

VIL CURSO INTERNACIONAL DE EDAFOLOGÍA Y BIOLOGÍA VEGETAL

**ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SELECTIVA DE MINERALES DE LA
ARCILLA PARA LA ADSORCIÓN DEL HERBICIDA DIURÓN.**

Memoria presentada por Carmen Trigo Córdoba.

Sevilla. Julio de 2007

M/CI-44

2007

TRIGO

VIL CURSO INTERNACIONAL DE EDAFOLOGÍA Y BIOLOGÍA VEGETAL

N.º R. ALEPH	1159478
N.º R. Bib.	5933
Signat.	M/CI-44

Cod. Barras/ 520600

ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN SELECTIVA DE MINERALES DE LA
ARCILLA PARA LA ADSORCIÓN DEL HERBICIDA DIURÓN.



Memoria presentada por Carmen Trigo Córdoba.

Sevilla. Julio de 2007



Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología
de Sevilla

Memoria presentada por Carmen Trigo Córdoba, correspondiente al trabajo de investigación desarrollado durante el VII Curso Internacional de Edafología y Biología Vegetal en el Departamento de Biogeoquímica y Dinámica de Contaminantes.

Fdo.: Carmen Trigo Córdoba

Vº Bº Los Directores del Trabajo de Investigación

Fdo.: Rafael Celis García

Fdo.: Juan Cornejo Suero

ÍNDICE

1. OBJETIVOS.....	3
2. INTRODUCCIÓN.....	6
2.1. PLAGUICIDAS EN EL SUELO.....	10
2.1.1. PROCESOS DE TRANSPORTE.....	12
2.1.1.1.Adsorción-desorción.....	12
2.1.1.1.1. Isotermas de adsorción.....	14
2.1.1.1.2. Ecuación de adsorción.....	16
2.1.1.1.3. Reversibilidad de la adsorción.....	17
2.1.1.1.4. Cinética de la adsorción.....	18
2.1.1.1.5. Factores que influyen en la adsorción.....	19
2.1.1.2. Lixiviación.....	26
2.1.1.3. Otros procesos de transporte.....	30
2.1.2.PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN.....	33
2.1.2.1.Degradación química.....	33
2.1.2.2. Biodegradación.....	34
2.1.2.3.Fotodegradación.....	36
2.2. MINERALES DE LA ARCILLA INALTERADOS Y MODIFICADOS PROPIEDADES ADSORBENTES.....	37
2.2.1. CONCEPTO, CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS NATURALES.....	37
2.2.2. LAS ESMECTITAS COMO ADSORBENTES DE PLAGUICIDAS	42

2.2.3. MODIFICACIÓN DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA: ORGANOARCILLAS.....	44
2.2.3.1. Concepto, mecanismos de interacción y tipos de cationes orgánicos.....	44
2.2.3.2. Interacciones de plaguicidas con arcillas modificadas.....	49
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	53
3.1. MATERIALES.....	54
3.1.1. HERBICIDAS Y CATIONES ORGÁNICOS.....	54
3.2. MÉTODOS.....	54
3.2.1. PREPARACIÓN DE LOS ADSORBENTES.....	54
3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	54
3.2.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.....	55
3.2.4. ANÁLISIS DEL HERBICIDA.....	56
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
4.1. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	58
4.2. ESPECTROSCOPIA FTIR.....	60
4.3. ANÁLISIS TÉRMICO.....	62
4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	63
4.5. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.....	67
5. CONCLUSIONES.....	69
6. BIBLIOGRAFÍA.....	71

OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

Debido al aumento demográfico a escala mundial, en los últimos años se ha tendido hacia una agricultura productivista, ya que las plantas constituyen la principal fuente de alimentos en el mundo. Por este motivo se ha trabajado intensamente en la mejora genética, la integración de los sistemas de riego y fertilizantes y la mayor eficacia de los plaguicidas.

