de utilizarlo con fines prácticos en compartimentos ambientales terrestres y acuáticos. La elevada reversibilidad del proceso de adsorción de los herbicidas a las organohidrotalcitas observada en muchos de los sistemas tiene aplicación tanto en la reciclabilidad de los adsorbentes como en el contexto de su posible uso como soportes para el desarrollo de formulaciones de liberación lenta de los herbicidas, aspecto tratado en el siguiente capítulo de esta memoria.

V.3. COMPORTAMIENTO DE LAS HIDROTALCITAS COMO SOPORTES PARA FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE PLAGUICIDAS.

Distintos autores coinciden en afirmar que la rápida lixiviación de plaguicidas móviles puede minimizarse mediante la aplicación del compuesto adsorbido a una matriz o transportador, lo que limita la cantidad de plaguicida disponible para pérdidas no deseadas (Cox et al., 2000). En este sentido, existen numerosos materiales naturales y sintéticos propuestos como soportes para la liberación controlada de plaguicidas en los que el plaguicida es liberado gradualmente a lo largo del tiempo, enfocado a la reducción de los procesos que conllevan a la pérdida rápida del plaguicida por volatilización, escorrentía, lixiviación, etc. Aquellos materiales que son de origen natural presentan un especial interés, dado su bajo impacto ambiental una vez incorporados al medio natural. Desde este punto de vista, existen diversas publicaciones en las que se emplean minerales de la arcilla como soportes de plaguicidas con resultados muy positivos (Margulies et al., 1994; Gerstl et al., 1998; Johnson y Pepperman, 1998; Celis et al., 2002b). Incluso existe la posibilidad de la modificación selectiva de la superficie del mineral, incorporando cationes en la interlámina, con el fin de incrementar la afinidad por los herbicidas y controlar la velocidad de desorción una vez han sido añadidos al suelo (El-Nahhal et al., 1998; Celis et al., 2000a; Celis et al., 2000b; Hermosín et al., 2001; Nennemann et al., 2001; Hermosín et al., 2006).

En el caso de los HDLs, existen algunas publicaciones, relativamente recientes, en el campo de la industria farmacéutica, que hacen referencia a la liberación controlada de fármacos de tipo aniónico, como el ibuprofeno, el citrato, el salicilato y los ácidos aspártico y glutámico (Ambrogì et al., 2001; Tronto et al., 2001; Del Arco et al., 2004). Aún más recientemente han aparecido trabajos donde se subraya la posibilidad de minimizar la rápida lixiviación de plaguicidas aniónicos, que presentan un elevado riesgo contaminante debido fundamentalmente a su elevada movilidad en los suelos, mediante su aplicación una vez adsorbidos a compuestos de tipo LDH, lo que limita la cantidad de plaguicida disponible y las pérdidas no deseadas del mismo. Bin Hussein et al., (2005), estudiaron la liberación controlada del 2,4-D a partir de una hidrotalcita de Zn-Al en una disolución acuosa

que contenía aniones inorgánicos como el cloruro y el carbonato, obteniendo diferentes comportamientos en función del tipo de anión en la disolución y su concentración. Por otro lado, Cardoso et al., (2006) prepararon formulaciones de liberación controlada de MCPA, 2,4-D y picloram con hidrotalcitas de Mg-Al mediante tres metodologías distintas, síntesis directa, intercambio aniónico y reconstrucción, comprobando su efectividad en la disminución y retardo de la lixiviación del plaguicida en agua y en suelo, para cada formulación. Además, de los trabajos comentados, existen otros relacionados también con la liberación lenta de otros plaguicidas aniónicos, como el glifosato o el α -naftalenoacetato, sopotados en diversos HDLs (Bin Hussein et al., 2002; Zhang et al., 2004; Bin Hussein et al., 2009).

En el capítulo anterior se han estudiado los hidróxidos dobles laminares como potenciales adsorbentes de herbicidas orgánicos tanto aniónicos como neutros y se ha podido comprobar que algunas de las muestras utilizadas presentan propiedades favorables para la adsorción de los herbicidas MCPA, carbetamida, metamitrona y terbutilazina. En este capítulo, se han seleccionado las muestras con mejores propiedades adsorbentes para estudiar la posibilidad de usarlas como soportes para formulaciones de liberación controlada de dichos herbicidas. Para ello, se han preparado complejos herbicida-hidrotalcita y se han diseñado experiencias con el fin de comparar la velocidad de liberación en agua, la lixiviación en columnas de suelo y la bioeficacia de las formulaciones preparadas en comparación con las formulaciones comerciales o libres de los herbicidas, es decir, que no presentan soporte.

V.3.1. MCPA

V.3.1.1. Preparación de formulaciones

La preparación de las formulaciones de liberación controlada de MCPA se ha llevado cabo mediante la adsorción del herbicida en medio acuoso, tal y como se describe en el *apartado IV.4.1*. Como se ha podido comprobar en el capítulo anterior, la adsorción del MCPA tiene lugar a través de dos mecanismos bien diferenciados: (a) intercambio aniónico entre el cloruro y el anión MCPA para las hidrotalcitas

HDLCI-A y HDLCI-F, escogidas como representativas de las cuatro hidrotalcitas empleadas en el capítulo de adsorción, y (b) reconstrucción de la estructura laminar en presencia de aniones de MCPA, para la HT500.

Tabla V. 28. Porcentaje en peso de MCPA adsorbido en los complejos HDL-MCPA.

Muestra	Método		
	A	B	C
HDLCIA _A -MCPA	1.5	1.3	1.4
HDLCIF _A -MCPA	–*	0.8	0.8
HT500 _{A/1.5} -MCPA	12.4	11	10.9
HT500 _{A/5} -MCPA	18.3	15.8	16.7

A: Método indirecto ($C_i - C_e$)
 B: MeOH:H₂O (60:40) pH=2
 C: Disolución concentrada de CO₃Na₂
 * Error estándar superior al 20 %

Se prepararon cuatro complejos con HDLCI-A, HDLCI-F y HT500 (con dos concentraciones de MCPA), basándonos en los datos obtenidos en las isotermas de adsorción (apartado V.2.1.2), como se resume a continuación:

En primer lugar, para los complejos preparados por intercambio aniónico con las muestras HDLCI-A y HDLCI-F, se han añadido 200 mg de adsorbente a 160 mg de una disolución acuosa 2 mM de MCPA. En segundo

lugar, para los complejos preparados por reconstrucción a partir de la HT500, se han empleado dos concentraciones del herbicida distintas para alcanzar diferentes contenidos de MCPA en el complejo, lo que nos permitirá conocer la influencia de este parámetro en el comportamiento de la liberación del herbicida. Concretamente, se han añadido 160 mL de dos disoluciones de MCPA a 1.5 y 5 mM a 200 mg de HT500.

En la *Tabla V. 28* se encuentran recogidos los tres métodos diferentes que se utilizaron para determinar la cantidad de MCPA presente en los complejos. La nomenclatura empleada para cada complejo se encuentra recogida en el *apartado IV.4.1 (Tabla IV.4)*.

El método A es el método de tipo indirecto, como se describe en el apartado IV.3, empleado en el capítulo de adsorción para determinar la cantidad de herbicida adsorbido por el adsorbente a partir de la concentración inicial (C_i) y final (C_e , o de equilibrio) del adsorbato en disolución (Green R.E. et al., 1980; Rao y Davidson, 1980; Celis et al., 2002b;). Con el segundo método (método B), el MCPA de los complejos se extrae con una disolución de metanol:agua a pH 2 (60:40) empleando H₃PO₄ y, posteriormente, se analiza mediante HPLC. Por último, el método C está basado en los resultados obtenidos para la desorción del MCPA en el *apartado*

V.2.1.4, donde el MCPA intercalado se extrae mediante su desplazamiento por carbonato, utilizando una disolución concentrada del anión inorgánico que excede diez veces la CIA del adsorbente.

Los resultados obtenidos muestran que la cantidad porcentual de MCPA adsorbido en los complejos HDL-MCPA obtenida a partir del método indirecto (A) ha sido muy similar a la obtenida mediante los dos métodos directos (B y C). También se debe tener en cuenta que el contenido de MCPA en los complejos ha sido algo más bajo que sus correspondientes valores en las isotermas de adsorción.

V.3.1.2. Cinética de liberación del herbicida en agua.

En la *Figura V. 12* se encuentran representadas las cinéticas de liberación en agua de MCPA a partir de las formulaciones preparadas, obtenidas para determinar la velocidad y cantidad de herbicida liberado de los complejos en medio acuoso. De forma general, se puede observar que todas las formulaciones preparadas presentan una velocidad de liberación del herbicida más lenta comparado con la formulación comercial, donde el MCPA se encuentra disuelto en el medio de forma instantánea. En el primer punto muestreado, a los 30 minutos, la concentración del herbicida liberado sigue el siguiente orden HT500_{A/5}-MCPA (17%) < HT500_{A/1.5}-MCPA (22%) < HDLCIA_A-MCPA (51%) < HDLCIF_A-MCPA (71%), por lo que los complejos sintetizados a través del método de reconstrucción (HT500_{A/5}-MCPA y HT500_{A/1.5}-MCPA) ha atrapado el herbicida en la interlámina haciendo que la liberación sea más lenta comparada con la de los complejos sintetizados por intercambio aniónico (HDLCIA_A-MCPA y HDLCIF_A-MCPA). Por lo tanto, la muestra que ha mostrado mayor capacidad adsorbente de MCPA (HT500) (Ver *Figura V. 11*) parece ser la que más lentamente libera al medio el herbicida.

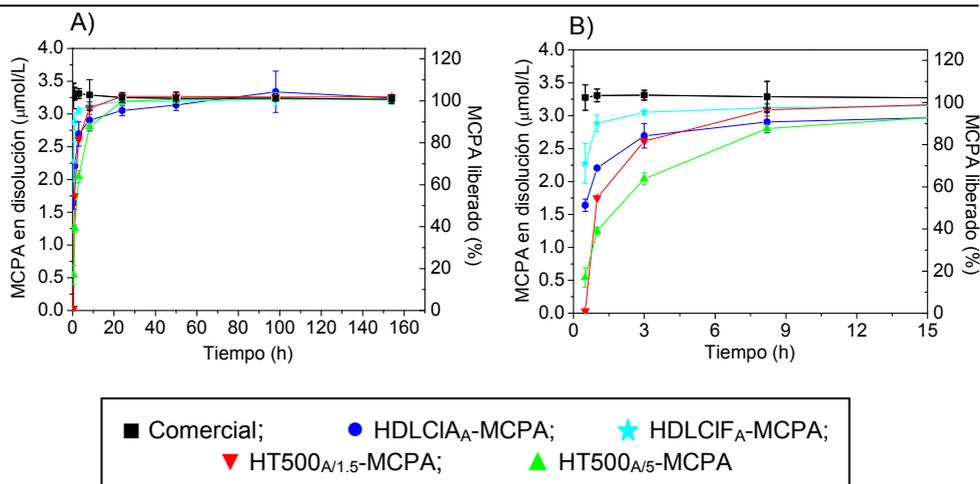


Figura V. 29. Cinética de liberación de MCPA en agua a partir de complejos HDL-MCPA: a) en general entre 0-170 h y b) en detalle las 15 primeras horas de experiencia.

Del mismo modo, la liberación del herbicida desde el complejo HDLCIA_A-MCPA ha sido más lenta que desde el complejo HDLCIF_A-MCPA, lo cual también estaría de acuerdo con su mayor capacidad de adsorción (Figura V. 11). Por otro lado, cabe destacar que la cantidad total de MCPA liberado a partir de todos los complejos sintetizados ha sido muy similar a los contenidos determinados mediante los métodos utilizados, de tipo indirecto o directo, en estos experimentos (Tabla V. 28). Todo ello a pesar de las diferencias observadas entre los complejos sintetizados para el comportamiento en la cinética de liberación del MCPA. Esto indica que todo el MCPA presente en los complejos llega a liberarse de los mismos, probablemente a través de su sustitución por los iones OH⁻ y CO₃²⁻ presentes en la disolución acuosa.

V.3.1.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo

Para el estudio de la lixiviación en columnas de suelo empaquetadas a mano, se han seleccionado las formulaciones ensayadas en la experiencia anterior, HDLCIA_A-MCPA, HDLCIF_A-MCPA, HT500_{A/1.5}-MCPA y HT500_{A/5}-MCPA junto con la formulación comercial del herbicida utilizada como referencia, que se aplicaron a columnas de suelo previamente saturadas con agua.

Se debe tener en cuenta que la forma específica de la curva de elución, una vez liberado el herbicida a partir de la formulación, depende fundamentalmente de las propiedades físico-químicas del compuesto orgánico y del suelo, de la composición y estructura en la cual se mueve (Beck et al., 1993). Dado que el estudio de lixiviación se ha realizado en columnas de suelo empaquetadas manualmente, el movimiento del plaguicida liberado a partir de la formulación sintetizada estará controlado fundamentalmente por las propiedades del mismo y las propiedades físico-químicas del suelo. Por ello, y como se verá a continuación, se seleccionarán aquellas formulaciones con un comportamiento más interesante en la liberación del MCPA en el suelo P2 para realizar la experiencia utilizando el suelo L1, y poder comparar el comportamiento de las formulaciones empleadas en dos suelos diferentes (*Tabla III.4*). Previamente, las columnas de suelo fueron saturadas mediante la adición de 90 mL de agua destilada y se determinó el volumen de poro (VP) para cada suelo (61 ± 2 mL para el suelo P2 y 63 ± 3 mL de agua para el L1). El proceso de lixiviación se ha seguido mediante la aplicación diaria de 15 mL de agua destilada y el posterior filtrado y análisis de los percolados. Por otro lado, la cantidad de formulación añadida ha sido la equivalente a una aplicación de MCPA en superficie de 2.25 kg/ha, que corresponde a la dosis de aplicación recomendada para el uso en campo de este herbicida (Worthing y Hance, 1991).

Los resultados de esta experiencia se encuentran recogidos dentro de la *Figura V. 30*, donde se muestran las curvas de elución o lixiviación para las formulaciones HDL-MCPA seleccionadas. Mediante la representación de las concentraciones diarias del plaguicida en el percolado frente al volumen de agua aplicado, se han obtenido las curvas de elución relativas, y con la representación de la cantidad de plaguicida recuperado acumulado (expresado en unidad de masa y en porcentaje) frente al volumen de agua aplicado, se han obtenido las curvas de elución acumulativas. En la *Tabla V. 29* se ha resumido la cantidad de agua aplicada, expresada en volumen de poro, para la lixiviación inicial del 5% de MCPA en los lixiviados (VP5), para la lixiviación de la mitad de herbicida aplicado (VP50), así como la máxima concentración de MCPA encontrada en los percolados (VPmax) y la cantidad total lixiviada para cada caso.

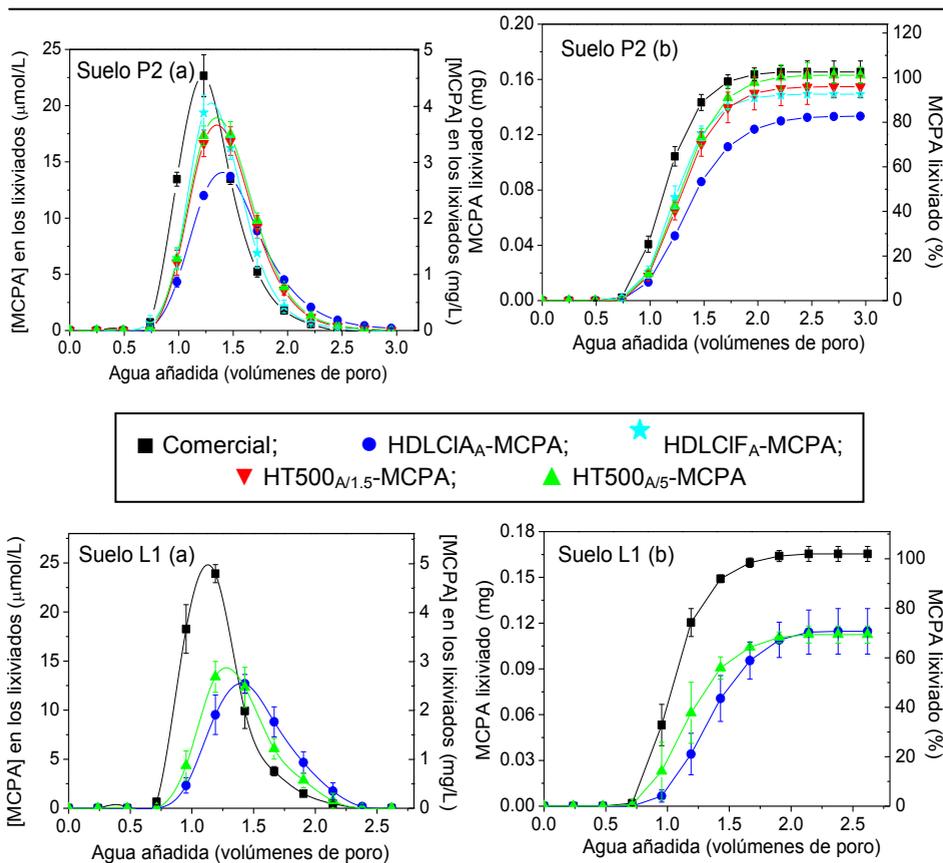


Figura V. 30. Curvas de elución de MCPA en columnas de suelo P2 y L1 aplicado como formulación comercial estándar (control) y como complejos HDL-MCPA: (a) Curvas de elución relativas, (b) curvas de elución acumuladas.

Según los resultados obtenidos para ambos suelos, las curvas de elución presentan un máximo de MCPA lixiviado cuando la cantidad de agua añadida es cercana al volumen de poro (1.1 – 1.2 VP). Esto indica que el MCPA presenta una alta movilidad en el suelo debido a que la fracción coloidal del mismo, que es el principal factor responsable de los fenómenos de adsorción del herbicida en el suelo (van Genuchten et al., 1990; Beck et al., 1993), no presenta una afinidad significativa por el MCPA. Diversos autores han encontrado resultados parecidos para herbicidas orgánicos aniónicos similares al MCPA, como son el 2,4-D, el picloram, el dicamba el sulfometurón y el sulfosulfurón (Cox et al., 2000; Mishael et al., 2002; Celis et al.,

2002b; Carrizosa et al., 2003; Undabeytia et al., 2003; Cardoso et al., 2006). Esto pone de manifiesto el alto riesgo que supondría una lluvia poco después de la aplicación de herbicidas de naturaleza similar al MCPA. Sin embargo, en los perfiles de elución de MCPA a partir de las formulaciones preparadas con los HDLs se observa un desplazamiento de este máximo hacia la derecha, como consecuencia de que la adsorción del herbicida a la hidrotalcita, añadida como portadora, retrasa la posición del máximo de la curva hacia mayores volúmenes de elución.

Tabla V. 29. Estimación del volumen de poro para cada suelo al cual se alcanza el 5% (VP5) y el 50% (VP50) de MCPA lixiviado. Estimación de la máxima concentración encontrada en los lixiviados, volumen de poro a la que se obtiene (VPmax) y cantidad total de MCPA lixiviado (%).

Suelo	Muestra	VP5	VP50	VPmax	Concentración máxima (mg/L)	Total lixiviado (%)
P2	Comercial	0.8	1.1	1.2	4.5	101 ± 5.
	HDLClA _A -MCPA	0.9	1.4	1.4	2.8	83 ± 1
	HDLClF _A -MCPA	0.8	1.3	1.3	4.1	93 ± 1
	HT500 _{A/1.5} -MCPA	0.9	1.3	1.4	3.7	96 ± 5.
	HT500 _{A/5} -MCPA	0.8	1.3	1.4	3.8	100 ± 4
L1	Comercial	0.7	1.1	1.1	5.0	103 ± 3
	HDLClA _A -MCPA	1.0	1.5	1.4	2.5	71 ± 9
	HT500 _{A/5} -MCPA	0.8	1.4	1.3	2.9	70 ± 4

Si consideramos las curvas de elución relativas (*Figura V. 30*), las concentraciones de MCPA máximas lixiviadas, a partir de las formulaciones sintetizadas, se han reducido desde 5.0-4.5 mg/L hasta 2.8-2.5 mg/L (*Tabla V. 29*), en el mejor de los casos (HDLClA_A-MCPA), para los suelos P2 y L1, respectivamente, lo que supone una reducción de aproximadamente el 40% de las concentraciones resultantes tras la aplicación de la formulación comercial. Por lo tanto, el MCPA soportado disminuye las concentraciones de MCPA en los lixiviados dando lugar a curvas más achatadas alrededor del pico de máxima concentración, comparadas con las curvas obtenidas para la formulación comercial. Este hecho es muy relevante, puesto que el pico de máxima concentración representa el mayor riesgo de contaminación de aguas subterráneas asociado a las lluvias que ocurren poco después de la aplicación de un herbicida (Gish et al., 1994). Por lo tanto, en el

caso de las formulaciones HDL-MCPA, las concentraciones de MCPA encontradas en los percolados son más moderadas, prolongándose durante un mayor número de volúmenes de agua en comparación con la formulación comercial y dando lugar a curvas de elución menos simétricas.