El uso de plaguicidas es totalmente imprescindible, pues las plantas son susceptibles de sufrir aproximadamente unas 100.000 enfermedades, causadas por agentes muy variados. Se estima que una tercera parte de los cultivos son devastados por estas plagas. Sin embargo, el uso indebido de plaguicidas tiene efectos negativos.

La aplicación de plaguicidas orgánicos al suelo constituye un motivo de preocupación, ya que se comportan como sustancias contaminantes, pues es necesario el uso de cantidades masivas de los mismos para la obtención de buenas cosechas, pero, a su vez, provocan problemas de contaminación ambiental con graves riesgos tanto para la especie humana, como para los ecosistemas naturales. Los plaguicidas se aplican en dosis muy altas, y posiblemente tóxicas, que frecuentemente decrecen en el campo hasta concentraciones por debajo de su nivel de efectividad mínimo. Como consecuencia, se necesita volver a aplicar repetidas veces el plaguicida para mantener controlada una plaga.

Cuando los plaguicidas alcanzan la superficie del suelo, pueden sufrir una serie de procesos tales como degradación química y/o biológica, fotodescomposición, volatilización, absorción por las plantas y adsorción a los coloides del suelo. También pueden producirse pérdidas por escurrimientos y lixiviación a lo largo del perfil del suelo. Esto último puede producir tres efectos: (i) aumento de la actividad residual del herbicida ya que la actividad microbiana responsable de la degradación de la mayoría de los herbicidas decrece con la profundidad; (ii) reducción de la concentración del herbicida en la parte superior del suelo por debajo de los umbrales necesarios para el control de las malas hierbas, y acumulación sucesiva en la zona raíz del cultivo a niveles que peligran la seguridad del mismo; (iii) el agua que se infiltra en el suelo puede transportar herbicidas a través y por debajo de la zona raíz, pudiendo alcanzar y contaminar aguas subterráneas.

Muchos de los problemas de contaminación que provocan los plaguicidas pueden reducirse utilizando formulaciones que protegen al ingrediente activo, de forma que su liberación se produce de una manera controlada.

La concentración de plaguicidas en el medio suelo-planta-agua se encuentra gobernada por el grado de liberación del plaguicida, que depende de las propiedades del plaguicida en cuestión y de la formulación que se utilice, que condicionan las pérdidas del mismo, por degradación, percolación, volatilización y adsorción sobre los elementos constituyentes del suelo.

En los últimos años, las formulaciones de liberación controlada han adquirido gran importancia en la industria de los plaguicidas, debido a las numerosas ventajas que aportan, como son la reducción de la toxicidad del plaguicida y la minimización de su impacto medioambiental al reducir la evaporación y la percolación del mismo. Además el recubrimiento protege a los plaguicidas de la influencias medioambientales, reduciéndose las pérdidas por degradación fotolítica, química y microbiológica, por lo que es necesario aplicar menos cantidad de materia activa para conseguir la eficacia deseada, y ello conlleva una reducción en los niveles de plaguicidas en el medioambiente. Por otra parte, se ha comprobado que las formulaciones de liberación controlada pueden aumentar la selectividad del plaguicida y también pueden reducir las incompatibilidades físicas que surgen cuando se usan mezclas de plaguicidas.

El objetivo general de este trabajo ha sido evaluar la viabilidad de preparar organoarcillas a partir de cationes orgánicos con diversos grupos funcionales en sus estructuras y caracterizar las propiedades adsorbentes de las organoarcillas resultantes para el herbicida diurón. Los adsorbentes desarrollados podrían tener utilidad como filtros para la depuración de aguas contaminadas por el herbicida, como enmendantes de suelos para la inmovilización del herbicida y como posibles soportes para la preparación de formulaciones de liberación lenta del herbicida.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