La reducción de la lixiviación para las distintas formulaciones preparadas ha seguido el siguiente orden:

$$HDLClA_A-MCPA > HT500_{A/5}-MCPA \approx HT500_{A/1.5}-MCPA > HDLCIF_A-MCPA$$

Por otro lado, a partir de las columnas de elución acumuladas en el suelo P2 (*Figura V. 30*), se puede observar que los complejos del MCPA sintetizados por adsorción (HDLClA_A-MCPA y HDLCIF_A-MCPA) han lixiviado una cantidad de herbicida menor que los sintetizados por reconstrucción a partir de la HT500 (HT500_{A/1.5}-MCPA y HT500_{A/5}-MCPA). Dentro de los complejos sintetizados por adsorción, el complejo HDLClA_A-MCPA lixivió menos herbicida que el complejo HDLCIF_A-MCPA (83% y 93%, respectivamente), mientras que las diferencias entre los complejos sintetizados por reconstrucción han sido pequeñas.

Para la experiencia con el suelo L1, se seleccionaron las muestras HDLClA_A-MCPA y HT500_{A/5}-MCPA, considerándose como representativas por presentar mayores diferencias en su comportamiento en el suelo P2 (*Tabla V. 29*). En este suelo, dichas formulaciones han mostrado un comportamiento muy similar al encontrado en el P2, volviendo a ser la muestra HDLClA_A-MCPA la que presenta una liberación del herbicida más retardada. No obstante, las cantidades totales de MCPA lixivias han sido algo menores en este suelo (en torno al 70% en ambos casos) comparadas con las encontradas para el suelo P2. Sobre todo, se han encontrado diferencias significativas para la muestra HT500_{A/5}-MCPA con una disminución en la lixiviación del 30% del total de herbicida aplicado a la columna, que puede estar relacionada con la degradación del herbicida, probablemente como consecuencia de una mayor actividad biológica del suelo L1, debido al mayor contenido en materia orgánica de este suelo en comparación con el del suelo P2 (2.4 % y 0.9 %, respectivamente, *Tabla V. 29*). Por otro lado, los resultados obtenidos en la cinética de liberación, donde la adición de MCPA en forma de formulaciones con las hidrotalcitas da lugar a la total liberación del mismo, junto a los resultados de la desorción del herbicida del apartado V.2.1.4, descartaría la posible adsorción

irreversible del herbicida a las hidrotalcitas. Además, una vez finalizados los estudios de lixiviación se realizó la extracción del suelo con una disolución 60:40 metanol y H_3PO_4 diluido a pH 2, y no se detectó MCPA residual, apuntando nuevamente hacia la posible degradación del herbicida no lixiviado.

En resumen, los resultados muestran claramente la capacidad de los HDLs para disminuir concentraciones elevadas del herbicida MCPA en el medio, evitando su arrastre y percolación a lo largo del perfil del suelo cuando estas altas concentraciones van asociadas a lluvias que ocurren inmediatamente tras la aplicación del plaguicida. Por tanto, estas formulaciones podrían ser útiles en la disminución de la movilidad de MCPA en el suelo. Cabe destacar también que los cuatro tipos de formulaciones prolongan el tiempo de residencia del herbicida en la columna de suelo; los cuatro picos se ensanchan con respecto al producto comercial, lo que unido a que esta prolongación ocurre a niveles de concentración medios, beneficia la actividad de los HDLs desde el punto de vista del control de malas hierbas de forma sostenida o prolongada en el tiempo. De hecho, la mezcla o combinación de las diferentes formulaciones podría ayudar a diseñar una formulación con una determinada velocidad y alcance total de liberación del herbicida.

V.3.1.4. Estudios de eficacia biológica

El estudio de la eficacia biológica de las formulaciones de MCPA se llevó a cabo mediante el crecimiento del berro (*Lepidium sativum*) en macetas a las que se le añadieron las formulaciones de liberación controlada de MCPA utilizadas en la experiencia anterior con los suelos P2 y L1, y comparando el crecimiento de las plantas con el de las macetas sin herbicida (controles) y con las macetas con la formulación comercial.

La *Figura V. 31* muestra las fotografías con el estado de las plantas utilizadas en el bioensayo tres semanas después de la siembra y la aplicación del herbicida para las distintas formulaciones. La comparación de las macetas a las que se aplicó el herbicida con las macetas control, 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 utilizando como soporte HDLs.

Estos resultados ponen de manifiesto la utilidad de las formulaciones de liberación controlada que usan como soporte las hidrotalcitas para el control de las malas hierbas a las mismas dosis de aplicación (2.25 kg/ha) a las que normalmente se usa el herbicida MCPA en el campo (Worthing y Hance, 1991)



Figura V. 31. Bioensayo: Eficacia biológica de las formulaciones HDL-MCPA para el control de berro en los suelos P2 y L1.

V.3.2. Carbetamida

V.3.2.1. Preparación de formulaciones

En el capítulo anterior se comprobó la capacidad de adsorción de dos organohidrotalcitas (HTDDS y HTDDS₅₀) para la carbetamida en agua (*apartado V.2.2.*), siendo la muestra HTDDS la más adsorbente. Así pues, se ha escogido dicha muestra para la síntesis de complejos HDL-Carbetamida, y estudiar su comportamiento como formulaciones de liberación lenta del herbicida.

Los complejos se han preparado mediante la adsorción de carbetamida en medio acuoso poniendo en contacto 120 mL de una disolución acuosa, que contenía $2.4 \cdot 10^{-4}$ moles de carbetamida, y 100 mg de HTDDS, durante 24 h, a pH 6.7 y agitando a 52 rpm. Seguidamente, se han obtenido dos tipos de complejos que se han diferenciado por el método de secado: por liofilización (HTDDS_{AVL}-Car), o por secado en estufa a 60°C (HTDDS_{AVE}-Car).

Tabla V. 30. Porcentaje en peso de carbetamida adsorbida en los complejos HDL-carbemida.

Muestra	Método		
	A	B	C
HTDDS _{AVE} -Car	2.7	2.8	2.8
HTDDS _{AVL} -Car	2.6	2.8	2.8

A: Método indirecto (Ci-Ce).

B: Extracción mediante disolución del complejo (HCl).

C: Extracción mediante Etanol puro.

consisten en la extracción del pesticida del complejo para medir su concentración directamente. En este caso, la extracción se ha realizado de dos formas distintas. En primer lugar (método B), mediante la disolución total de 10 mg de complejo en un medio ácido fuerte (HCl 10% v/v, 10 mL de disolución acuosa), por lo que el herbicida adsorbido queda disuelto. En segundo lugar (método C) utilizando etanol puro como extractante (10 mL) para 10 mg de complejo, sobre la base de los resultados del *apartado V.2.2.4* de la desorción del herbicida, donde se confirma que se logra extraer el 100% del herbicida adsorbido utilizando dicho extractante. Se

En la *Tabla V. 30* se recoge la cantidad de carbetamida que contiene cada complejo, obtenida a partir de tres métodos diferentes, uno de tipo indirecto y los otros dos directos. El método indirecto (método A) consiste en medir la cantidad de pesticida adsorbido por diferencia entre la cantidad de pesticida en la disolución inicial (Ci) y la de equilibrio (Ce), es decir, el mismo procedimiento que se ha utilizado para MCPA. Los métodos directos empleados

hicieron al menos tres repeticiones con esta metodología dando valores muy similares.

En la *Tabla V. 30* se observa que los tres métodos son prácticamente coincidentes, deduciéndose una cantidad de carbetamida adsorbida en ambos complejos cercana al 3%, como era de esperar si se tienen en cuenta las condiciones utilizadas y los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción (*apartado V.2.2.2*).

V.3.2.2. Cinética de liberación del herbicida en agua

Al igual que en el caso anterior, una vez preparadas las formulaciones HDL-carbetamida, se ha realizado el estudio de la velocidad y la cantidad de herbicida liberado en medio acuoso y en condiciones estáticas, comparando el comportamiento de las formulaciones sintetizadas con el de una formulación de referencia. Esta última ha consistido en el mismo producto técnico del herbicida puro, empleado para preparar las formulaciones de estudio y en estado sólido (*apartado III.2.1*). En este sentido, se debe de destacar que al utilizar el producto técnico en estado sólido como referencia, la cinética de liberación estará condicionada por la velocidad de disolución del herbicida puro sólido, lo cual se aleja de una situación real, ya que en el diseño de las formulaciones comerciales lo habitual es que el herbicida se encuentre inmediatamente disponible. Este hecho se ha podido comprobar en esta memoria para MCPA y terbutilazina, para los que sí ha sido posible obtener sus formulaciones comerciales.

En la *Figura V. 28* se encuentran recogidas las cinéticas de liberación de la carbetamida. Se puede observar que la liberación del herbicida desde los complejos HTDDS_{AE}-Car y HTDDS_{AL}-Car se produce de forma gradual durante las 10 primeras horas de la experiencia hasta alcanzar la total liberación de la carbetamida adsorbida en ambos casos. En los primeros 30 minutos, la liberación encontrada para cada caso ha sido del 52% para la muestra secada en estufa (HTDDS_{AE}-Car), el 57% para la liofilizada (HTDDS_{AL}-Car) y el 64% para la formulación de referencia. Por lo tanto, y teniendo en cuenta las condiciones del ensayo, las diferencias entre las formulaciones sintetizadas y la utilizada como referencia han sido pequeñas debido a que en este último caso, lo que se observa es la cinética de disolución del producto sólido, como ya se ha comentado anteriormente. Las dos formulaciones sintetizadas que fueron secadas con distintos tratamientos (a 60 °C ó liofilización), ofrecen un

comportamiento muy similar entre sí, indicando que el tipo de secado no influye sensiblemente en la cinética de liberación del herbicida en las condiciones planteadas.

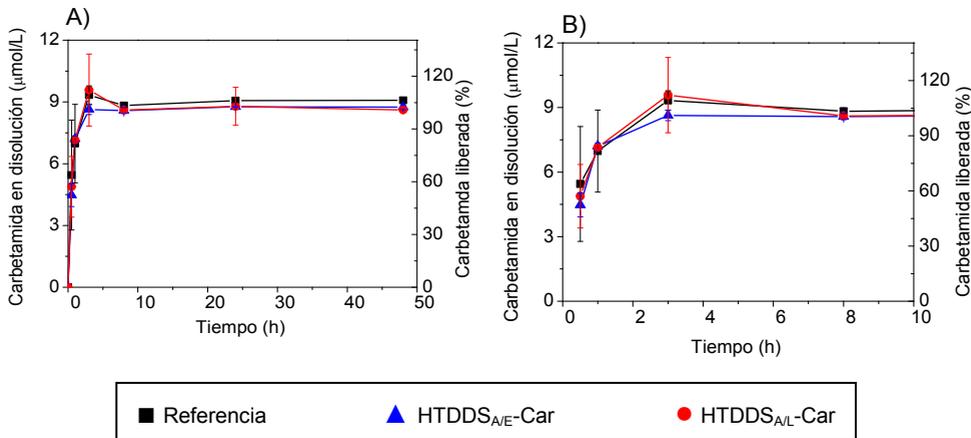


Figura V. 32. Cinética de liberación de carbetamida en agua a partir de complejos HDL-carbetamida: a) general entre 0-50 h y b) en detalle las 10 primeras horas.

V.3.2.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo

Para el estudio de lixiviación de carbetamida en columnas de suelo empaquetadas manualmente, se escogieron los dos complejos HDL-carbetamida preparados para evaluarlos como posibles formulaciones de liberación controlada (HTDDS_{A/E}-Car y HTDDS_{A/L}-Car), utilizando en este caso el suelo P2 como matriz de la columna. Por otro lado, se ha utilizado una disolución del producto técnico comercial puro como referencia para comparar el comportamiento, al igual que se ha hecho en la experiencia anterior.

Tras la aplicación de las tres formulaciones a las columnas de suelo, a una dosis de producto activo de 2.25 kg/ha y llevada a cabo tras haber saturado las columnas previamente con agua, se siguió el proceso de lixiviación mediante la adición diaria de 15 mL de agua destilada que, tras percolar, fue recogida y analizada. Los resultados obtenidos se muestran en la *Figura V. 23*, mediante la representación del perfil de elución en concentraciones absolutas de los percolados y como curva de elución acumulativa. Por otro lado, en la *Tabla V. 31* se encuentran

resumidos los volúmenes de poro aplicados para el 5% inicial de carbetamida lixiviada (VP5), para el 50% de herbicida lixiviado (VP50), el correspondiente a la máxima concentración del herbicida (VPmax), así como la concentración máxima alcanzada a ese volumen de poro, y finalmente, la cantidad total lixiviada.

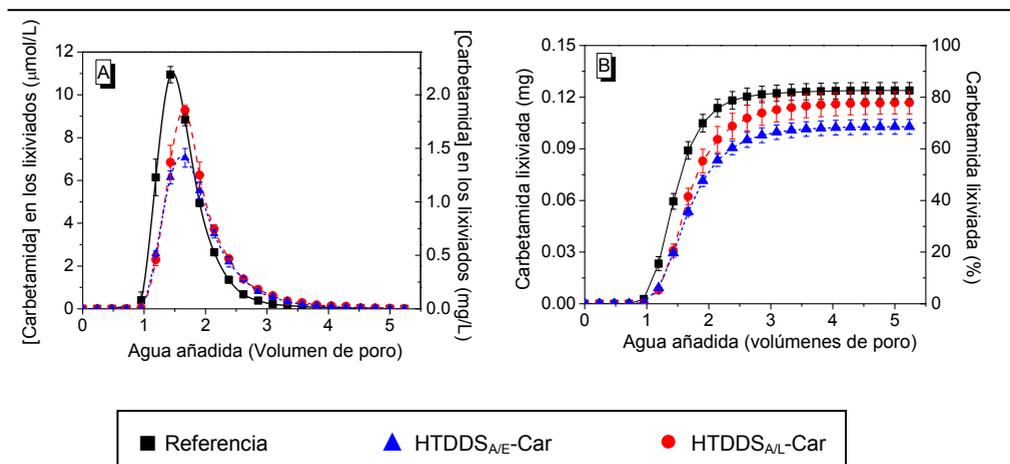


Figura V. 33. Curva de elución de carbetamida en columnas de suelo P2 aplicada como formulación de referencia ó técnica (control) y como complejo HDL-carbetamida: (a) curvas de elución relativa y (b) curvas de elución acumulada.

En la *Figura V. 33 .A*, donde aparece representada la concentración presente en los lixiviados en función del agua añadida diariamente para las formulaciones de estudio, se puede observar los máximos a un volumen de poro cercano a 1.5. Considerando el herbicida aplicado como formulación de referencia, el cual se encuentra disponible de manera inmediata (no soportado), se observa una movilidad en el suelo algo más lenta a la encontrada para el caso del MCPA (ca. 1 VP), es decir, que la carbetamida presenta mayor afinidad por los componentes del suelo P2 que el MCPA, lo que retrasa su movilidad a lo largo del perfil creado en la columna. Esto es lógico si tenemos en cuenta que el MCPA se encuentra en estado aniónico, mientras que la carbetamida presenta un carácter neutro, y en principio, más afín a la materia coloidal del suelo (van Genuchten et al., 1990; Beck et al., 1993). Lo más destacable es que, a pesar de que las tres formulaciones presentan un perfil parecido, los máximos de las curvas correspondientes al herbicida aplicado como formulación

HDL-carbetamida aparecen desplazados hacia volúmenes de poro más elevados, o dicho de otro modo, se ha retrasado la lixiviación del herbicida.

También se debe mencionar que el desplazamiento de la curva de elución del herbicida de las formulaciones preparadas en comparación con la formulación de referencia, también se mantiene tanto a volúmenes bajos de agua añadida (VP5), cuando ha lixiviado el 5% de la carbetamida añadida, como a volúmenes algo mayores, como ocurre al lixiviar el 50% de herbicida (VP50). Sin embargo, a los valores de VP50 se puede observar que la muestra HTDDS_{AL}-Car presenta un desplazamiento mayor, lo cual está relacionado con la menor concentración de carbetamida obtenida en los lixiviados a VP_{max} hallados para esta muestra. En cualquier caso, en general el desplazamiento de las curvas de elución para las dos formulaciones ha sido muy similar, lo cual indica que el tratamiento de secado de las formulaciones (en estufa a 60°C o por liofilización), tras ser sintetizados los complejos, no afecta apreciablemente al comportamiento en la lixiviación de carbetamida que presentan ambos complejos.

Otro aspecto a destacar de la *Figura V. 33. A*, es la reducción de las concentraciones máximas lixiviadas a partir de las formulaciones sintetizadas en comparación con la formulación de referencia (*Tabla V. 31*). Especialmente la observada en la muestra liofilizada (HTDDS_{AL}-Car), que supone una reducción de aproximadamente el 35% del máximo lixiviado a partir de la muestra de referencia, que es un valor muy cercano al contemplado con las formulaciones más destacadas de MCPA (40% de reducción). Estos resultados indican que la carbetamida soportada en los HDLs da lugar a una curva de lixiviación más achatada en la zona de máxima concentración, en comparación con el mismo sistema con el herbicida sin soportar. Como ya se comentó para el caso del MCPA, las lluvias acaecidas poco después de la aplicación del herbicida originan escenarios de alto riesgo de contaminación asociados a picos de concentración máxima de herbicida que a menudo superan los límites permitidos por la normativa vigente, como se trata de simular con este experimento. La posibilidad de reducir dichos picos, como ocurre con las formulaciones HDL-carbetamida, contribuye a mitigar dicha situación de riesgo, lo que podría evitar posteriores tratamientos de descontaminación de los compartimentos acuáticos naturales que reciben dicha contaminación, los cuales suelen ser complicados, largos, costosos y a menudo no viables.

Por otro lado, a partir de la *Figura V. 33. B*, que representa las curvas de elución acumuladas, se observa que las formulaciones de carbetamida lixivian una

cantidad próxima al 70-80% del herbicida añadido a la columna (*Tabla V. 31*). En el caso de la formulación HTDDDS_{AL}-Car, la cantidad lixiviada ha sido similar comparado con la formulación de referencia (próximo al 80%), mientras que la formulación HTDDDS_{AE}-Car presenta una lixiviación total de un 10% inferior. Esto puede ser indicativo de que parte del herbicida pueda estar irreversiblemente adsorbido en esta muestra. En este sentido, se llevó a cabo al final del experimento de lixiviación la extracción del suelo con una disolución metanólica en la cual no se detectó cantidad apreciable de carbetamida, por lo que el herbicida no lixiviado probablemente ha podido perderse por procesos de degradación, que aumenta al incrementarse el tiempo de residencia del herbicida en la columna de suelo (DT_{50} típico = 25 d).

Tabla V. 31. Estimación del volumen de poro alcanzado el 5% (VP5) y el 50% (VP50) de carbetamida lixiviada. Estimación de la máxima concentración lixiviada en cada percolado, volumen de poro a la que se obtiene (VPmax) y cantidad total de carbetamida lixiviada (%).

Muestra	VP5	VP50	VPmax	Concentración máxima (mg/L)	Total lixiviado (%)
Referencia	1.0	1.6	1.5	2.2	82 ± 3
HTDDDS _{AE} -Car	1.2	1.8	1.7	1.9	78 ± 4
HTDDDS _{AL} -Car	1.1	2.0	1.6	1.4	69 ± 3

De estos resultados merece destacarel interés que presenta el estudio la liberación lenta de un herbicida neutro como la carbetamida soportado en una organohidrotalcita, en comparación con el herbicida sin soportar, sobrelo que apenas existe información en la bibliografía. De igual forma al estudio anterior con MCPA, los dos tratamientos de secado del complejo empleados no han originado diferencias apreciables en el comportamiento de las formulaciones.

V.3.2.4. Estudios de eficacia biológica

A continuación, se ha llevado a cabo la evaluación de las formulaciones de carbetamida respecto su eficacia biológica mediante el crecimiento de una planta (*Lepidium sativum*) sensible al herbicida. Se emplearon macetas con suelo P2 (el mismo que ha sido empleado en las columnas) a las que se le añadieron las tres formulaciones estudiadas de carbetamida: HTDDDS_{AE}-Car, HTDDDS_{AL}-Car y la

formulación de referencia que ha consistido en la misma que se ha utilizado en el experimento de lixiviación, es decir, una disolución acuosa de carbetamida preparada a partir del producto técnico puro, que se ha utilizado a modo comparativo en el bioensayo. La aplicación de la carbetamida se llevó a cabo a la misma dosis (2 kg/ha) a la que normalmente se usa este herbicida en el campo (Worthing y Hance, 1991).

Al igual que en el caso del MCPA, se ha controlado visualmente el estado de las plantas en el bioensayo después de las dos semanas que se ha prolongado el experimento, tras la siembra y aplicación de la carbetamida y para cada una de las formulaciones estudiadas (*Figura V. 34*). Visualmente se pone de manifiesto que las formulaciones aplicadas presentan una efectividad biológica, en principio, similar a la observada en la formulación de referencia

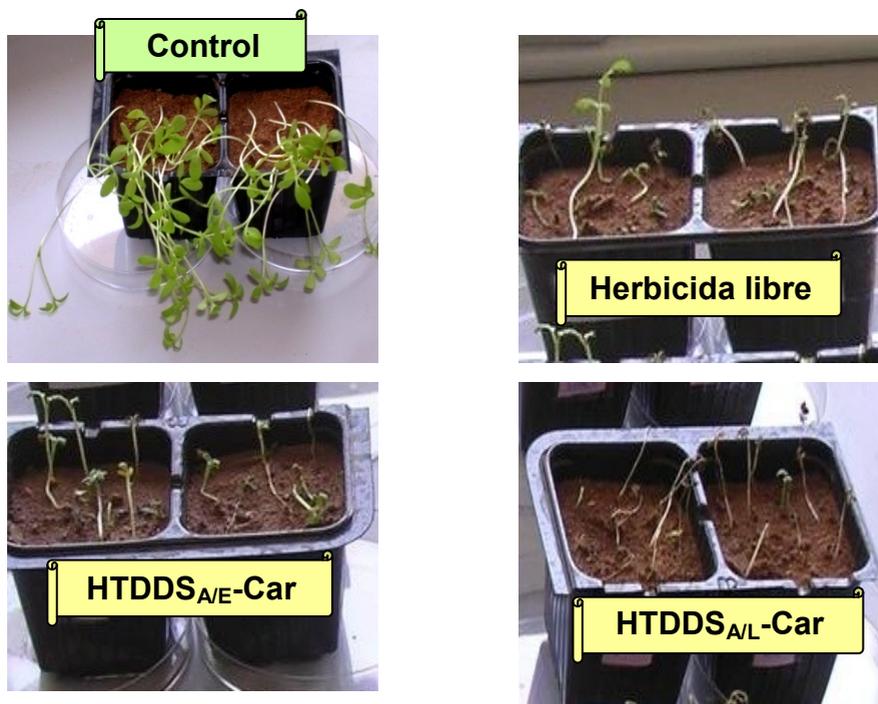


Figura V. 34. Bioensayo: Eficacia biológica de las formulaciones HDL-carbetamida para el control de berberis en el suelos P2.

Para ampliar la información obtenida mediante el análisis visual de las macetas, y teniendo en cuenta que en el caso de la carbetamida aparecen plantas en todos los replicados, se ha realizado el balance de la medida de la biomasa aérea total (en mg) obtenida en cada replicado (*Figura V. 35*). Los componentes de la biomasa aérea del berro fueron el peso total de las hojas y el peso total de los tallos, para lo cual, las plantas fueron cortadas a nivel de superficie. A partir de los resultados se puede confirmar que los complejos HDL-carbetamida presentan una efectividad similar a la encontrada para el caso del herbicida libre, respecto al crecimiento de la planta de berro, ya que en las formulaciones soportadas sólo se desarrollaron plantas con una biomasa aérea total media de 29-33 mg que representa una reducción del crecimiento del berro en biomasa aérea en torno al 97%, frente a las plantas obtenidas para el herbicida libre, con una biomasa aérea total media de 79 mg, lo que constituye una reducción de biomasa aérea de berro del 94%. Por otro lado, se vuelve a observar que apenas existen diferencias entre las dos formulaciones de carbetamida soportadas en organohidrotalcitas.

En resumen, al igual que los resultados obtenidos con el herbicida MCPA soportado en hidrotalcitas inorgánicas, la carbetamida soportada en organohidrotalcitas exhibe la posible utilidad como formulación de liberación controlada, reduciendo la lixiviación del herbicida, y al mismo tiempo manteniendo una eficacia similar a la de formulaciones de herbicida no soportadas como lo son la mayoría de las habitualmente comercializadas.

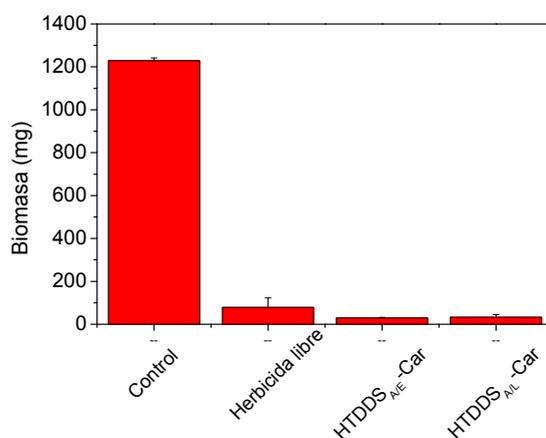


Figura V. 35. Evaluación del crecimiento del berro: biomasa aérea total (mg), tras la aplicación de diferentes formulaciones de carbetamida.

V.3.3. Metamitrona

V.3.3.1. Preparación de formulaciones

Como ya se ha comentado con anterioridad, el grado de contaminación ambiental con herbicidas o sus productos de degradación ha impulsado un alto interés en el desarrollo de formulaciones menos peligrosas. En este sentido, el empleo de los LDHs modificados con aniones orgánicos naturales supone un especial atractivo a la hora escoger potenciales formulaciones de bajo impacto ambiental. Para el caso de la metamitrona, se ha seleccionado la hidrotalcita con el anión sebacato (SEB), de origen natural, y por otro lado la muestra que mayor capacidad de adsorción presenta (HTDDS), según los resultados obtenidos en el capítulo anterior (apartado V.2.3).

En este caso, se han preparado dos tipos de complejos siguiendo metodologías diferentes: a) por adsorción en medio acuoso mediante la adición de 100 mg de HTSEB a 120 mL de disolución de metamitrona 3.25 mM a pH 6.7 durante 24 h, y b) por mezcla física de 960 mg de adsorbente y 40 mg de metamitrona (contenido de herbicida en el complejo del 4%), seguida de la adición de 2 mL de agua como disolvente. De esta forma, será posible estudiar la influencia del modo de preparación de los complejos en el comportamiento de la liberación del herbicida.

En la *Tabla V. 32* aparecen recogidos los resultados de los dos métodos (método indirecto y directo) utilizados para confirmar el contenido exacto de ingrediente activo para los complejos preparados mediante la adsorción del herbicida en medio acuoso (los complejos preparados por mezcla no se incluyen en la tabla). El

Tabla V. 32. Porcentaje en peso de metamitrona adsorbida en los complejos HDL-metamitrona.

Muestra (preparada por adsorción)	Método	
	A	B
HTDDS _A -Met	4.5	4.4
HTSEB _A - Met	3.0	3.0

A: Método indirecto (Ci – Ce)

B: MeOH:H₂O (60:40)

método directo ha consistido en añadir 0.5 mL de HCl a 5 mg del complejo para disolverlo y posteriormente una mezcla etanol/agua, al 50%, para asegurar la total disolución del herbicida. La nomenclatura empleada para identificar las formulaciones, donde el subíndice A hace referencia a que los complejos se prepararon por adsorción, se encuentra recogida en el

apartado IV.4.1 (Tabla IV.4).

Los valores obtenidos con ambos métodos son muy similares, confirmando el contenido exacto de ingrediente activo, entre un 3 y un 4.5%, dependiendo del complejo, como era previsible teniendo en cuenta el diseño de la experiencia y los datos obtenidos en las isotermas de adsorción (apartado V.2.3.2.)

V.3.3.2. Cinética de liberación del herbicida en agua

La cantidad de metamitrona liberada y la velocidad a la que es liberada en medio acuoso en condiciones estáticas a partir de los complejos aparece representada en la *Figura V. 36* para cada una de las formulaciones sintetizadas y para una formulación de referencia del producto técnico.

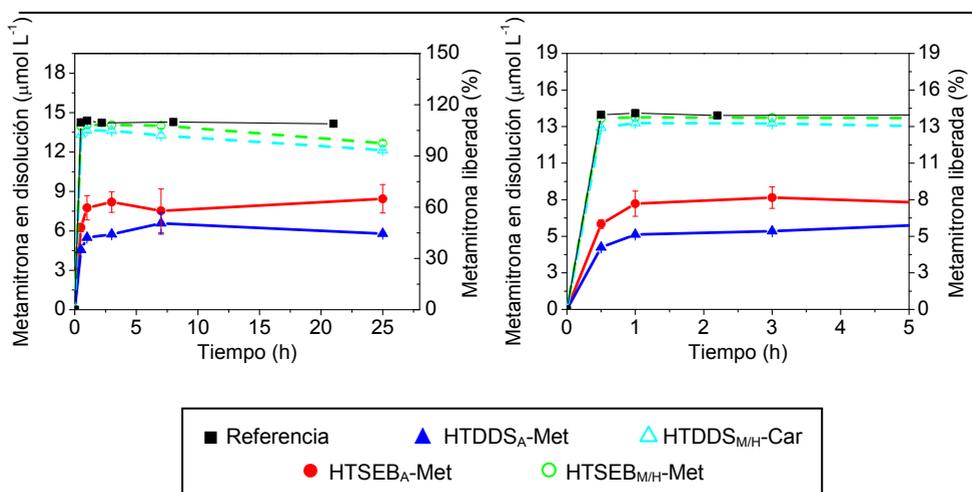


Figura V. 36. Cinética de liberación de metamitrona en agua a partir de complejos HDL–metamitrona: a) general entre 0-50 h y b) en detalle las 5 primeras horas.

En primer lugar, se observa que la velocidad de liberación del herbicida a partir de la formulación técnica de referencia no difiere en gran medida en comparación con las formulaciones preparadas por mezcla física, y ligeramente con las de adsorción. Estas últimas presentan indicios de una liberación algo más lenta durante la primera hora de duración del experimento. Sin embargo, el tipo de

formulación, desde el punto de vista de su preparación, influye en gran medida en la cantidad de metamitrona liberada en las condiciones en las que se desarrolla la experiencia, ya que la cantidad total de herbicida liberado en dichas condiciones a partir de los complejos preparados por adsorción es menor en comparación con los complejos de mezcla física. Este hecho podría sugerir una mayor afinidad y una interacción más fuerte entre el adsorbato y el adsorbente en los complejos preparados por adsorción.

Por otro lado, el tipo de adsorbente, con SEB o DDS en la interlámina, también influye en el comportamiento de las formulaciones de liberación lenta, ya que las muestras con DDS presentan una menor cantidad de metamitrona liberada. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos en el *apartado V.2.3* de la adsorción de metamitrona, puesto que la organohidrotalcita HTDDS presenta mayor afinidad por el herbicida, y por lo tanto, una mayor resistencia a que se produzca su desorción en agua.

Cabe destacar, que la disminución en la concentración del herbicida en disolución que ocurre al final de la experiencia para los complejos preparados por mezcla, puede ser atribuida a la degradación química de la metamitrona, ya que la metamitrona es inestable a valores de pH superiores a 8 (Ludvik et al., 1999).

Finalmente, al comparar la velocidad de la liberación de la metamitrona con los anteriores herbicidas, se puede observar cómo ésta es más rápida, llegando a alcanzar la concentración de equilibrio de herbicida liberado en apenas una hora. Sin embargo, la cantidad total de metamitrona liberada en los complejos de adsorción se encuentra en torno al 50%, mientras que en los anteriores herbicidas se llegó a cantidades cercanas al 100%. Teniendo en cuenta que en todos los casos las condiciones empleadas fueron similares, se demuestra que la metamitrona presenta una mayor afinidad por los adsorbentes empleados mediante adsorción en agua.

V.3.3.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo

Para el estudio de lixiviación del herbicida en columnas de suelo se seleccionaron los mismos complejos empleados en la cinética de liberación en agua, correspondientes a dos organohidrotalcitas, y empleando dos metodologías diferentes para la adsorción del herbicida: en agua y por mezcla física (HTDDSA-Me, HTDD_{M/H}-Me, HTSEBA-Met y HTSEB_{M/H}-Met). El comportamiento de lixiviación

de metamitrona a partir de los complejos fue comparado con la del producto técnico disuelto en agua, empleado como referencia.

Para este herbicida, la cantidad de metamitrona aplicada a las columnas de suelo P2 fue de 4 kg/ha, siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito en el apartado IV.4.3. Las curvas de elución de metamitrona y sus complejos, obtenidas lavando las columnas con agua destilada, se muestran en la *Figura V. 37*. En primer lugar, cabe destacar que el producto técnico, donde la metamitrona se encuentra inmediatamente disponible, muestra un máximo (VP_{max}) próximo a los dos volúmenes de poro (*Tabla V. 33*), lo que refleja la existencia de cierta interacción del herbicida con los componentes del suelo y, por lo tanto, adsorción al mismo. Como cabría esperar, dicha movilidad es menor en la metamitrona en comparación con la observada para los casos del MCPA ($VP_{max}=1.21$) y carbetamida ($VP_{max}=1.46$) en el suelo P2, dada la mayor hidrofobicidad y menor solubilidad en agua de este herbicida respecto a los dos anteriores.

La curva de elución relativa (*Figura V. 37. A*) muestra que los máximos de las curvas de elución (VP_{max}) correspondientes a los complejos, muestran un ligero desplazamiento hacia volúmenes mayores de agua añadida a la columna, si bien no es tan acentuado como en los casos de los dos herbicidas anteriormente estudiados. Se deben destacar las muestras preparadas por adsorción, que presentan una asimetría en la forma de la curva a partir del VP_{max} donde empiezan a disminuir las concentraciones del herbicida en los lixiviados, mostrando una menor celeridad en dicha disminución y, por lo tanto, un cierto mantenimiento de las concentraciones liberadas en el tiempo. Especialmente en la muestra HTDDS_A-Met, en la cual se ha encontrado una liberación más sostenida a lo largo del volumen de agua añadida, lo cual es muy interesante desde el punto de vista de la liberación controlada del herbicida soportado en una organohidrotalcita.

De la *Figura V. 37. A*, también se puede extraer otro aspecto interesante en cuanto a la reducción de las concentraciones máximas lixiviadas a partir de las formulaciones sintetizadas comparadas entre sí y con la de referencia. En este caso, se vuelve a poner de manifiesto que las muestras con mejor comportamiento en la liberación de la metamitrona han vuelto a ser la HTDDS_A-Met y la HTSEB_A-Met. Este hecho es importante ya que la posibilidad de poder reducir los picos de concentración máxima de metamitrona, se traduce en la mitigación de un escenario de alto riesgo de contaminación ligados a las lluvias acaecidas poco después de la

aplicación del herbicida, en beneficio del propio entorno donde el herbicida es aplicado, así como de los compartimentos ambientales colindantes.

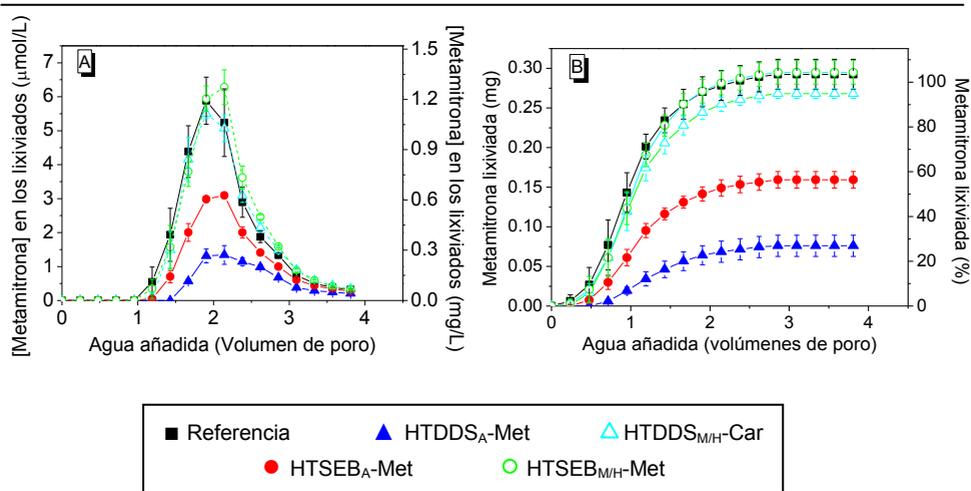


Figura V. 37. Curva de elución de metolachlor en columnas de suelo P2 aplicada como formulación de referencia ó técnica (control) y como complejo HDL-metolachlor: (a) curvas de elución relativa y (b) curvas de elución acumulada.

Por otra parte, a tenor de los resultados observados en las curvas de elución acumulada (*Figura V. 37. B*), se pone de manifiesto que en las columnas en las que se aplicó el herbicida soportado en forma de complejos sintetizados mediante adsorción en medio acuoso (HTDDSA-Met y HTSEBA-Met) aparece una menor cantidad de metolachlor lixiviada en comparación con los preparados por mezcla física (HTDDSM/H-Met y HTSEBM/H-Met). Paralelamente, las muestras de organohidrotalcita con el anión DDS también han presentado una mayor retención del herbicida en esta experiencia, lo que concuerda con los resultados obtenidos en la cinética de liberación, y que es asignable a una mayor interacción de metolachlor con la HTDDSA en comparación con la HTSEB (*apartado V.2.3*). Este hecho vuelve a ponerse de manifiesto teniendo en cuenta los valores de VP5 y VP50 que aumentan en el caso de los complejos de adsorción, volviéndose a revelar un comportamiento distinto en la liberación retardada del herbicida entre los dos tipos de complejos. Sin embargo, teniendo en cuenta el significado de estos dos parámetros, se deben de tomar con precaución ya que no son comparables desde el punto de vista de la celeridad de liberación del herbicida, entre la formulación de referencia y los

complejos preparados por mezcla física, puesto que la cantidad total de herbicida liberado ha sido notablemente diferente, incluso llegando en el caso de la HTDDS_A-Met a no poderse determinar el valor de VP50.

Tabla V. 33. Estimación del volumen de poro alcanzado el 5% (VP5) y el 50% (VP50) de metamitrona lixiviada. Estimación de la máxima concentración lixiviada en cada percolado, volumen de poro a la que se obtiene (VPmax) y cantidad total de MCPA lixiviado (%).

Muestra	VP5	VP50	VPmax	Concentración máxima (mg/L)	Total lixiviado (%)
Referencia	1.04	1.66	1.94	5.95	100 ± 7.2
HTDDS _A -Met	1.57	-	2.03	1.39	27 ± 5.6
HTDDS _{M/H} -Met	1.15	1.76	1.97	5.78	95 ± 2.8
HTSEB _A -Met	1.26	2.61	2.06	3.22	57 ± 6.1
HTSEB _{M/H} -Met	1.10	1.73	2.06	6.55	100 ± 6.6

De cualquier forma, el hecho de que las muestras HTDDS_A-Met y HTDDS_{M/H}-Met hayan lixiviado entre un 30-60% de la cantidad de herbicida contenido en ellas, podría indicar que el herbicida se encuentra irreversiblemente adsorbido. En este caso, se estaría generando una acumulación de herbicida en el suelo lo que sería contraproducente.

Por lo tanto, otra conclusión que se desprende de estos resultados es que la optimización de la formulación seleccionada para un determinado sistema debe de ser un parámetro a tener en cuenta a la hora de aplicar este tipo de formulaciones.

V.3.2.4. Estudios de eficacia biológica

Al igual que en los casos anteriores, el estudio de la eficacia biológica se ha llevado a cabo en macetas de 30 cm² de superficie con suelo P2, comparando el efecto de la aplicación de las formulaciones de metamitrona sintetizadas, respecto a la de referencia, en el crecimiento de berro (*Lepidium sativum*). El herbicida (libre y soportado en HDLs) ha sido aplicado en preemergencia a una dosis de 4 kg/ha (Worthing y Hance, 1991) y las macetas han sido regadas diariamente con una cantidad próxima a 10 mL de agua destilada.