El cultivo del olivo en el Mediterráneo proviene de tiempos antiguos. Incluso desde la época romana, el cultivo del olivo se extendía por toda la cuenca mediterránea. Este longevo árbol integra e identifica económicamente, socialmente, y culturalmente a los habitantes de esta cuenca y determina su paisaje rural. Para los habitantes del Mediterráneo, el aceite de oliva constituye la fuente principal de nutrición de grasas, su producto de exportación más valioso y es identificado con su cultura. Incluso ahora, el cultivo del olivo tiene una importancia múltiple para el Mediterráneo. El olivo, que crece principalmente en suelos inclinados, de baja fertilización y en terrazas de piedra, ha limitado los requerimientos de riego y sostiene el frágil recurso natural del Mediterráneo. Hoy, el cultivo del olivo en el Mediterráneo es una fuente de ingreso adicional y mantiene a la población de las áreas rurales durante el período de invierno, las cuales se benefician en verano de la actividad turística en el mar. Aunque es un agroecosistema, el olivar se parece a un ecosistema natural Mediterráneo y el abandono lo está convirtiendo en un bosque natural Mediterráneo.

El cambio del uso del cultivo del olivar para pastoreo degrada el ecosistema y disminuye los recursos naturales, debido a las malas hierbas. Al mismo tiempo, dos factores más amenazan el cultivo del olivo tradicional (i) la competencia con el cultivo intensivo del olivar en llanura y áreas de riego y (ii) los aceites de semilla más baratos, lo que intensifica el abandono del olivar tradicional y el cambio de éstos para el pastoreo, dando como resultado el deterioro del ecosistema. El cultivo del olivo ha permitido a éste marcar la vida en el Mediterráneo y ha contribuido a la sostenibilidad de los recursos naturales. Sin embargo, ha sucumbido bajo la presión de la situación socioeconómica. Hoy en día, la conservación del olivo para la producción constituye una necesidad para los frágiles ecosistemas Mediterráneos y un reto para todas las personas involucradas (Loumou y col., 2003).

La contaminación de aguas superficiales y subterráneas debido al uso de herbicidas en el olivar en España y otros países mediterráneos se ha convertido en una cuestión seria, y ha llevado a las autoridades a la prohibición o restricción de la aplicación de ingredientes activos muy usados, tales como simazina, terbutilazina y diurón (Albarrán y col., 2003; Santiago-Mora y col., 2005). En el olivar, predominan las condiciones que favorecen el movimiento del herbicida fuera de la zona de aplicación.

La textura del suelo y las pendientes pronunciadas favorecen la lixiviación del herbicida y los procesos de escorrentía. Las condiciones climáticas de las áreas mediterráneas, caracterizadas por cortos pero intensos eventos de lluvia, incrementan el riesgo de pérdidas por transporte del herbicida. Para compensar estas pérdidas, el herbicida necesita ser aplicado en concentraciones más elevadas que lo estrictamente requerido para el control de las malas hierbas, y la adición de cantidades excesivas aumenta el riesgo de la contaminación de aguas superficiales y subterráneas (Gerstl y col., 2005). En este contexto, existe una necesidad de desarrollar estrategias tales como el diseño de adsorbentes con elevada capacidad de carga y selectividad, dirigidos a la prevención de la contaminación de las aguas y para restaurar suelos y aguas contaminadas con herbicidas aplicados en el olivar, particularmente en escenarios con elevado riesgo tales como las áreas mediterráneas.

El uso como adsorbentes de minerales de la arcilla inalterados y modificados para prevenir y remediar la contaminación ambiental de pesticidas se ha convertido en objeto de gran interés en química agrícola y medioambiental (Boyd y col., 1988; González-Pradas y col., 1997; Aguer y col., 2000; Cox y col., 2000; Celis y col., 2002). Las características de las arcillas que las hacen útiles como materiales adsorbentes están relacionadas principalmente con su gran superficie específica asociada a su estructura laminar, su amplia presencia en la naturaleza y la posibilidad de modificar su superficie para incrementar su afinidad por determinadas especies (Celis y col., 2000; Lagaly, 2001; Rehab y col., 2007).