El análisis visual de las macetas del experimento, tras dos semanas desde la siembra de las semillas y la posterior aplicación del herbicida (*Figura V. 38*), muestra que las formulaciones HDL-metamitrona presentan un efecto en el crecimiento de las plantas similar a la formulación del herbicida libre.

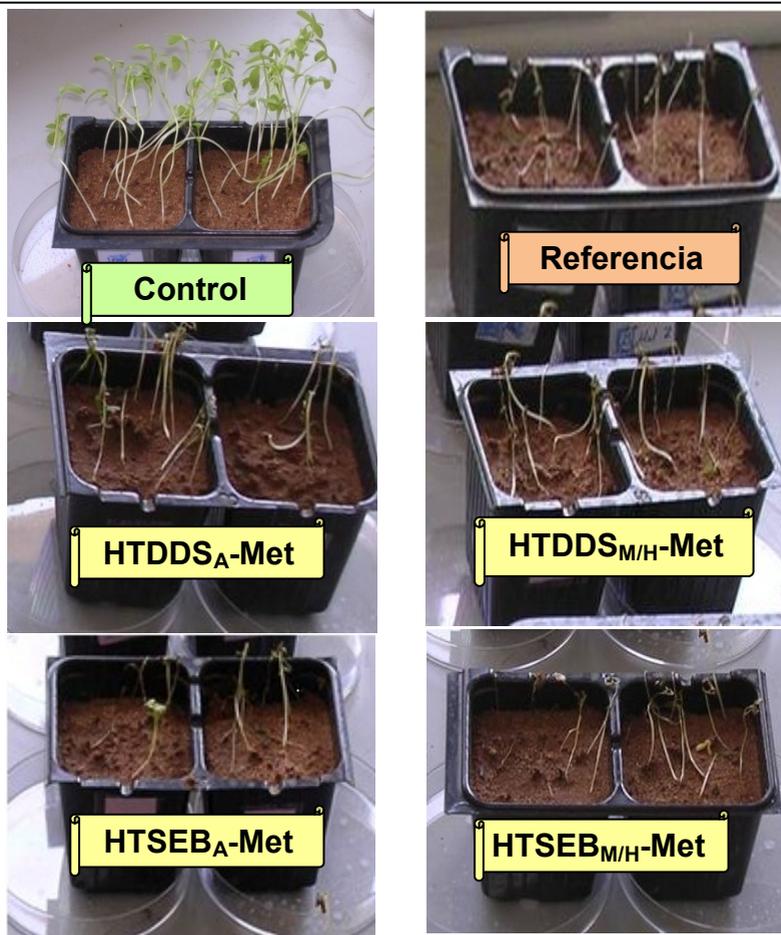


Figura V. 38. Bioensayo: Eficacia biológica de las formulaciones HDL-metamitrona para el control de berro en el suelo P2.

Por otro lado, para obtener un análisis comparativo más detallado de los resultados hallados en el bioensayo, al igual que se ha hecho para el caso de la

carbetamida, se ha realizado el balance del número de plantas desarrolladas al final de la experiencia mediante el análisis de la biomasa aérea total (en mg) para cada muestra (*Figura V. 39*). Estos resultados ponen de manifiesto cómo el crecimiento de las plantas de berro ha sido controlado en todos los casos donde se ha aplicado el herbicida. En las macetas donde se ha aplicado el herbicida se han encontrado plantas desarrolladas con una biomasa que ha oscilado entre 15-121 mg, en contraposición con la biomasa encontrada para la muestra control (1103 mg) donde no ha sido aplicado el herbicida, lo que supone una biomasa por planta muy inferior a la que cabría esperar en función de los individuos que han crecido en las macetas no tratadas con herbicida (ca. 100 mg de biomasa/planta según la experiencia realizada). Así pues, si bien no se ha evitado el desarrollo de los mismos, sí se ha producido el control del crecimiento en lo que ha durado la experiencia.

Consecuentemente, se puede sugerir la utilización de este tipo de complejos como formulaciones para la liberación controlada de metamitrona con la ventaja ya comentada de reducir la potencial lixiviación de los herbicidas mientras se mantiene su eficacia biológica.

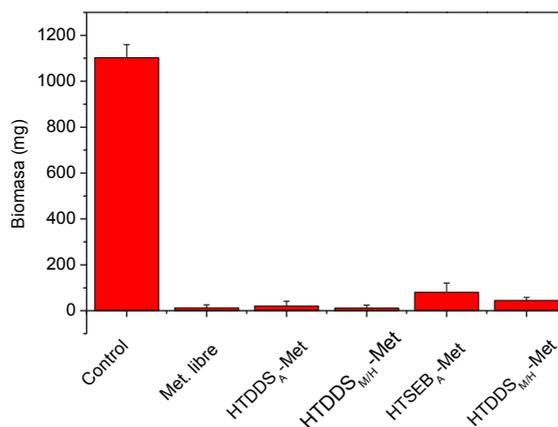


Figura V. 39. Evaluación del crecimiento del berro: biomasa aérea total (mg), tras la aplicación de diferentes formulaciones de metamitrona.

V.3.4. Terbutilazina

V.3.4.1. Preparación de formulaciones

Para estudiar la liberación controlada de la terbutilazina se han empleado las dos organohidrotalcitas estudiadas en el capítulo de adsorción con las que se han obtenido mejores resultados, la HTDDS y la HTSEB (*apartado V.2.4*). La HTDDS es la organohidrotalcita que ha presentado mejor capacidad de adsorción y una reversibilidad apreciable, por lo que puede ser interesante a la hora de plantear una formulación con el herbicida terbutilazina. Por otro lado, la HTSEB, a pesar de no tener una capacidad de adsorción tan elevada, sí presenta una mayor reversibilidad en el proceso de adsorción, con la ventaja que ello supone, además de contener un anión intercalado de carácter natural, lo que ayudaría a disminuir el impacto ambiental que supondría su aplicación en campo.

En este caso, el planteamiento llevado a cabo para la preparación de las formulaciones depende directamente de la baja solubilidad del herbicida en agua (8.5 mg/L, 25°C). Esto se traduciría, a la hora de sintetizar complejos por adsorción en agua, en un contenido de terbutilazina del 0.2 % en el mejor de los casos obtenido en las experiencias de adsorción del *apartado V.2.4*. Por lo tanto, se ha optado por la preparación de los complejos HDL-terbutilazina mediante la mezcla física de ambos, en estado sólido, como se describe en el *apartado IV.4.1*. Las condiciones en concreto para el caso de la terbutilazina han sido la mezcla de 970 mg de organohidrotalcita (HTDDS o HTSEB) con 30 mg de herbicida, añadiendo 2 mL de tres disolventes diferentes (agua, acetona y metanol) con distinta polaridad, con objeto de evaluar la influencia de este factor sobre la interacción adsorbente-adsorbato. Por lo tanto, el contenido de terbutilazina en todos los complejos ha sido del 3%, asumiendo la completa evaporación del disolvente.

La nomenclatura utilizada para los complejos HDL-terbutilazina se encuentra recogida en la *Tabla IV.4*. Para los complejos con la organohidrotalcita HTDDS se ha denominado como HTDDS_{M/H}-Ter al complejo preparado con agua, HTDDS_{M/Ac}-Ter al preparado con acetona, y HTDDS_{M/Me}-Ter al preparado con metanol. Del mismo modo para los complejos con HTSEB, el HTSEB_{M/H}-Ter es el preparado con agua, HTSEB_{M/Ac}-Ter con acetona y HTSEB_{M/Me}-Ter con metanol.

V.3.4.2. Cinética de liberación del herbicida en agua

La *Figura V. 40* muestra la cinética de liberación de la terbutilazina en agua desde los diferentes complejos HDL-terbutilazina comparada con la del producto comercial denominado CUÑA[®] y suministrado por SIPCAM INAGRA, S.A. De forma general, se observa que la liberación de terbutilazina a partir de los complejos ha ocurrido gradualmente durante las primeras 48 h de duración de la experiencia, alcanzando las condiciones de equilibrio tras dicho periodo de tiempo. La cantidad final de herbicida liberado a partir de los complejos se encuentra en torno al 70-90% para todos los casos. Se ha calculado un coeficiente de adsorción, K_d , dividiendo la cantidad de herbicida adsorbida por la concentración de herbicida que hay en disolución en el equilibrio ($K_d=C_s/C_e$). Los valores obtenidos para dicho coeficiente se han movido entre 2.5 y 5 L/g, en función del tipo de complejo. Si tenemos en cuenta los valores del coeficiente de Freundlich K_f , obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de HTDDS y HTSEB (*Tabla V.19*), se observa que son menores al compararlos con los de K_d obtenidos en esta experiencia, a pesar de que las isothermas de adsorción-desorción han sido claramente lineales y con una baja histéresis (*Figura V. 18*).

Las diferencias encontradas entre el equilibrio alcanzado en el estudio de liberación controlada y la experiencia de adsorción-desorción puede ser debida a las diferentes condiciones empleadas en los dos experimentos, ya que en el caso de las isothermas de adsorción el herbicida se adsorbe en medio acuoso, mientras que en los complejos preparados para la liberación controlada del herbicida se ha hecho por mezcla física. Sin embargo, también podría reflejar la presencia de herbicida irreversiblemente enlazado o atrapado en las partículas de organohidrotalcita en los complejos como resultado de la etapa de secado llevada a cabo para su preparación (Celis et al., 2002a).

Por otro lado, las diferencias más significativas en la cinética de liberación han sido observadas durante las primeras 12 h, donde los complejos de terbutilazina han liberado la terbutilazina lentamente, mientras que la formulación de referencia comercial lo ha hecho de manera instantánea. Esta característica es interesante para el potencial uso de estos complejos como formulaciones de liberación lenta de terbutilazina (Celis et al., 2002a; Celis et al., 2002b; Cardoso et al., 2006).

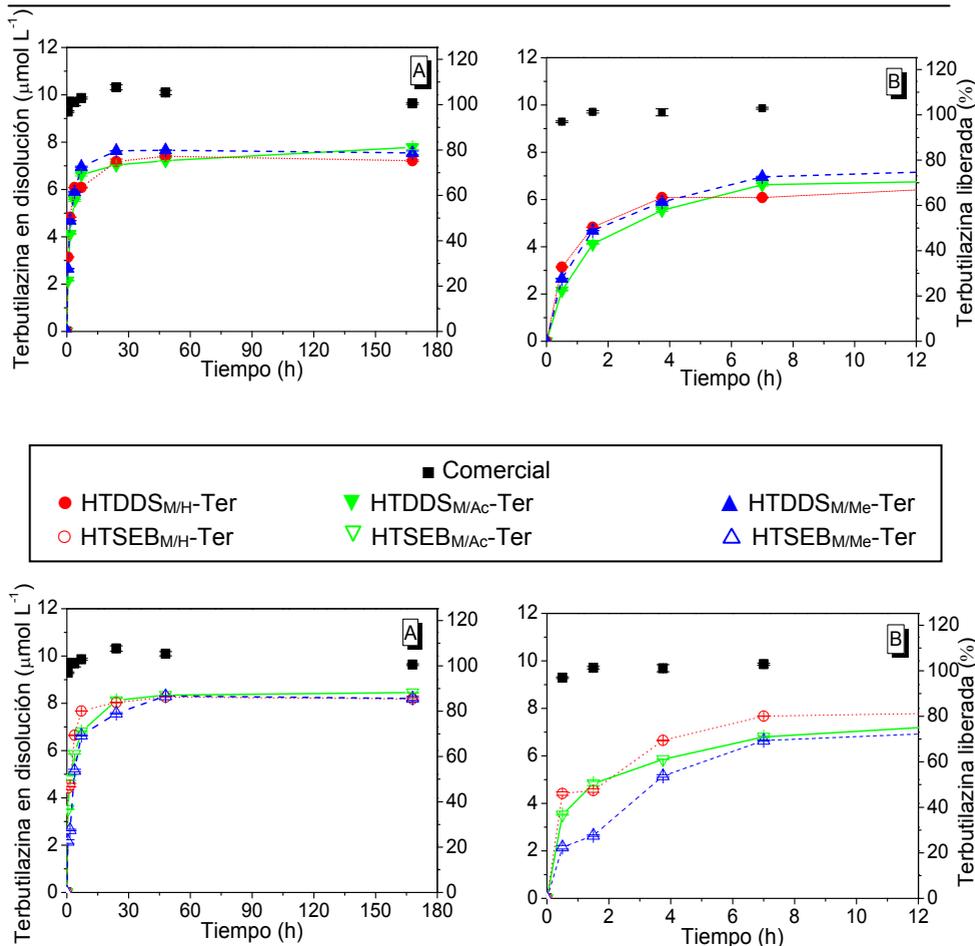


Figura V. 40. Cinética de liberación de terbutilazina como formulación comercial, y soportada en HTDDS (arriba) y HTSEB (abajo): A) general entre 0-180h y B) en detalle las 12 primeras horas.

La *Figura V. 40* también indica que la naturaleza del adsorbente (HTDDS y HTSEB) ha tenido una mayor influencia sobre el comportamiento en la liberación lenta de los complejos que el disolvente utilizado para favorecer la interacción herbicida-HDL (agua, acetona o metanol). La liberación de terbutilazina desde los complejos preparados con HTSEB ha ocurrido en mayor medida, lo que está de acuerdo a la mayor afinidad de la HTDDS por la terbutilazina.

V.3.4.3. Lixiviación del herbicida en columnas de suelo

La *Figura V. 41* muestra las curvas de lixiviación de terbutilazina aplicada a columnas de suelo como formulación comercial convencional y como complejos HDL-herbicida. Las muestras seleccionadas para el estudio de lixiviación fueron los complejos de terbutilazina con HTDDS (acetona) y HTSEB (metanol), ya que fueron los que han liberado el herbicida más lentamente en el estudio de la cinética de liberación en agua en condiciones estáticas y, a priori, son las muestras más interesantes para su potencial aplicación en suelos como formulación de liberación lenta (*Figura V. 41*). La dosis de aplicación de terbutilazina ha sido de 2 kg/ha (*Worthing y Hance, 1991*).

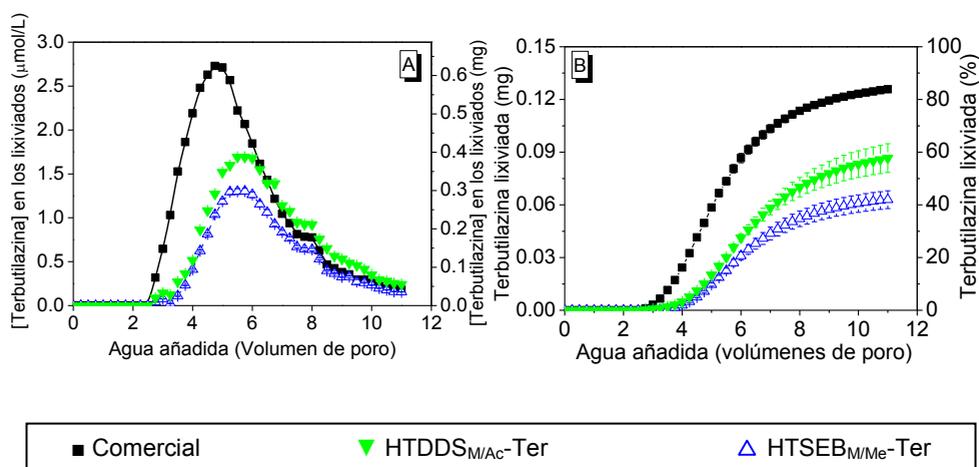


Figura V. 41. Curva de elución de Terbutilazina en columnas de suelo P2 aplicado como formulación comercial estándar y como complejo HDL-Ter

En la *Figura V. 41. A*, donde aparece representada la curva de lixiviación relativa, con la concentración presente en los percolados en función del agua añadida de forma diaria (15 mL), se puede observar que los máximos de concentración aparecen a un volumen de poro superior a 4 para todos los casos. Si consideramos el herbicida aplicado como formulación comercial, el cual se encuentra inmediatamente disponible, se observa una movilidad muy inferior a la encontrada para los tres herbicidas estudiados anteriormente. Este hecho está de acuerdo con las propiedades físico-químicas de los herbicidas, ya que la terbutilazina presenta el valor de

solubilidad en agua más bajo (8.5 mg/L) y mayor hidrofobicidad ($\log P = 2.98$) que el resto. Por lo tanto, es razonable que este compuesto orgánico neutro haya presentado una mayor afinidad por la materia coloidal del suelo y, consecuentemente, una menor movilidad a través del mismo (van Genuchten et al., 1990; Beck et al., 1993).

Cabe destacar que la terbutilazina aplicada como complejo HDL-herbicida ha dado lugar a un perfil en las curvas de lixiviación de menor concentración en los percolados, en comparación con el herbicida aplicado como formulación comercial (*Figura V. 41. A*). La concentración máxima de terbutilazina en los percolados se ha reducido desde 2.7 μM , para la formulación estándar comercial, a 1.5 μM o 1.2 μM para los complejos de terbutilazina con HTDDS y HTSEB, respectivamente. La *Figura V. 41. A* también muestra que el máximo de las curvas de lixiviación de los complejos se han desplazado desde los 4.8 VP obtenidos para el caso de la formulación comercial hasta los 5.6-5.7 VP en los complejos (*Tabla V. 34*). Este desplazamiento de casi un volumen de poro en el pico de máxima concentración en los perfiles de las curvas de lixiviación indica que la lixiviación de la terbutilazina ha sido retardada por la aplicación del herbicida como complejo soportado en hidrotalcitas, al igual que se ha podido apreciar para los herbicidas anteriores.

Las curvas de elución acumulada (*Figura V. 41. B*) muestran que la cantidad de terbutilazina acumulada en los lixiviados ha sido del 85% aproximadamente del total de herbicida aplicado al suelo como formulación comercial de referencia. Sin embargo, esta cantidad se ha reducido hasta el 40-60% cuando el herbicida ha sido aplicado como complejo HDL-terbutilazina. Por otro lado cabe destacar que la cantidad de terbutilazina lixiviada ha sido mayor para la HTDDS (60%) que para HTSEB (40%), a pesar de que la afinidad de la HTDDS por el herbicida es mayor (*Figura V. 18, Tabla V.19*). La cantidad de herbicida residual que ha quedado en las columnas, una vez finalizada la experiencia analizada mediante la extracción del suelo con una disolución de metanol, ha sido prácticamente nula. Esto podría ser debido a que una mayor parte de herbicida ha quedado irreversiblemente adsorbida en la muestra HTSEB_{M/Me}-Ter, en comparación con la muestra HTDDS_{M/Ac}-Ter. De forma alternativa, también se podría explicar debido a un efecto de la matriz (suelo/agua pura) sobre el comportamiento de la liberación del herbicida a partir de los complejos.

Tabla V. 34. Estimación del volumen de poro alcanzado el 5% (VP5) y el 50% (VP50) de terbutilazina lixiviada. Estimación de la máxima concentración lixiviada en cada percolado, volumen de poro a la que se obtiene (VPmax) y cantidad total de MCPA lixiviado (%).

Muestra	VP5	VP50	VPmax	Concentración máxima (mg/L)	Total lixiviado (%)
Comercial	3.3	5.6	4.8	2.7	84± 1
HTDDS _{M/Ac} -Ter	4.2	8.5	5.7	1.7	58 ± 5
HTSEB _{M/Me} -Ter	4.5	-	5.6	1.3	42 ± 3

V.3.4.4. Estudios de eficacia biológica

Para finalizar, se ha llevado a cabo el estudio de la eficacia biológica de las formulaciones de terbutilazina siguiendo la misma metodología utilizada con los anteriores herbicidas y que aparece descrita en el *apartado IV.4.4*. En este caso, se ha seleccionado la formulación comercial como referencia y todos los complejos preparados en el *apartado V.3.4.1* (HTDDS_{M/H}- Ter, HTDDS_{M/Ac}- Ter, HTDDS_{M/Me}- Ter, HTSEB_{M/H}- Ter, HTSEB_{M/Ac}- Ter y HTSEB_{M/Me}- Ter) con el fin de comparar la efectividad biológica para todos los casos.

En la *Figura V. 42* aparecen las fotografías con el estado de las plantas de berro (*Lepidium sativum*) utilizadas en el bioensayo trascurridas tres semanas tras la siembra y posterior aplicación de la formulación comercial y las formulaciones preparadas como complejo HDL-terbutilazina. En primer lugar se observa que el berro es sensible al herbicida, ya que en todos los casos el crecimiento de la planta ha sido mermado. Al comparar la eficacia biológica de la formulación comercial, no es posible apreciar diferencias significativas con la encontrada para la mayoría de las formulaciones de terbutilazina soportada en hidrotalcitas (*Figura V. 43*). Este hecho ha sido también observado para los tres herbicidas anteriormente estudiados, lo cual pone de manifiesto la utilidad de las formulaciones de liberación lenta desarrolladas para el control de malas hierbas a la misma dosis de aplicación (2 kg/ha para este caso) a las que se suele usar el herbicida en campo (*Worthing y Hance, 1991*).

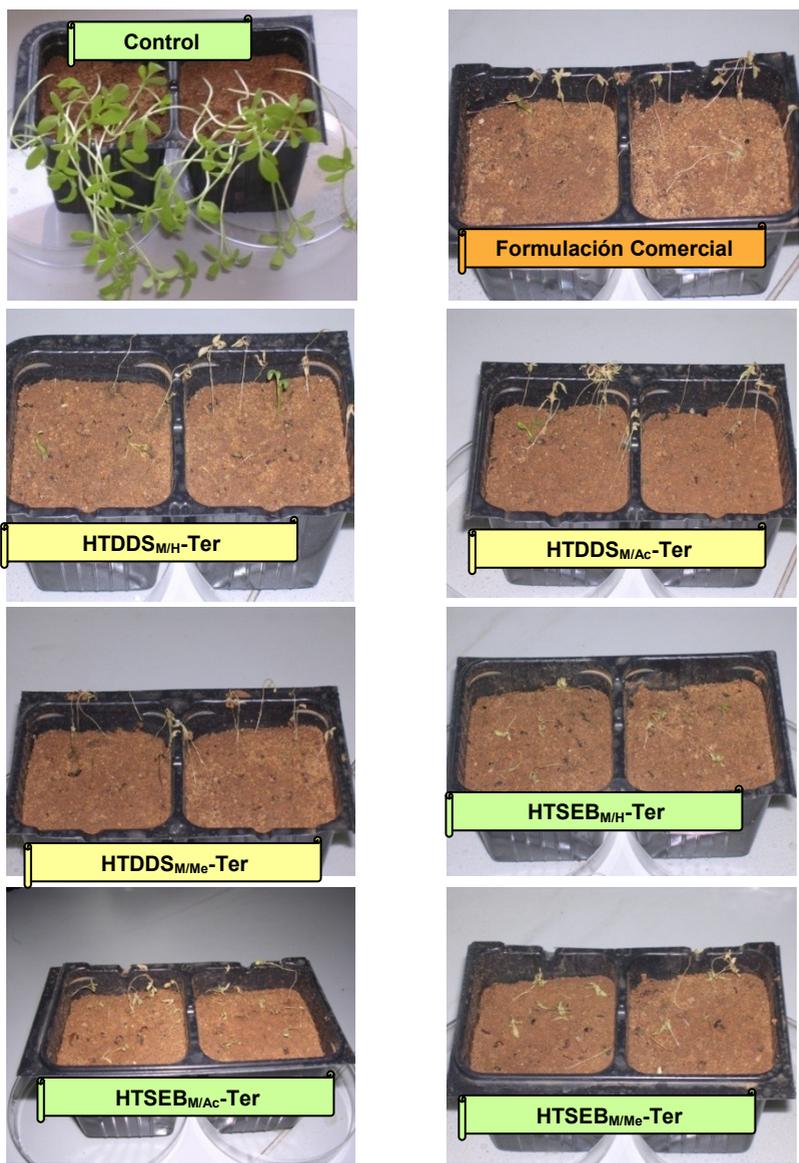


Figura V. 42. Bioensayo: Eficacia biológica de los complejos LDH-Terbutilazina para el control de berro en el suelo P2

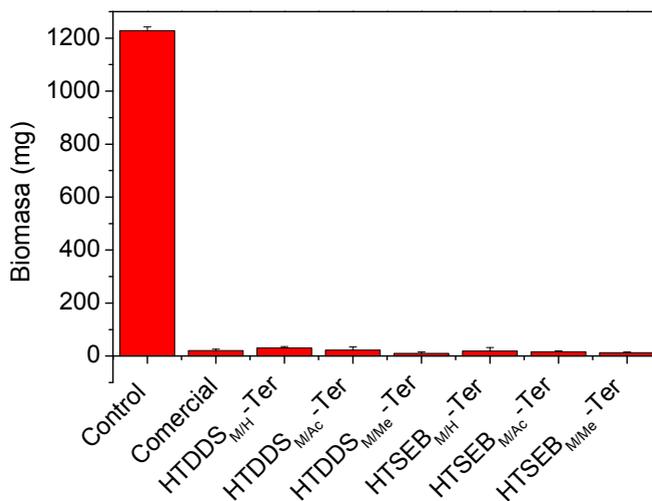


Figura V. 43. Evaluación del crecimiento del berro: biomasa aérea total (mg) tras la aplicación de diferentes formulaciones de terbutilazina.



CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES



A partir de los resultados obtenidos se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1. Se han sintetizado compuestos tipo hidrotalcita de Mg:Al, Mg:Fe, y Mg:Al:Fe, con los aniones CO_3^{2-} , Cl^- , DDS y SEB, cuya caracterización confirma una estructura laminar tipo hidrotalcita
2. Los estudios de adsorción-desorción de los herbicidas MCPA, carbetamida, metamitrona y terbutilazina empleando los HDLs como adsorbentes, muestran que la adsorción depende fundamentalmente de las características físico-químicas del herbicida, así como de la naturaleza interlaminar del HDL derivada del tipo de anión intercalado y del contenido del mismo.
 - La adsorción del herbicida aniónico MCPA, ha tenido lugar sobre HDLs inorgánicos mediante mecanismos de intercambio y reconstrucción del producto calcinado HT500 y se debe fundamentalmente a interacciones electrostáticas
 - La adsorción de los herbicidas neutros carbetamida, metamitrona y terbutilazina se incrementa mediante la modificación del carácter de la superficie de la hidrotalcita de hidrofílica a hidrofóbica, por la intercalación de los aniones orgánicos DDS y SEB (organohidrotalcitas). La interacción en estos casos es de tipo hidrofóbica entre la molécula de herbicida y las cadenas alifáticas de los aniones orgánicos intercalados en los HDLs, incrementándose con la longitud de las mismas
3. El incremento del contenido de anión orgánico de las organohidrotalcitas con DDS mejora su capacidad de adsorción de carbetamida, metamitrona y terbutilazina. Sin embargo, es un parámetro que debe ser optimizado, ya que una máxima transformación de la superficie del compuesto de hidrofílica a hidrofóbica no implica necesariamente un rendimiento óptimo en la adsorción del plaguicida sobre la organohidrotalcita.
4. La adsorción de los herbicidas neutros (o de baja polaridad) es menor a valores de pH próximos al pK_a del herbicida, probablemente debido a que la adsorción

de la molécula tiene lugar fundamentalmente en estado neutro. En el caso del MCPA, su adsorción disminuye al aumentar el valor del pH probablemente debido al aumento de la cantidad de iones OH^- y CO_3^{2-} en disolución, que compiten por los sitios de adsorción.

5. Las isotermas de adsorción, ponen de manifiesto la alta afinidad de los herbicidas por los HDLs seleccionados (en general isotermas de tipo L). En el caso de la Terbutilazina, la cantidad de herbicida adsorbida ha sido directamente proporcional a la concentración del herbicida (isoterma de tipo C).
6. Las experiencias de reciclabilidad de carbetamida y metamitrona ponen de manifiesto la posibilidad de reutilizar las organohidrotalcitas como adsorbentes.
7. Las cinéticas de liberación obtenidas en agua a partir de los complejos preparados soportando el herbicida en HDLs ponen de manifiesto que la liberación del herbicida se produce más lentamente que en las formulaciones del herbicida libre.
8. Los resultados de la lixiviación en columnas ponen de manifiesto, una disminución de las concentraciones de herbicidas en los lixiviados, así como un retraso en la lixiviación de los mismos, cuando se aplican como formulaciones de organohidrotalcitas respecto a la aplicación del herbicida libre.
9. Los perfiles de lixiviación dependen de las características del suelo y el herbicida, así como del adsorbente y forma de preparación de las formulaciones, lo que permite seleccionar estas variables para conseguir un perfil de lixiviación deseado. En general, la cantidad de herbicida lixiviado disminuye al aumentar el tiempo de residencia en las columnas de suelo, lo que se atribuye a una mayor incidencia de los procesos degradativos, que dependen a su vez del tipo de suelo estudiado.
10. Los bioensayos realizados con las formulaciones de HDLs, demostraron una efectividad biológica similar a las formulaciones del herbicida libre, a las dosis recomendadas para cada herbicida. Esto sugiere que los complejos preparados pueden ser aplicados, reduciendo la lixiviación del herbicida a través del perfil del suelo y manteniendo su eficacia en el control de plagas.

A la vista de las conclusiones anteriores se puede deducir que el trabajo presentado ofrece un avance tecnológico interesante sobre la aplicación doble de los

HDLs en los compartimentos ambientales, tanto en su uso como adsorbentes cuando el plaguicida es percibido como “contaminante” de aguas, o bien como soportes de formulaciones de liberación controlada cuando el plaguicida es valorado como “ingrediente activo”. Esto último posibilita la aplicación de estos agroquímicos de manera más efectiva en el campo, mitigando los riesgos de contaminación, reduciendo las cantidades necesarias para el control de plagas, y maximizando al mismo tiempo los beneficios derivados de su uso, lo que es socioeconómicamente y ambientalmente deseable.



CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA



6th EAP. The Sixth Environment Action Programme of the European Community 2002-2012. <http://ec.europa.eu/environment/newprg/index.htm> (02/06/2010). 2002.

6th EAP. The Sixth Environment Action Programme of the European Community 2002-2012. <http://ec.europa.eu/environment/newprg/index.htm> (02/06/2010). 2010.

Abdelhafid R., Houot S., y Barriuso E., (2000). Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. *Soil Biology and Biochemistry*, **32**, 3, p. 389-401.

AEPLA. Asociación Empresarial para la protección de las plantas: Memoria del ejercicio 2010. 2010.

Ahuja L. R., (1986). Characterization and modeling of chemical transfer to runoff. *Adv. Soil Sci.*, **4**, p. 149-188.

Aisawa S., Kudo H., Hoshi T., Takahashi S., Hirahara H., Umetsu Y., y Narita E., (2004). Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al-layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 11, p. 3987-3994.

Aisawa S., Ohnuma Y., Hirose K., Takahashi S., Hirahara H., y Narita E., (2005). Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction. *Applied Clay Science*, **28**, 1-4, p. 137-145.

Akins, M.M. The adsorption desorption and volatility of three dinitroaniline herbicides in soil. Univ. Microfilms Ind. Order 77-16 5 68, G.A. Als 87 (23), Alst 178914 Sec. 005. 1977.

Allen R., y Walker A., (1987). The Influence of Soil Properties on the Rates of Degradation of Metamitron, Metazachlor and Metribuzin. *Pesticide Science*, **18**, 2, p. 95-111.

Allmann R., (1968). Crystal Structure of Pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **B 24**, p. 972-&.

Ambrogì V., Fardella G., Grandolini G., y Perioli L., (2001). Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents - I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *International Journal of Pharmaceutics*, **220**, 1-2, p. 23-32.

Ambrogì V., Fardella G., Grandolini G., Perioli L., y Tiralti M. C., (2002). Intercalation Compounds of Hydrotalcite-like Anionic Clays With Anti-

inflammatory Agents, II: Uptake of Diclofenac for a Controlled Release Formulation. *AAPS PharmSciTech*, **3**, 3, p. 26.

Amin S., (1996). Humic substance uptake by hydrotalcites and PILCs

WATER RESEARCH. *Water Research*, **30**, 2, p. 299-306.

Amin S., y Jayson G. G., (1996). Humic substance uptake by hydrotalcites and pilcs. *Water Research*, **30**, 2, p. 299-306.

Anderson J. P. E., (1981). Soil-Moisture and the Rates of Biodegradation of Diolate and Triolate. *Soil Biology & Biochemistry*, **13**, 2, p. 155-161.

Anselme, C., Bruchet A, Mallevalle J. Influence and Removal of Organics in Drinking Water. 223-251. 1992. Chelsea, Mich, Duguet, J.P y Mallevalle, J. Lewis.

Araki D., Takase I., y Motoyama N., (2003). Leaching of pesticides applied to an experimental putting green and their fate in a reservoir. *Journal of Pesticide Sciences*, **28**, 1, p. 76-82.

ATSDR. Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (<http://www.atsdr.cdc.gov/>). 2010.

Bailey G. W., y White J. L., (1970). Factor influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Review*, **33**, p. 29-92.

Barceló D., (1993). Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water **643**.

Barrer R. M., (1989). Shape-selective sorbents based on clay minerals: a review. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 5, p. 385-395.

Barriga C., Gaitán M., Pavlovic I., Ulibarri M. A., Hermosín M. C., y Cornejo J., (2002). Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: Influence of the layer composition and interlayer anion. *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 4, p. 1027-1034.

Barriuso E., Laird D. A., Koskinen W. C., y Dowdy R. H., (1994). Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, **58**, 6, p. 1632-1638.

Barriuso E., y Koskinen W. C., (1996). Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Science Society of America Journal*, **60**, 1, p. 150-157.

- Bauer J., Behrens P., Speckbacher M., y Langhals H., (2003). Composites of perylene chromophores and layered double hydroxides: Direct synthesis, characterization; and photo- and chemical stability. *Advanced Functional Materials*, **13**, 3, p. 241-248.
- 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, p. 219-248.
- Bi E., Schmidt T. C., y Haderlein S. B., (2006). Sorption of Heterocyclic Organic Compounds to Reference Soils: Column Studies for Process Identification. *Environmental science & technology*, **40**, 19, p. 5962-5970.
- Bin Hussein M. Z., Zainal Z., Yahaya A. H., y Foo D. W. V., (2002). Controlled release of a plant growth regulator, 1-naphthaleneacetate from the lamella of Zn-Al-layered double hydroxide nanocomposite. *Journal of Controlled Release*, **82**, 2-3, p. 417-427.
- Bin Hussein M. Z., Yahaya A. H., Zainal Z., y Kian L. H., (2005). Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**, 8, p. 956-962.
- Bin Hussein M. Z., Hashim N., Yahaya A. H., y Zainal Z., (2009). Controlled Release Formulation of Agrochemical Pesticide Based on 4-(2,4-dichlorophenoxy)butyrate Nanohybrid. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **9**, 3, p. 2140-2147.
- Bish D. L., y Brindley G. W., (1977). Reinvestigation of Takovite, A Nickel Aluminum Hydroxy-Carbonate of Pyroaurite Group. *American Mineralogist*, **62**, 5-6, p. 458-464.
- Bish D. L., (1980). Anion-Exchange in Takovite - Applications to Other Hydroxide Minerals. *Bulletin de Mineralogie*, **103**, 2, p. 170-175.
- Biziuk M., Przyjazny A., Czerwinski J., y Wierowski M., (1996). Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. *Journal of Chromatography A*, **754**, 1-2, p. 103-123.
- Blasco T., Nieto J. M. L., Dejoz A., y Vazquez M. I., (1995). Influence of the acid-base character of supported vanadium catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of n-butane. *Journal of Catalysis*, **157**, 2, p. 271-282.

Boehm H. P., Steinle J., y Vieweger C., (1977). $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **16**, 4, p. 265-266.

Bollag J. M., y Myers C., (1992). Detoxification of Aquatic and Terrestrial Sites Through Binding of Pollutants to Humic Substances. *Science of the Total Environment*, **118**, p. 357-366.

Bonina F. P., Giannossi M. L., Medici L., Puglia C., Summa V., y Tateo F., (2008). Diclofenac-hydrotalcite: In vitro and in vivo release experiments. *Applied Clay Science*, **41**, 3-4, p. 165-171.

Bookin A. S., y Drits V. A., (1993). Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features. *Clays & Clay Minerals*, **41**, 5, p. 551-557.

Boroukhovitch, M. Plaguicidas y medio ambiente. En: Plaguicidas Agrícolas y su Impacto Ambiental. 1992. Montevideo, Uruguay, Serie Cuadernos. Fundación Prudencio Vázquez y Vega.

Bouraada M., Belhafaoui F., Ouali M. S., y de Mønorval L. C., (2009). Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg-Al layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 1, p. 463-467.

Bowman B. T., y Sans W. W., (1985). Partitioning Behavior of Insecticides in Soil-Water Systems .1. Adsorbent Concentration Effects. *Journal of Environmental Quality*, **14**, 2, p. 265-269.

Brady, N. C., and R. R. Weil, 1996, Soils and chemical pollution, The Nature and Properties of Soils: Prentiss Hall Intnal.

Brindley G. W., y Kikkawa S., (1980). Thermal-Behavior of Hydrotalcite and of Anion-Exchanged Forms of Hydrotalcite. *Clays and Clay Minerals*, **28**, 2, p. 87-91.

Brixie J. M., y Boyd S. A., (1994). Treatment of Contaminated Soils with Organoclays to Reduce Leachable Pentachlorophenol. *Journal of Environmental Quality*, **23**, 6, p. 1283-1290.

Brunauer S., Emmett P. H., y Teller E., (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 2, p. 309-319.

Brusseau M. L., y Rao P. S. C., (1989). Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Critical Reviews in Environmental Control*, **19**, 1, p. 33-99.

- Businelli D., (1997). Pig slurry amendment and herbicide coapplication effects on s-triazine mobility in soil: An adsorption-desorption study. *Journal of Environmental Quality*, **26**, 1, p. 102-108.
- Bussi J., Lopez A., Pena F., Timbal P., Paz D., Lorenzo D., y Dellacasa E., (2003). Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites. *Applied Catalysis A-General*, **253**, 1, p. 177-189.
- Calvet R., Terce M., y Arvieu J. C., (1980). Adsorption of pesticides by the soils and their constituents. Bibliographical review. *ANN.AGRONOM.*, **31**, 1-4, p. 33-385.
- Calvet R., (1989). Adsorption of Organic-Chemicals in Soils. *Environmental Health Perspectives*, **83**, p. 145-177.
- Capel P. D., y Larson S. J., (2001). Effect of scale on the behavior of atrazine in surface waters. *Environmental science & technology*, **35**, 4, p. 648-657.
- Carabias Martínez R., Rodríguez Gonzalo E., Fernández Laespada M., y Sánchez San Román F. J., (2000). Evaluation of surface- and ground-water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain). *Journal of Chromatography A*, **869**, 1-2, p. 471-480.
- Cardoso L. P., Tronto J., Crepaldi E. L., y Valim J. B., (2003). Removal of benzoate anions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **390**, p. 49-56.
- Cardoso L. P., y Valim J. B., (2004). Competition between three organic anions during regeneration process of calcined LDH. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 2-3, p. 481-485.
- Cardoso L. P., y Valim J. B., (2006). Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 5-6, p. 987-993.
- Cardoso L. P., Celis R., Cornejo J., y Valim J. B., (2006). Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**, 16, p. 5968-5975.
- Carlino S., (1997). The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics*, **98**, 1-2, p. 73-84.
- Carrizosa M. J., Calderón M. J., Hermosín M. C., y Cornejo J., (2000). Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Science of the Total Environment*, **247**, 2-3, p. 285-293.

Carrizosa M. J., Hermosín M. C., Koskinen W. C., y Cornejo J., (2003). Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides. *Soil Science Society of America Journal*, **67**, 2, p. 511-517.

Carson, R., 1962, Houghton Mifflin, New York.

Casanovas, J. Dioxinas y furanos. Problemática ambiental y metodología analítica. 1996. España, Ministerio de obras públicas, transportes y medio ambiente.

Caughley, J., Manamy, V., Heiden, K. Impact of the 1993 mouse plague. GRDC/Bureau of Resource Sciences. Occasional Paper No. 7. (Grains Research and

Development Corporation: Canberra.). 1994.

Cavani F., Trifirò F., y Vaccari A., (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, **11**, 2, p. 173-301.

Cecchi A. M., Koskinen W. C., Cheng H. H., y Haider K., (2004). Sorption-desorption of phenolic acids as affected by soil properties. *Biology and Fertility of Soils*, **39**, 4, p. 235-242.

Celis, R., 1996, Modelos de asociación Arcilla-Óxido-Materia orgánica del suelo en relación con la adsorción de compuestos orgánicos,

Celis R., Cox L., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1996). Retention of metamitron by model and natural particulate matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **65**, 1-4, p. 245-260.

Celis R., Cornejo J., Hermosín M. C., y Koskinen W. C., (1997a). Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Science Society of America Journal*, **61**, 2, p. 436-443.

Celis R., Cornejo J., Hermosín M. C., y Koskinen W. C., (1997b). Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Science Society of America Journal*, **61**, 2, p. 436-443.

Celis R., Barriuso E., y Houot S., (1998a). Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: Dissolved organic matter effects. *Journal of Environmental Quality*, **27**, 6, p. 1348-1356.

Celis R., Cornejo J., Hermosín M. C., y Koskinen W. C., (1998b). Sorption of atrazine and simazine by model associations of soil colloids. *Soil Science Society of America Journal*, **62**, 1, p. 165-171.

Celis R., y Koskinen W. C., (1999a). An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 2, p. 782-790.

Celis R., y Koskinen W. C., (1999b). An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 2, p. 782-790.

Celis R., Hermosín M. C., Cox L., y Cornejo J., (1999a). Sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids. *Environmental Science and Technology*, **33**, 8, p. 1200-1206.

Celis R., Koskinen W. C., Cecchi A. M., Bresnahan G. A., Carrisoza M. J., Ulibarri M. A., Pavlovic I., y Hermosín M. C., (1999b). Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **34**, 6, p. 929-941.

Celis R., Koskinen W. C., Hermosín M. C., Ulibarri M. A., y Cornejo J., (2000a). Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Science Society of America Journal*, **64**, 1, p. 36-43.

Celis R., Koskinen W. C., Hermosín M. C., Ulibarri M. A., y Cornejo J., (2000b). Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Science Society of America Journal*, **64**, 1, p. 36-43.

Celis R., Hermosín M. C., Carrizosa M. J., y Cornejo J., (2002a). Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 8, p. 2324-2330.

Celis R., Hermosín M., Cornejo L., Carrizosa M., y Cornejo J., (2002b). Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **82**, 8-9, p. 503-517.

Celis R., Trigo C., Facenda G., Hermosín M. D. C., y Cornejo J., (2007). Selective modification of clay minerals for the adsorption of herbicides widely used in olive groves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**, 16, p. 6650-6658.

Census Bureau (USCB). Historical Estimates of World Population. 2009. <http://www.census.gov/ipc/www/worldhis.html>. 14-6-2010.

Chara D., Pavlovic I., Bruna F., Ulibarri M. A., Draoui K., y Barriga C., (2010). Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double

hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*, **In Press, Corrected Proof**. DOI: 10.1016/j.clay.2010.08.002.

Chen H., Wang J. M., Pan T., Xiao H. M., Zhang J. Q., y Cao C. N., (2002). Effects of coprecipitated zinc on the structure and electrochemical performance of Ni/Al-layered double hydroxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 5, p. 489-496.

Cheng H. H., y Lehmann R. G., (1985). *Weed Sci.*, **33**, 2 SUPPL., p. 7-10.

Cheng, H.H. Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. 1990.

Chesters G., Simsiman G. V., Levy J., Alhajjar B. J., Fathulla R. N., y Harkin J. M., (1989). Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **110**, p. 1-74.

Chibwe K., y Jones W., (1989). Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14, p. 926-927.

Chiou C. T., Peters L. J., y Freed V. H., (1979). A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, **206**, 4420, p. 831-832.

Chiou C. T., y Kile D. E., (1994). Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environmental Science and Technology*, **28**, 6, p. 1139-1144.

Chiou, C. T., 2002, Partition and adsorption of organic contaminants in environmental system New York, John Wiley & Sons.

Chiron S., Valverde A., Fernandez-Alba A., y Barceló D., (1995). Automated sample preparation for monitoring groundwater pollution by carbamate insecticides and their transformation products. *Journal of AOAC International*, **78**, 6, p. 1346-1352.

Chisem I. C., y Jones W., (1994). Ion-Exchange Properties of Lithium Aluminum Layered Double Hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*, **4**, 11, p. 1737-1744.

Choy J. H., Choi S. J., Oh J. M., y Park T., (2007). Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, **36**, 1-3, p. 122-132.

Clearfield A., (1988). Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, **88**, 1, p. 125-148.

Clearfield A., Kieke M., Kwan J., Colon J. L., y Wang R. C., (1991). Intercalation of Dodecyl-Sulfate Into Layered Double Hydroxides. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **11**, 4, p. 361-378.

CNUMAD. Programa 21 de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo. Naciones Unidas, Nueva York. 1992.

Cole J. T. et al., (1997). Influence of buffers on pesticide and nutrient runoff from bermudagrass turf. *Journal of Environmental Quality*, **26**, 6, p. 1589-1598.

COM. 2002/0349 final, 2002. Commission communication. Towards a thematic strategy on the sustainable use of pesticides. 2002.

COM. nº 0128 final, 2007. Commission communication. Hacia una gestión sostenible del agua en la Unión Europea. 2007.

Combella J. H., (1989). The importance of weeds and the advantages and disadvantages of herbicide use. *Plant Protection Quarterly*, **4**, p. 14-32.

Constantino V. R. L., y Pinnavaia T. J., (1995). Basic Properties of Mg₁-X(2+)Al_x(3+) Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide Chloride and Sulfate Anions. *Inorganic Chemistry*, **34**, 4, p. 883-892.

Cooper, C. M., F. R. Schiebe, and J. C. Ritchie, 1991, 5th Federal Interagency Las Vegas, N.V. 18-21 Mar. 1991. Fed Energy Reg. Comm., Washington, DC.

Cornejo J., Hermosín M. C., White J. L., Barnes J. R., y Hem S. L., (1983). Role of ferric iron in the oxidation of hydrocortisone by sepiolite and palygorskite. *Clays & Clay Minerals*, **31**, 2, p. 109-112.

Cornejo, J., and M. C. Hermosín, 1996, Humic Substances in Terrestrial Ecosystem: Interaction of humic substances and soil clays., in A Piccolo ed., Amsterdam, Elsevier, p. 507.

Cornejo J., Celis R., Pavlovic I., Ulibarri M. A., y Hermosín M. C., (2000a). Structural changes in phenol-intercalated hydrotalcite caused by heating. *Clay Minerals*, **35**, 5, p. 771-779.

Cornejo J., Celis R., Pavlovic I., Ulibarri M. A., y Hermosin M. C., (2000b). Structural changes in phenol-intercalated hydrotalcite caused by heating. *Clay Minerals*, **35**, 5, p. 771-779.

Cornejo, J., R. Celis, L. Cox, and M. C. Hermosín, 2004, Pesticide-clay interactions and formulations, in F Wypych and KG Satyanarayana eds., *Clay Surfaces: Fundamentals and applications*: Amsterdam, Elsevier, p. 247-266.

Cornejo J., Celis R., Pavlovic I., y Ulibarri M. A., (2008). Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, **43**, 2, p. 155-175.

Cortinas, C. Actividades de Preparación del Plan Nacional de Implementación (PNI) de la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) y de los Planes de Acción Nacional sobre Lindano, Dioxinas, Furanos y Hexaclorobenceno: El hexaclorobenceno en perspectiva. Dirección de Investigación sobre Sustancias Químicas y Riesgos Ecotoxicológicos. Instituto Nacional de Ecología-SEMARNAT. 2003. México.

Costantino, U., and M. Nocchetti, 2002, *Layered double hydroxides: present and future*, Nova Science Publishers, Inc., New York.

Cox L., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1992). Distribution coefficient of methomyl in soils from different depths. *Fresenius Environmental Bulletin*, **1**, 7, p. 445-449.

Cox L., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1994a). Interactions of methomyl with montmorillonites. *Clay Minerals*, **29**, 5, p. 767-774.

Cox L., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1994b). Retention of thiazafluron by surface horizons of some Spanish soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, **3**, 3, p. 129-134.

Cox L., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1995). Adsorption Mechanisms of Thiazafluron in Mineral Soil Clay Components. *European Journal of Soil Science*, **46**, 3, p. 431-438.

Cox L., Celis R., Hermosín M. C., Becker A., y Cornejo J., (1997). Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **65**, 2, p. 151-161.

Cox L., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1999a). Leaching of simazine in organic-amended soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **30**, 11-12, p. 1697-1706.

Cox L., Calderón M. J., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1999b). Leaching of clopyralid and metamitron under conventional and reduced tillage systems. *Journal of Environmental Quality*, **28**, 2, p. 605-610.

Cox L., Celis R., Hermosín M. C., y Cornejo J., (2000). Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 1, p. 93-99.

Cox L., Cecchi A., Celis R., Hermosín M. C., Koskinen W. C., y Cornejo J., (2001). Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Science Society of America Journal*, **65**, 6, p. 1688-1695.

Crepaldi E. L., Tronto J., Cardoso L. P., y Valim J. B., (2002). Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **211**, 2-3, p. 103-114.

Cruz-Guzman M., Celis R., Hermosín M. C., y Cornejo J., (2004). Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonite Modified with Natural Organic Cations. *Environmental Science and Technology*, **38**, 1, p. 180-186.

Dabrowski A., (2001). Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**, 1-3, p. 135-224.

Dabrowski J. M., Peall S. K. C., Van Niekerk A., Reinecke A. J., Day J. A., y Schulz R., (2002). Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. *Water Research*, **36**, 20, p. 4975-4984.

De Bertrand N., y Barceló D., (1991). Photodegradation of the carbamate pesticides aldicarb, carbaryl and carbofuran in water. *Analytica Chimica Acta*, **254**, 1-2, p. 235-244.

De Jonge H., y Mittelmeijer-Hazeleger M. C., (1996). Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: Nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms. *Environmental Science and Technology*, **30**, 2, p. 408-413.

De Jonge H., Jacobsen O. H., De Jonge L. W., y Moldrup P., (1998). Particle-facilitated transport of prochloraz in undisturbed sandy loam soil columns. *Journal of Environmental Quality*, **27**, 6, p. 1495-1503.

De Jonge H., De Jonge L. W., y Jacobsen O. H., (2000). [¹⁴C]glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Management Science*, **56**, 10, p. 909-915.

De Roy, A., C. Forano, K. El Malki, and J. P. Besse, 1992, Expanded clays and other microporous solids, in ML Occelli and HE Robson eds., *Synthesis of Microporous Materials*: New York, Van Nostrand Reinhold.

Del Arco M., Guy R. D., Martín C., Rives V., y Rocha J., (2004). Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 11, p. 3954-3962.

Del Hoyo C., (2007). Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied Clay Science*, **36**, 1-3, p. 103-121.

Desmoras J., (1963). *Journ, C.R.Etud.Herbic.Conf: COLUMA*, **2**, 14.

Dos Reis M. J., Silvério F., Tronto J., y Valim J. B., (2004). Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 2-3, p. 487-492.

Draper W. M., y Crosby D. G., (1983). The Photochemical Generation of Hydrogen-Peroxide in Natural-Waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **12**, 1, p. 121-126.

Drezdson M. A., (1988). Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors. *Inorganic Chemistry*, **27**, 25, p. 4628-4632.

Dubus I. G., Barriuso E., y Calvet R., (2001). Sorption of weak organic acids in soils: Clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere*, **45**, 6-7, p. 767-774.

Dupin J. C., Martinez H., Guimon C., Dumitriu E., y Fehete I., (2004). Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization. *Applied Clay Science*, **27**, 1-2, p. 95-106.

Durand G., Barceló D., Albaigés J., y Mansour M., (1990a). Utilisation of liquid chromatography in aquatic photodegradation studies of pesticides: A comparison between distilled water and seawater. *Chromatographia*, **29**, 3-4, p. 120-124.

Durand G., Barceló D., Albaigés J., y Mansour M., (1990b). Utilisation of liquid chromatography in aquatic photodegradation studies of pesticides: A comparison between distilled water and seawater. *Chromatographia*, **29**, 3-4, p. 120-124.

Durand G., De Bertrand N., y Barceló D., (1991). Applications of thermospray liquid chromatography-mass spectrometry in photochemical studies of pesticides in water. *Journal of Chromatography*, **554**, 1-2, p. 233-250.

Dutta P. K., y Puri M., (1989). Anion exchange in lithium aluminate hydroxides. *Journal of Physical Chemistry*, **93**, 1, p. 376-381.

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

El-Nahhal Y., Nir S., Serban C., Rabinovitch O., y Rubin B., (2000). Montmorillonite-phenyltrimethyl ammonium yields environmentally improved formulations of hydrophobic herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 10, p. 4791-4801.

Esumi K., y Yamamoto S., (1998). Adsorption of sodium dodecyl sulfate on hydrotalcite and adsorbilization of 2-naphthol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **137**, 1-3, p. 385-388.

Evans, D.G., Slade, R.C.T. Structural aspects of layered double hydroxides. Evans, D. G. and Duan, X. 119, 1-87. 2005.

FAO. Agua y desarrollo agrícola sostenible. Una estrategia para la aplicación del Plan de Acción de Mar del Plata para el decenio de 1990. Roma. 1990.

FAO. An analysis of the responses to the second international questionnaire on the international code of conduct on the distribution and use of pesticides. FAO. 1996. Roma, Italia.

FAO. El estado de la inseguridad alimentaria en el mundo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. 2008a.

FAO. Adaptación al cambio climático y mitigación del mismo: los desafíos y las oportunidades para la seguridad alimentaria. Documento informativo preparado para la Conferencia de Alto Nivel sobre Seguridad Alimentaria Mundial: los Desafíos del Cambio Climático y la Bioenergía. 2008b. Roma.

Feitknecht W., y Fischer G., (1935). *Helvetica Chimica Acta*, **18**, p. 555.

Feitknecht W., (1942). The formation of double hydroxides between bi- and tri-valent metals. *Helvetica Chimica Acta*, **25**, p. 555-569.

Feng Y. J., Li D. Q., Wang Y., Evans D. G., y Duan X., (2006). Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 4, p. 789-794.

Fermanich K. J., Bland W. L., Lowery B., y McSweeney K., (1996). Irrigation and tillage effects on atrazine and metabolite leaching from a sandy soil. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 6, p. 1291-1299.

Fernandez-Gutierrez A., Martinez-Vidal J. L., Arrebola-Liebanas F. J., Gonzalez-Casado A., y Vilchez J. K., (1998). Determination of endosulfan and some pyrethroids in waters by micro liquid-liquid extraction and GC-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **360**, 5, p. 568-572.

Fernández-Pérez M., González-Pradas E., Ureña-Amate M. D., Wilkins R. M., y Lindup I., (1998). Controlled release of imidacloprid from a lignin matrix: Water release kinetics and soil mobility study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 9, p. 3828-3834.

Ferreira J. A., Martin-Neto L., Vaz C. M. P., y Regitano J. B., (2002). Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian Oxisol. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 5, p. 1665-1670.

Fetter G., (1997). Sorption of I-131(-) by hydrotalcites

JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **221**, 1-2, p. 63-66.

Finlayson, B., and M. Silburn, 1996, Soil, nutrient and pesticide movement from different land use practices, and subsequent transport by rivers and streams, in HM Hunter, AG Eyles, and GE Rayment eds., Downstream effects of Land Use (Eds H. M. Hunter, A. G. Eyles, and G. E. Rayment.) pp. 129-140. (Department of Natural Resources, Queensland.): Queensland, Department of Natural Resources, p. 40-129.

Flores-Céspedes F., González-Pradas E., Fernández-Pérez M., Villafranca-Sánchez M., Socías-Viciana M., y Ureña-Amate M. D., (2002). Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 3, p. 880-888.

Flury M., (1996). Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - A review. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 1, p. 25-45.

FOCUS. FOCUS groundwater scenarios in the EU review of active substances. Report of the FOCUS Groundwater Scenarios Workgroup, EC Document Reference Sanco/321/2000 rev.2. 202 pp. 2000.

FOCUS. FOCUS surface water scenarios in the EU evaluation process under 91/414/EEC. Report of the FOCUS Working Group on Surface Water Scenarios, EC Document Reference SANCO/4802/2001-rev.2. (<http://viso.ei.jrc.it/focus>). 2001.

Forano, C., T. Hibino, F. Leroux, and C. Taviot-Guého, 2006, Layered double hydroxides, in F Bergaya, BKG Theng, and G Lagaly eds., Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1: Elsevier.

Frenich A. G., Espada M. D. P., Vidal J. L. M., y Molina L., (2001). Broad-spectrum determination of pesticides in groundwater by gas chromatography with electron capture detection, nitrogen-phosphorus detection, and tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, **84**, 6, p. 1751-1762.

Funari E., Donati L., Sandroni D., y Vighi M., (1995). Pesticide levels in groundwater: Values and limitations of monitoring. *Pesticide Risk in Groundwater*, p. 3-44.

Gamble D. S., y Khan S. U., (1985). Atrazine Hydrolysis in Soils - Catalysis by the Acidic Functional-Groups of Fulvic-Acid. *Canadian Journal of Soil Science*, **65**, 3, p. 435-443.

Gámiz B., Celis R., Hermosín M. C., y Cornejo J., (2010). Organoclays as soil amendments to increase the efficacy and reduce the environmental impact of the herbicide fluometuron in agricultural soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**, 13, p. 7893-7901.

Gamon M., Saez E., Gil J., y Boluda R., (2003). Direct and indirect exogenous contamination by pesticides of rice-farming soils in a Mediterranean wetland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **44**, 2, p. 141-151.

Gaston L. A., y Locke M. A., (1996). Bentazon mobility through intact, unsaturated columns of conventional and no-till Dundee soil. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 6, p. 1350-1356.

Gerritse, R. G., J. A. Adeney, and M. L. Sharma, 1991, Henry' s law and the mobility of organochlorines in soils. in ID Moore ed., *Modelling the Fate of Chemicals in the Environment*: Canberra, CRES, ANU, p. 6-61.

Gerstel P., Hoffmann R. C., Lipowsky P., Jeurgens L. P. H., Bill J., y Aldinger F., (2006). Mineralization from aqueous solutions of zinc salts directed by amino acids and peptides. *Chemistry of Materials*, **18**, 1, p. 179-186.

Gerstl Z., y Mingelgrin U., (1984). Sorption of organic substances by soils and sediments. *Journal of Environmental Science & Health, Part B*, B19, p. 3.

Gerstl Z., Nasser A., y Mingelgrin U., (1998). Controlled Release of Pesticides into Soils from Clay - Polymer Formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 9, p. 3797-3802.

Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., y Smith D., (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and

its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, p. 3973-3993.

Gillman G. P., (2010). Charged clays: An environmental solution. *Applied Clay Science*, **In Press, Corrected Proof**.

Gish T. G., Shirmohammadi A., y Wienhold B. J., (1994). Field-scale mobility and persistence of commercial and starch- encapsulated atrazine and alachlor. *Journal of Environmental Quality*, **23**, 2, p. 355-359.

Gordijo C. R., Barbosa C. A. S., Ferreira A. M. D. C., Constantino V. R. L., y Silva D. D., (2005). Immobilization of ibuprofen and copper-ibuprofen drugs on layered double hydroxides. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **94**, 5, p. 1135-1148.

Goswamee R. L., Sengupta P., Bhattacharyya K. G., y Dutta D. K., (1998). Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **13**, 1, p. 21-34.

Graber E. R., Dror I., Bercovich F. C., y Rosner M., (2001). Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. *Chemosphere*, **44**, 4, p. 805-811.

Green R.E., y Yamane V.K., (1970). Precision in pesticide adsorption for environmental partitioning tendency. *Soil Science Society of America Journal*, **34**, p. 353-355.

Green R.E., J. M. Davidson, and J. W. Biggar, 1980, Assessment of methods for determining adsorption – desorption of organic chemicals. En "Agroquímicas en suelos".

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

Green R. E., y Karickhoff S. W., (1990). Sorption estimates for modeling. *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*, p. 79-101.

Gregg, S. J., and K. S. W. Sing, 1982, Adsorption, Surface area and Porosity London, Academic Press.

Grover R., y Hance R. J., (1970). Effect of Ratio of Soil to Water on Adsorption of Linuron and Atrazine. *Soil Science*, **109**, 2, p. 136-&.

Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., y McCarthy J. F., (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environmental Science and Technology*, **28**, 1, p. 38-46.

Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., y McCarthy J. F., (1995). Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2, p. 219-229.

Guo S. C., Evans D. G., y Li D. Q., (2006). Preparation of CI Pigment 52 : 1 anion-pillared layered double hydroxide and the thermo- and photostability of the resulting intercalated material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 5-6, p. 1002-1006.

Gustafson D. I., (1989). Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **8**, 4, p. 339-357.

Hamaker, J.W., Thompson, J.M. Adsorption. Organic Chemicals In The Soil Environment. Goring, C. M. and Hamaker, J. M. 49-143. 1972. Dekker, New York.

Hance R. J., (1967). The speed of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Research*, **7**, 1, p. 29-36.

Hermosín M. C., Cornejo J., y Rodríguez J. L. P., (1987). Adsorption and Desorption of Maleic Hydrazide As A Function of Soil Properties. *Soil Science*, **144**, 4, p. 250-256.

Hermosín M. C., y Cornejo J., (1992). Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere*, **24**, 10, p. 1493-1503.

Hermosín M. C., Pavlovic I., Ulibarri M. A., y Cornejo J., (1993). Trichlorophenol adsorption on layered double hydroxide: A potential sorbent. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering*, **28**, 9, p. 1875-1888.

Hermosín M. C., Crabb A., y Cornejo J., (1995). Sorption capacity of organo-clays for anionic and polar organic contaminants. *Fresenius Environmental Bulletin*, **4**, 8, p. 514-519.

Hermosín M. C., Pavlovic I., Ulibarri M. A., y Cornejo J., (1996). Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: Sorption capacity and mechanism. *Water Research*, **30**, 1, p. 171-177.

Hermosín M. C., Calderón M. J., Aguer J. P., y Cornejo J., (2001). Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest Management Science*, **57**, 9, p. 803-809.

Hermosín M. C., Celis R., Facenda G., Carrizosa M. J., Ortega-Calvo J. J., y Cornejo J., (2006). Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays. *Soil Biology and Biochemistry*, **38**, 8, p. 2117-2124.

Hernández-Moreno M. J., Ulibarri M. A., Rendon J. L., y Serna C. J., (1985). IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, **12**, 1, p. 34-38.

Herwig U., Klumpp E., Narres H. D., y Schwuger M. J., (2001). Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, **18**, 5-6, p. 211-222.

Hole S. J., McClure N. C., y Powles S. B., (2001a). Rapid degradation of carbetamide upon repeated application to Australian soils. *Soil Biology & Biochemistry*, **33**, 6, p. 739-745.

Hole S. J. W., McClure N. C., y Powles S. B., (2001b). Persistence and management of enhanced carbetamide biodegradation in soil. *Weed Research*, **41**, 4, p. 341-349.

Holtermuller K. H. et al., (1993). Treatment for Benign Gastric-Ulcers with Low-Dose Antacid Versus Ranitidine - Results of A Double-Blind, Randomly Allocated, Multicenter Trial. *European Journal of Gastroenterology & Hepatology*, **5**, p. S139-S144.

Houri B., Legrouri A., Barroug A., Forano C., y Besse J. P., (1998a). Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **63**, 5, p. 732-740.

Houri B., Legrouri A., Barroug A., Forano C., y Besse J. P., (1998b). Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **63**, 5, p. 732-740.

Huheey, J. E., E. A. Keiter, and R. L. Keiter, 1993, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* New York, Harper Collins.

Hwang S. H., Han Y. S., y Choy J. H., (2001). Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and nutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts. *BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, **22**, 9, p. 1019-1022.

Inacio J., Taviot G., Forano C., y Besse J. P., (2001). Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **18**, 5-6, p. 255-264.

Isensee A. R., Nash R. G., y Helling C. S., (1990). Effect of Conventional Vs No-Tillage on Pesticide Leaching to Shallow Groundwater. *Journal of Environmental Quality*, **19**, 3, p. 434-440.

Ishihara Y., y Okabe S., (1981). Effects of Cholestyramine and Synthetic Hydrotalcite on Acute Gastric Or Intestinal Lesion Formation in Rats and Dogs. *Digestive Diseases and Sciences*, **26**, 6, p. 553-560.

Jarvis N. J., (2007). A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, **58**, 3, p. 523-546.

Jayashree R. S., y Kamath P. V., (2002). Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells. *Journal of Power Sources*, **107**, 1, p. 120-124.

Jaynes W. F., y Boyd S. A., (1991). Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays & Clay Minerals*, **39**, 4, p. 428-436.

JCPDS. Joint Comitte on Powder Diffraction Standars. 1995. Pennsylvania, U.S.A, International Centre for Diffraction Data.

Johnson R. M., y Pepperman A. B., (1998). Release of atrazine and alachlor from clay-oxamide controlled-release formulations. *Pesticide Science*, **53**, 3, p. 233-240.

Johnstone, P., I. Minchinton, R. L. Amor, G. Code, and M. Incerti, 1986, The long-term persistence effects of trifluralin, chlorsulfuron and diclofop-methyl in three Victorian soils., in G Code ed., First National Workshop on Persistence of Herbicide Residues in Soil in Wheat Cropping Systems in Australia: Research, Vic., Rutherglen Research Institute, p. 35.

Kagunya W., Hassan Z., y Jones W., (1996). Catalytic properties of layered double hydroxides and their calcined derivatives. *Inorganic Chemistry*, **35**, 21, p. 5970-5974.

Kalbitz K., Solinger S., Park J. H., Michalzik B., y Matzner E., (2000). Controls on the dynamics dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science*, **165**, 4, p. 277-304.

Kameda T., Miyano Y., Yoshioka T., Uchida M., y Okuwaki A., (2000). New treatment methods for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminum oxide. *Chemistry Letters*, 10, p. 1136-1137.

- Kang M. J., Rhee S. W., Moon H., Neck V., y Fanghanel T., (1996). Sorption of MO(4)(-) (M=Tc, Re) on Mg/Al layered double hydroxide by anion exchange. *Radiochimica Acta*, **75**, 3, p. 169-173.
- Kaufman D. D., y Kearney P. C., (1970). Microbial degradation of s-triazine herbicides. *Residue reviews*, **32**, p. 235-265.
- Khan A. I., Lei L. X., Norquist A. J., y O'Hare D., (2001). Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide. *Chemical Communications*, **22**, p. 2342-2343.
- Khan, S. U., 1980, Physicochemical processes affecting pesticides in soils, in A Walker ed., Pesticides in soil environment: Amsterdam, Elsevier Sci. Publ., p. 29-118.
- Kharas G. B. et al., (2006). Solid-state polyelectrolyte complexes of branched poly(ethylenimine) and sodium lauryl sulfate. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, **A43**, 2, p. 213-220.
- Kladivko E. J., Brown L. C., y Baker J. L., (2001). Pesticide Transport to Subsurface Tile Drains in Humid Regions of North America. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **31**, 1, p. 1-62.
- Kloppel H., Kordel W., y Stein B., (1997). Herbicide transport by surface runoff and herbicide retention in a filter strip - Rainfall and runoff simulation studies. *Chemosphere*, **35**, 1-2, p. 129-141.
- Kloprogge J. T., y Frost R. L., (1999a). Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts. *Applied Catalysis A-General*, **184**, 1, p. 61-71.
- Kloprogge J. T., y Frost R. L., (1999b). Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*, **146**, 2, p. 506-515.
- Klumpp E., Contreras-Ortega C., Klahre P., Tino F. J., Yapar S., Portillo C., Stegen S., Queirolo F., y Schwuger M. J., (2003). Sorption of 2,4-dichlorophenol on modified hydrotalcites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **230**, 1-3, p. 111-116.
- Kookana R. S., y Aylmore L. A. G., (1993). Retention and release of diquat and paraquat herbicides in soils. *Australian Journal of Soil Research*, **31**, 1, p. 97-109.

Kookana R. S., Di H. J., y Aylmore L. A., (1995). A field study of leaching and degradation of nine pesticides in a sandy soil. *Australian Journal of Soil Research*, **33**, 6, p. 1019-1030.

Kookana R. S., Baskaran S., y Naidu R., (1998). Pesticide fate and behaviour in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: a review. *Australian Journal of Soil Research*, **36**, 5, p. 715-764.

Kopka H., Beneke K., y Lagaly G., (1988). Anionic surfactants between double metal hydroxide layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, **123**, 2, p. 427-436.

Koskinen W. C., Oconnor G. A., y Cheng H. H., (1979). Characterization of Hysteresis in the Desorption of 2,4,5-T from Soils. *Soil Science Society of America Journal*, **43**, 5, p. 871-874.

Koskinen, W. C., and S. S. Harper, 1990, The retention process: mechanism., in HH Cheng ed., *Pesticides in soil environment: Processes, impacts and modeling*: SSSA, Madison, WI., p. 51-77.

Kovanda F., Kovacsova E., y Kolousek D., (1999). Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination-rehydration-anion exchange processes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **64**, 9, p. 1517-1528.

Kretschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., Elimelech, M. Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. 66, 121-193. 1999.

Kuivila K. M., y Foe C. G., (1995). Concentrations, transport and biological effects of dormant spray pesticides in the San Francisco Estuary, California. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**, 7, p. 1141-1150.

Kuk W. K., y Huh Y. D., (1998). Preferential intercalation of organic anions into layered double hydroxide. *BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, **19**, 10, p. 1032-1036.

Kwon T., Tsigdinos G. A., y Pinnavaia T. J., (1988). Pillaring of Layered Double Hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions. *Journal of the American Chemical Society*, **110**, 11, p. 3653-3654.

Laabs V., Amelung W., Pinto A., y Zech W., (2002). Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 1, p. 256-268.

Labajos, F. M., 1993, Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca (España),

Laegdsmand M., Villholth K. G., Ullum M., y Jensen K. H., (1999). Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma*, **93**, 1-2, p. 33-59.

Lagaly, G., 1986, Smectitic clays as ionic macromolecules, in AD Wilson and HJ Prosser eds., *Developments of Ionic Polymers*: London, Elsevier, p. 77-140.

Lagaly G., (2001). Pesticide-clay interactions and formulations. *Applied Clay Science*, **18**, 5-6, p. 205-209.

Laird, D.A. Interactions between Atrazine and Smectite Surfaces. 630, 85-100. 1996.

Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., De Roy A., y Besse J. P., (1999). Removal of pesticides from water by anionic clays. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **96**, 3, p. 470-478.

Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., De Roy A., y Besse J. P., (2000). Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *Journal of Materials Chemistry*, **10**, 4, p. 1007-1011.

Lampman W., (1995). Susceptibility of groundwater to pesticide and nitrate contamination in predisposed areas of southwestern Ontario. *Water Quality Research Journal of Canada*.

Larsson M. H., y Jarvis N. J., (2000). Quantifying interactions between compound properties and macropore flow effects on pesticide leaching. *Pest Management Science*, **56**, 2, p. 133-141.

Lebaron H. M., (1990). Weed Science in the 1990S - Will It be Forward Or in Reverse. *Weed Technology*, **4**, 3, p. 671-689.

Lee J. H., Rhee S. W., y Jung D. Y., (2004a). Solvothermal ion exchange of aliphatic dicarboxylates into the gallery space of layered double hydroxides immobilized on Si substrates. *Chemistry of Materials*, **16**, 19, p. 3774-3779.

Lee P. C., Steenhuis T. S., Timmons M. B., y Haith D. A., (2004b). Modeling pesticide volatilization from turf. *Proceedings of the 1St International Conference on Turfgrass Management and Science Sports Fields*, 661, p. 433-440.

Lefèvre G., (2004). In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science*, **107**, 2-3, p. 109-123.

Legrouri A., Badreddine M., Barroug A., De Roy A., y Besse J. P., (1999). Influence of pH on the synthesis of the Zn-Al-nitrate layered double hydroxide and the exchange of nitrate by phosphate ions. *Journal of Materials Science Letters*, **18**, 13, p. 1077-1079.

Leifer, A., 1988, The kinetics of environmental aquatic photochemistry Washington, American Chemical Society.

Leroux F., Adachi-Pagano M., Intissar M., re S., Forano C., y Besse J. P., (2001). Delamination and restacking of layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 1, p. 105-112.

Levanon D., Codling E. E., Meisinger J. J., y Starr J. L., (1993). Mobility of agrochemicals through soil from two tillage systems. *Journal of Environmental Quality*, **22**, 1, p. 155-161.

Li F., Zhang L., Evans D. G., Forano C., y Duan X., (2004). Structure and thermal evolution of Mg-Al layered double hydroxide containing interlayer organic glyphosate anions. *Thermochimica Acta*, **424**, 1-2, p. 15-23.

Li,F., Duan,X. Applications of layered double hydroxides. Evans, D. G. and Duan, X. 119, 193-223. 2005.

Li L., Zhang N., Liu S. J., y Chen D. Z., (2005). Preferential intercalation of isomeric but-2-enedioate anions into the layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 10, p. 1844-1848.

Li W. Z., Lu J., Chen J. S., Li G. D., Jiang Y. S., Li L. S., y Huang B. Q., (2006). Phenoxymethylpenicillin-intercalated hydrotalcite as a bacteria inhibitor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **81**, 1, p. 89-93.

Ludvik J., Jirkovsky J., Urban J., y Zuman P., (1999). Acid hydrolysis of 1,6-dihydro-4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one (1,6-dihydrometamitron). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 9, p. 3879-3885.

Lyman, W. J., W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt, 1990, Handbook of Chemical Property Estimation Methods Washington, DC, American Chemical Society.

Margulies L., Stern T., y Rubin B., (1994). Slow-Release of S-Ethyl Dipropylcarbamothioate from Clay Surfaces. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**, 5, p. 1223-1227.

MARM. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Anuario de Estadística 2008. 2009. Madrid.

Martins J. M., y Mermoud A., (1998). Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, **33**, 1-2, p. 187-210.

Mascolo G., y Marino O., (1980). New Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminum Hydroxides. *Mineralogical Magazine*, **43**, 329, p. 619-621.

Mbakaya C. F. L., (1994). The status of pesticide usage in East Africa. *Journal of Health Science*, **1**, p. 37-41.

McCarthy J. F., y Zachara J. M., (1989). Subsurface transport of contaminants: Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environmental Science and Technology*, **23**, p. 496-502.

McGechan M. B., y Lewis D. R., (2002). Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, part 1: General principles. *Biosystems Engineering*, **83**, 3, p. 255-273.

Meng J., Zhang H., Evans D. G., y Duan X., (2005). Novel layered pesticide slow/controlled release materials - Supramolecular structure and slow release property of glyphosate intercalated layered double hydroxides. *Chinese Science Bulletin*, **50**, 8, p. 745-751.

Meng W., Li F., Evans D. G., y Duan X., (2004). Preparation and intercalation chemistry of magnesium-iron(III) layered double hydroxides containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions. *Materials Research Bulletin*, **39**, 9, p. 1185-1193.

Merkle, M. G., and R. W. Bovey, 1974, Movement of pesticides in surface water merkel), in WD Guenzi ed., Pesticides in soil and water: Wisconsin, Madison, p. 95-105.

Meyn M., Beneke K., y Lagaly G., (1990). Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, **29**, 26, p. 5201-5207.

Meyn M., Beneke K., y Lagaly G., (1993). Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. *Inorganic Chemistry*, **32**, 7, p. 1209-1215.

Mishael Y. G., Undabeytia T., Rabinovitz O., Rubin B., y Nir S., (2002). Slow-release formulations of sulfometuron incorporated in micelles adsorbed on montmorillonite. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 10, p. 2864-2869.

Miyata S., (1975). The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-i: The systems Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^- , Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^- and Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^- . *Clays and Clay Minerals*, **23**, 5, p. 369-370, IN13,371.

Miyata S., y Okada A., (1977). Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties-The systems Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} and Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-} . *Clays and Clay Minerals*, **25**, 1, p. 14-18.

Miyata S., y Hiros T., (1978). Adsorption of N_2 , O_2 , CO_2 and H_2 on hydrotalcite-like system: Mg^{2+} - Al^{3+} - $(Fe(CN)_6)^{4-}$. *Clays & Clay Minerals*, **26**, p. 441-447.

Miyata S., (1980). Physicochemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. *Clays and Clay Minerals*, **28**, 1, p. 50-56.

Miyata S., (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays & Clay Minerals*, **31**, 4, p. 305-311.

Mohanambe L., y Vasudevan S., (2005). Structure of a cyclodextrin functionalized anionic clay: XRD analysis, spectroscopy, and computer simulations. *Langmuir*, **21**, 23, p. 10735-10742.

Moorman T. B., Cowan J. K., Arthur E. L., y Coats J. R., (2001a). Organic amendments to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. *Biology and Fertility of Soils*, **33**, 6, p. 541-545.

Moorman T. B., Cowan J. K., Arthur E. L., y Coats J. R., (2001b). Organic amendments to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. *Biology and Fertility of Soils*, **33**, 6, p. 541-545.

Mortland, M.M. Clay-Organic Complexes and Interactions. 22, 75-117. 1970.

Mortland M. M., Shaobai S., y Boyd S. A., (1986). Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays & Clay Minerals*, **34**, 5, p. 581-585.

Nakamoto, K., 1986, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York.

Narayanan S., y Krishna K., (1998). Hydrotalcite-supported palladium catalysts Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation. *Applied Catalysis A-General*, **174**, 1-2, p. 221-229.

Narine D. R., y Guy R. D., (1981). Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems. *Clays & Clay Minerals*, **29**, 3, p. 205-212.

Nearpass D. C., (1976). Adsorption of Picloram by Humic Acids and Humin. *Soil Science*, **121**, 5, p. 272-277.

Nelson S. D., Letey J., Farmer W. J., Williams C. F., y Ben-Hur M., (1998). Facilitated transport of napropamide by dissolved organic matter in sewage sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality*, **27**, 5, p. 1194-1200.

Nemeth-Konda L., Féléky G., Morovjan G., y Csokan P., (2002). Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere*, **48**, 5, p. 545-552.

Nemethy G., y Scheraga H. A., (1962). Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins .2. Model for Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, **36**, 12, p. 3401-&.

Nennemann A., Mishael Y., Nir S., Rubin B., Polubesova T., Bergaya F., Van Damme H., y Lagaly G., (2001). Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. *Applied Clay Science*, **18**, 5-6, p. 265-275.

Newman S. P., y Jones W., (1999). Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. *Journal of Solid State Chemistry*, **148**, 1, p. 26-40.

Newman S. P., Di Cristina T., Coveney P. V., y Jones W., (2002). Molecular dynamics simulation of cationic and anionic clays containing amino acids. *Langmuir*, **18**, 7, p. 2933-2939.

Nir S., Undabeytia T., Yaron-Marcovich D., El-Nahhal Y., Polubesova T., Serban C., Rytwo G., Lagaly G., y Rubin B., (2000). Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cations: Interaction between phenyl rings. *Environmental Science and Technology*, **34**, 7, p. 1269-1274.

Nor Hanisah Z., Yamin Y., y Ahmad Faujan B. H., (2007). Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Research Journal of Chemistry and Environment*, **11**, 4, p. 31-36.

Odum H.T. Systems Ecology. An Introduction. 1983. Nueva York, Wiley.

Odum J. R., Jungkamp T. P. W., Griffin R. J., Flagan R. C., y Seinfeld J. H., (1997). The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, **276**, 5309, p. 96-99.

Ongley, E. D., 1996, Control of water pollution from agriculture - FAO irrigation and drainage paper 55. Rome, 1996 Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Orthman J., Zhu H. Y., y Lu G. Q., (2003). Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, **31**, 1, p. 53-59.

Pasel J., Kassner P., Montanari B., Gazzano M., Vaccari A., Makowski W., Lojewski T., Dziembaj R., y Papp H., (1998). Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃. *Applied Catalysis B-Environmental*, **18**, 3-4, p. 199-213.

Pavan P. C., De A. G., y Valim J. B., (1998). Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 4-6, p. 659-665.

Pavan P. C., Crepaldi E. L., De A. G., y Valim J. B., (1999). Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **154**, 3, p. 399-410.

Pavlovic I., Ulibarri M. A., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1997). Sorption of an anionic surfactant from water by a calcined hydrotalcite-like sorbent. *Fresenius Environmental Bulletin*, **6**, 5-6, p. 266-271.

Pavlovic I., Barriga C., Hermosín M. C., Cornejo J., y Ulibarri M. A., (2005). Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. *Applied Clay Science*, **30**, 2, p. 125-133.

Penuela G. A., y Barceló D., (1998). Application of C-18 disks followed by gas chromatography techniques to degradation kinetics, stability and monitoring of endosulfan in water. *Journal of Chromatography A*, **795**, 1, p. 93-104.

Perioli L., Ambrogi V., Rossi C., Latterini L., Nocchetti M., y Costantino U., (2006). Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability: Hydrotalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 5-6, p. 1079-1083.

Pico Y., Molto J. C., Redondo M. J., Viana E., Manes J., y ont G., (1994). Monitoring of the pesticide levels in natural waters of the valencia community spain. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **53**, p. 230-237.

Pimentel D., y Levitan L., (1986). Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. Often, less than 0.1% of pesticides applied to crops reaches target pests. *BioScience*, **36**, 2, p. 86-91.

Pinnavaia T. J., Rameswaran M., Dimotakis E. D., Giannelis E. P., y Rightor E. G., (1989). Carbon-Monoxide Hydrogenation Selectivity of Catalysts Derived from Ruthenium Clusters on Acidic Pillared Clay and Basic Layered Double-Hydroxide Supports. *Faraday Discussions*, **87**, p. 227-237.

Prado A. G. S., y Airoidi C., (2001). The effect of the herbicide diuron on soil microbial activity. *Pest Management Science*, **57**, 7, p. 640-644.

Prathapar, S. A., and K. H. Bowmer, 1991, Pesticide issues in irrigated agriculture-can modelling help. In 'Modelling the Fate of Chemicals in the Environment'. (CRES, ANU: Canberra.), in I.D.Moore ed., p. 9-12.

Prinetto F., Ghiotti G., Graffin P., y Tichit D., (2000). Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, **39**, 1-2, p. 229-247.

Pusino A., Gessa C., y Kozlowski H., (1988). Catalytic Hydrolysis of Quinalphos on Homoionic Clays. *Pesticide Science*, **24**, 1, p. 1-8.

Qiu D., (2009). Controlled-release of avermectin from organically modified hydrotalcite-like compound nanohybrids. *Chinese journal of chemistry*, **27**, 3, p. 445-451.

Ragavan A., Khan A., y O'Hare D., (2006). Selective intercalation of chlorophenoxyacetates into the layered double hydroxide [LiAl₂(OH)₆]Cl center dot xH₂O. *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 42, p. 4155-4159.

Raki L., Beaudoin J. J., y Mitchell L., (2004). Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, **34**, 9, p. 1717-1724.

Rao, P. S. C., and J. M. Davidson, 1980, Estimation of pesticide retention and transformatio parameters required in nonpoint source pollution models, p. 23-67.

Rao P. S. C., Hornsby A. G., Kilcrease D. P., y Nkedi-Kizza P., (1985). Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems:

Model development and preliminary evaluation. *Journal of Environmental Quality*, **14**, 3, p. 376-383.

REACH. Reglamento REACH (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo. 2006.

Reichle W. T., (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, **22**, 1, p. 135-141.

Rives V., Labajos F. M., Ulibarri M. A., y Malet P., (1993). A new hydrotalcite-like compound containing V³⁺ ions in the layers. *Inorganic Chemistry*, **32**, 23, p. 5000-5001.

Rives V., y Ulibarri M. A., (1999). Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews*, **181**, 1, p. 61-120.

Rives, V., 2002, Layered double hydroxides: present and future, Nova Science Publishers, Inc., New York.

Rives, V., D. Carriazo, and C. Martín, 2010, Pillared clays and related catalysts, in A Gil, SA Korili, R Trujillano, and MA Vicente eds., Pillared clays and related catalysts: Springer, p. 319-397.

Roper M. M., y Gupta V. V., (1995). Management practices and soil biota. *Australian Journal of Soil Research*, **33**, 2, p. 321-329.

Rosen J. D., Strusz R. F., y Still C. C., (1969). Photolysis of Phenylurea Herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **17**, 2, p. 206-&.

Rossi C., Schoubben A., Ricci M., Perioli L., Ambrogi V., Latterini L., Aloisi G. G., y Rossi A., (2005). Intercalation of the radical scavenger ferulic acid in hydrotalcite-like anionic clays. *International Journal of Pharmaceutics*, **295**, 1-2, p. 47-55.

Roth C. H., y Helming K., (1992). Dynamics of surface sealing, runoff formation and interrill soil loss as related to rainfall intensity, microrelief and slope. *Z.Pflanzenernähr.Bodenk*, **155**, 3, p. 209-216.

Roy C., Gaillardon P., y Montfort F., (2000). The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties. *Pest Management Science*, **56**, 9, p. 795-803.

Rutherford D. W., Chiou C. T., y Kile D. E., (1992). Influence of Soil Organic-Matter Composition on the Partition of Organic-Compounds. *Environmental science & technology*, **26**, 2, p. 336-340.

SAICM. Strategic Approach to International Chemicals Management. www.chem.unep.ch/saicm/. 2006.

Samanidou V., Fytianos K., Pfister G., y Bahadir M., (1988). Photochemical Decomposition of Carbamate Pesticides in Natural-Waters of Northern Greece. *Science of the Total Environment*, **76**, 1, p. 85-92.

Sánchez-Carmanzano M., Sánchez Martín M. J., y Crisanto T., (1995). *Toxicological & Environmental Chemistry*, **47**, p. 203-208.

Sánchez-Martín M. J., Villa M. V., y Sánchez-Camazano M., (1999). Glyphosate-hydrotalcite interaction as influenced by pH. *Clay and Clay Minerals*, **47**, p. 777-783.

Sanchez-Martin M. J., Rodriguez-Cruz M. S., Andrades M. S., y Sanchez-Camazano M., (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science*, **31**, 3-4, p. 216-228.

Sanchezcamazano M., y Sanchezmartin M. J., (1991). Hydrolysis of Azinphosmethyl Induced by the Surface of Smectites. *Clays and Clay Minerals*, **39**, 6, p. 609-613.

Santosa S. J., Kunarti E. S., y Karmanto, (2008). Synthesis and utilization of Mg/Al hydrotalcite for removing dissolved humic acid. *Applied Surface Science*, **254**, 23, p. 7612-7617.

Sarmah A. K., Kookana R. S., y Alston A. M., (1998). Fate and behaviour of triasulfuron, metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in the Australian soil environment: A review. *Australian Journal of Agricultural Research*, **49**, 5, p. 775-790.

Sato T., Kato K., Endo T., y Shimada M., (1986a). Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions. *Reactivity of Solids*, **2**, 3, p. 253-260.

Sato T., Wakabayashi T., y Shimada M., (1986b). ADSORPTION OF VARIOUS ANIONS BY MAGNESIUM ALUMINUM OXIDE (Mg//O//. //7Al//O//. //3O//1//. //1//5). *Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development*, **25**, 1, p. 89-92.

- Scheidegger A. M., y Sparks D. L., (1996). A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Science*, **161**, 12, p. 813-831.
- Schulz R., (2001). Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: Importance of a single event. *Water Research*, **35**, 8, p. 1869-1876.
- Schulz R., y Dabrowski J. M., (2001). Combined effects of predatory fish and sublethal pesticide contamination on the behavior and mortality of mayfly nymphs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**, 11, p. 2537-2543.
- Scow K. M., y Hutson J., (1992). Effect of Diffusion and Sorption on the Kinetics of Biodegradation - Theoretical Considerations. *Soil Science Society of America Journal*, **56**, 1, p. 119-127.
- Seftel E. M., Dvininov E., Lutic D., Popovici E., y Ciocoiu C., (2005). Synthesis of hydrotalcite-type anionic clays containing biomolecules. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7**, 6, p. 2869-2874.
- Seida Y., y Nakano Y., (2000). Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron. *Water Research*, **34**, 5, p. 1487-1494.
- Senesi N., (1992). Binding Mechanisms of Pesticides to Soil Humic Substances. *Science of the Total Environment*, **123**, p. 63-76.
- Senesi N., LaCava P., y Miano T. M., (1997). Adsorption of imazethapyr to amended and nonamended soils and humic acids. *Journal of Environmental Quality*, **26**, 5, p. 1264-1270.
- Serna C. J., White J. L., y Hem S. L., (1977). Hydrolysis of aluminum-tri-(sec-butoxide) in ionic and nonionic media. *Clays and Clay Minerals*, **25**, 6, p. 384-391.
- Serna C. J., Rendon J. L., y Iglesias J. E., (1982). Crystal-Chemical Study of Layered $[Al_2Li(OH)_6]+X \cdot nH_2O$. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 3, p. 180-184.
- Serrano, J.L. Información procedente del programa de vigilancia de intoxicaciones agudas por plaguicidas en Almería (2000-2002). Jornada Científica sobre Vigilancia de Intoxicaciones por Plaguicidas y Exposición Ocasional. Granada. 2002.
- Shin, H.S., Kim, M.J., Nam, S.Y., Moon, H.C. Phosphorus removal by hydrotalcite-like compounds (HTLcs). 34, 161-168. 1996. Singapore, Singapore. Proceedings of the 1996 18th Biennial Conference of the International Association on Water Quality. Part 1. 23-6-1996.

Smith, C. Exporting risk. Pesticide exports from U.S. ports. PAN Global Pesticide Campaign. 1998. Los Angeles, U. S. A.

SOFA. The State of Food and Agriculture. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. 2008. Roma.

Spencer W. F., Farmer W. J., y Jury W. A., (1982). Review: Behavior of organic chemicals at soil, air, water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **1**, 1, p. 17-26.

Stanimirova T., Piperov N., Petrova N., y Kirov G., (2004). Thermal evolution of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites. *Clay Minerals*, **39**, 2, p. 177-191.

Stephenson, G.A., Solomon, K.R. Pesticides and the Environment. 1993. Department of Environmental Biology, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada.

Stoll M., y Rouvè A., (1936). Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen IX. Hochgliedrige cyclische Ester aus zweiwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, **19**, 1, p. 253-261.

Stumm, W., and J. J. Morgan, 1976, Aquatic chemistry New York, Wiley interscience.

Tagaya H., Sato S., Morioka H., Kadokawa J. I., Karasu M., y Chiba K., (1993). Preferential intercalation of isomers of naphthalenecarboxylate ions into the interlayer of layered double hydroxides. *Chemistry of Materials*, **5**, 10, p. 1431-1433.

Tamura H., Chiba J., Ito M., Takeda T., y Kikkawa S., (2004). Synthesis and characterization of hydrotalcite-ATP intercalates. *Solid State Ionics*, **172**, 1-4, p. 607-609.

Tao Q., Yuan J., Frost R. L., He H., Yuan P., y Zhu J., (2009). Effect of surfactant concentration on the stacking modes of organo-silylated layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **45**, 4, p. 262-269.

Taviot-Gueho C., Illaïk A., Vuillermoz C., Commereuc S., Verney V., y Leroux F., (2007). LDH-dye hybrid material as coloured filler into polystyrene: Structural characterization and rheological properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 5-6, p. 1140-1146.

Taylor A. W., (1978). Post-Application Volatilization of Pesticides Under Field Conditions. *Journal of the Air Pollution Control Association*, **28**, 9, p. 922-927.

Taylor, A. W., and W. F. Spencer, 1990, Volatilization and vapour transport processes, in HH Cheng ed., *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*: Madison, WI, Soil Science Society of America, p. 213-269.

Taylor H. F. W., (1969). Segregation and Cation-Ordering in Sjogrenite and Pyroaurite. *Mineralogical Magazine*, **37**, 287, p. 338-&.

Thomas, R. G., 1982, Volatilization from soil, in WJ Lyman, WP Reehl, and DH Rosenblatt eds., *Handbook of chemical property estimations methods*: New York, McGraw Hill, p. 1-50.

Tian Y., Wang G., Li F., y Evans D. G., (2007). Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated Ni-Fe layered double hydroxide material. *Materials Letters*, **61**, 8-9, p. 1662-1666.

Tichit D., y Coq B., (2003). Catalysis by hydrotalcites and related materials. *Cattech*, **7**, 6, p. 206-217.

Tien, C. Adsorption Calculations and Modeling. Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, Newton, MA. 1994.

Tomlin, C. The e-Pesticide Manual Version 4.1 - NEW EDITION. 2007.

Topp E., Tessier L., y Gregorich E. G., (1996). Dairy manure incorporation stimulates rapid atrazine mineralization in an agricultural soil. *Canadian Journal of Soil Science*, **76**, 3, p. 403-409.

Toraishi T., Nagasaki S., y Tanaka S., (2002). Adsorption behavior of IO_3^- by CO_3^{2-} and NO_3^- -hydrotalcite. *Applied Clay Science*, **22**, 1-2, p. 17-23.

Trifirò F., y Vaccari A., (1996). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **7**, p. 251-291.

Trigo C., Celis R., Hermosín M. C., y Cornejo J., (2009). Organoclay-Based Formulations to Reduce the Environmental Impact of the Herbicide Diuron in Olive Groves. *Soil Science Society of America Journal*, **73**, 5, p. 1652-1657.

Tronto J., Crepaldi E. L., Pavan P. C., De Paula C. C., y Valim J. B., (2001). Organic anions of pharmaceutical interest intercalated in magnesium aluminum LDHs by two different methods. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **356**, p. 227-237.

Turin H. J., y Bowman R. S., (1997). Sorption behavior and competition of bromacil, napropamide, and prometryn. *Journal of Environmental Quality*, **26**, 5, p. 1282-1287.

Tyner K. M., Schiffman S. R., y Giannelis E. P., (2004). Nanobiohybrids as delivery vehicles for camptothecin. *Journal of Controlled Release*, **95**, 3, p. 501-514.

U.S.Department of Agriculture. Economic Research Service, Commodity Economics Division Trade Analysis Branch. 1993. Rome.

Ulibarri M. A., Pavlovic I., Hermosín M. C., y Cornejo J., (1995). Hydrotalcite-Like Compounds As Potential Sorbents of Phenols from Water. *Applied Clay Science*, **10**, 1-2, p. 131-145.

Ulibarri M. A., Pavlovic I., Barriga C., Hermosín M. C., y Cornejo J., (2001). Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: Effect of interlayer anion and crystallinity. *Applied Clay Science*, **18**, 1-2, p. 17-27.

Undabeytia T., Nir S., y Rubin B., (2000). Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 10, p. 4767-4773.

Undabeytia T., Mishael Y. G., Nir S., Papahadjopoulos-sternberg B., Rubin B., Morillo E., y Maqueda C., (2003). A novel system for reducing leaching from formulations of anionic herbicides: Clay-liposomes. *Environmental science & technology*, **37**, 19, p. 4475-4480.

US-EPA. National water quality inventory. EMAP-surface Waters Monitoring and Research Strategy - Fiscal Year 1991 . 1994. Office of Water, Washington, D. C. 20460.

Vaccari A., (1999). Clays and catalysis: A promising future. *Applied Clay Science*, **14**, 4, p. 161-198.

van Genuchten M. T., Rolston D. E., y Germann P. F., (1990). Preface. *Geoderma*, **46**, 1-3, p. 1.

Van Loosdrecht M. C. M., Lyklema J., Norde W., y Zehnder A. J. B., (1990). Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiological Reviews*, **54**, 1, p. 75-87.

Vidal J. L. M., Frias M. M., Frenich A. G., Olea-Serrano F., y Olea N., (2002). Determination of endocrine-disrupting pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum by GC-ECD and GC-MS-MS and evaluation of contributions to the uncertainty of the results. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **372**, 7-8, p. 766-775.

- Villa M. V., Sánchez-Martín M. J., y Sánchez-Carmanzano M., (1999). Hydrotalcites and organo-hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **34**, 3, p. 509-525.
- Vinten A. J. A., Yaron B., y Nye P. H., (1983). Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **31**, 3, p. 662-664.
- Voutsas E., Tritopoulou E., Magoulas K., y Tassios D., (2001). Prediction helps analytical experimental work for environmental purposes. *Mikrochimica Acta*, **136**, 3-4, p. 193-197.
- Walker S. R., y Blacklow W. M., (1994). Adsorption and degradation of triazine herbicides in soils used for lupin production in Western Australia: Laboratory studies and a simulation model. *Australian Journal of Soil Research*, **32**, 6, p. 1189-1205.
- Wang B., Zhang H., Evans D. G., y Duan X., (2005). Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*, **92**, 1, p. 190-196.
- Wang S. L., Liu C. H., Wang M. K., Chuang Y. H., y Chiang P. N., (2009). Arsenate adsorption by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio. *Applied Clay Science*, **43**, 1, p. 79-85.
- Ward T. M., y Holly K., (1966). The sorption of s-triazines by model nucleophiles are related to their partitioning between water and cyclohexane. *Journal of Colloid and Interface Science*, **22**, 3, p. 221-230.
- Wauchope R. D., (1978). Pesticide Content of Surface-Water Draining from Agricultural Fields - Review. *Journal of Environmental Quality*, **7**, 4, p. 459-472.
- Wauchope R. D., y Myers R. S., (1985). Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. *Journal of Environmental Quality*, **14**, 1, p. 132-136.
- Weber J. B., Monaco T. J., y Worsham A. D., (1973). What happens to herbicides in the environment? *Weeds Today*, **4**, 22, p. 16-17.
- Weed S. B., y Weber J. B., (1968). Effect of Adsorbent Charge on Competitive Adsorption of Divalent Organic Cations by Layer-Silicate Minerals. *American Mineralogist*, **53**, 3-4, p. 478-&.

Weiler M., y Fléhler H., (2004). Inferring flow types from dye patterns in macroporous soils. *Geoderma*, **120**, 1-2, p. 137-153.

Wesseling C., McConnell R., Partanen T., y Hogstedt C., (1997). Agricultural pesticide use in developing countries: Health effects and research needs. *International journal of health services*, **27**, 2, p. 273-308.

Wijnja H., y Schulthess C. P., (1999). ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged γ -Al₂O₃/water interface. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **55**, 4, p. 861-872.

Wilkerson, M.R., Kim, K.D. The pesticide contamination prevention act: setting specific numerical values. EH 86-02. 1986. Sacramento, CA., Environmental Monitoring Branch, California Department of Pesticide Regulation.

Willis G. H., McDowell L. L., Harper L. A., Southwick L. M., y Smith S., (1983). Seasonal Disappearance and Volatilization of Toxaphene and Ddt from A Cotton Field. *Journal of Environmental Quality*, **12**, 1, p. 80-85.

Woltermann, G.M. Synthetic minerals - prepd. by anion exchange between expanded layered or smectic minerals and poly:anion(s). ASHLAND OIL INC. 1984.

Worthing, C.R., Hance, R.J. The Pesticide Manual. 9th Ed. British Crop Protection Council, Surrey, UK. 1991.

Wu J., Harwell J. H., y O'Rear E. A., (1987). Two-dimensional reaction solvents: Surfactant bilayers in the formation of ultrathin films. *Langmuir*, **3**, 4, p. 531-537.

Wypych, F., and K. G. Satyanarayana, 2004, Clay surfaces; fundamentals and applications Amsterdam, Elsevier.

Xi Y., Ding Z., He H., y Frost R. L., (2004). Structure of organoclays - An X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 1, p. 116-120.

Xi Y., Martens W., He H., y Frost R. L., (2005). Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **81**, 1, p. 91-97.

Yang L., Shahrivari Z., Liu P. K. T., Sahimi M., y Tsotsis T. T., (2005). Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**, 17, p. 6804-6815.

- Yariv S., (2004). The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, **24**, 3-4, p. 225-236.
- You Y., Vance G. F., y Zhao H., (2001a). Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **20**, 1-2, p. 13-25.
- You Y., Zhao H., y Vance G. F., (2002a). Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **205**, 3, p. 161-172.
- You Y., Zhao H., y Vance G. F., (2002b). Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, **21**, 5-6, p. 217-226.
- You Y. W., Zhao H. T., y Vance G. F., (2001b). Removal of arsenite from aqueous solutions by anionic clays. *Environmental Technology*, **22**, 12, p. 1447-1457.
- Zepp R. G., Schlotzhauer P. F., y Sink R. M., (1985). Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environmental Science and Technology*, **19**, 1, p. 74-81.
- Zhang H., Pan D., y Duan X., (2009). Synthesis, Characterization, and Magnetically Controlled Release Behavior of Novel Core-Shell Structural Magnetic Ibuprofen-Intercalated LDH Nanohybrids. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 28, p. 12140-12148.
- Zhang X., Zhang H., Wei M., Evans D. G., y Duan X., (2004). Release properties of glyphosate from a supramolecular glyphosate intercalated MgAl-LDH. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao/Chemical Journal of Chinese Universities*, **25**, 10, p. 1869.
- Zhang Z. Z., Sparks D. L., y Scrivner N. C., (1993). Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays. *Environmental science & technology*, **27**, 8, p. 1625-1631.
- Zhao H., y Nagy K. L., (2004). Dodecyl sulfate-hydroxalcalite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, **274**, 2, p. 613-624.
- Zheng W., Papiernik S. K., Guo M. X., Dungan R. S., y Yates S. R., (2005). Construction of a reactive surface barrier to reduce fumigant 1,3-dichloropropene emissions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **24**, 8, p. 1867-1874.

Zhu J., Yuan P., He H., Frost R., Tao Q., Shen W., y Bostrom T., (2008). In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **319**, 2, p. 498-504.

Zhu M. X., Li Y. P., Xie M., y Xin H. Z., (2005). Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: A case study. *Journal of Hazardous Materials*, **120**, 1-3, p. 163-171.