El mecanismo más usado para aumentar la afinidad de las arcillas por compuestos orgánicos hidrofóbicos, incluyendo pesticidas orgánicos, consiste en la sustitución de los cationes inorgánicos naturales de calcio por cationes orgánicos a través de reacciones de intercambio iónico. Esta simple modificación cambia la naturaleza de la superficie de hidrofílica a hidrofóbica aumentando su afinidad por la molécula de pesticida (Boyd y col., 1988; Hermosín y col., 1993; Celis y col., 2000; Sánchez-Martin y col., 2006). Los cationes orgánicos usados más comúnmente para la modificación de los minerales de la arcilla son iones amonio cuaternario de fórmula general $[(CH_3)_3NR]^+$ o $[(CH_3)_2NR_2]^+$, donde R es un hidrocarburo aromático alifático (Jaynes y col., 1991; Cruz-Guzman y col., 2004).

Como la mayoría de los pesticidas contienen grupos funcionales polares, se ha sugerido recientemente que los cationes orgánicos con grupos funcionales apropiados

permiten la modificación selectiva de la superficie de los minerales de la arcilla para maximizar su afinidad por pesticidas seleccionados. En este trabajo, se modificaron dos montmorillonitas (SWy-2 y SAz-1) con cationes orgánicos diferentes en sus características químicas, y las montmorillonitas modificadas fueron caracterizadas y probadas como adsorbentes de un herbicida muy usado en el olivar: diurón. El objetivo principal es encontrar adsorbentes eficientes con los cuales poder eliminar los herbicidas que contaminan las aguas o como soportes potenciales para el desarrollo de formulaciones de liberación lenta, para atenuar su impacto medioambiental una vez aplicado al suelo (Celis y col., 2000; El-Nahhal y col., Hermosín y col., 2001). Los cationes orgánicos usados para la modificación de los minerales de la arcilla fueron: espermina, hexadimetrina, tiramina, feniltrimetilamonio, hexadeciltrimetilamonio y carnitina (Figura 1).

Se ha prestado una particular atención a las montmorillonitas tratadas con espermina, hexadimetrina y tiramina, debido a que estos cationes orgánicos no han sido usados anteriormente para la modificación de SWy-2 y SAz-1.

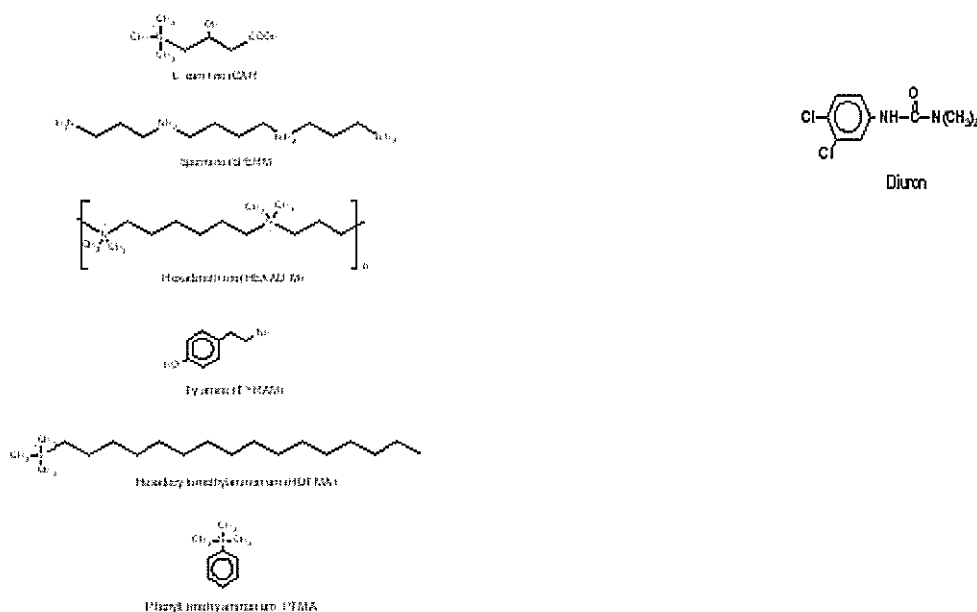


Figura 1. Estructura química de los cationes orgánicos y del herbicida.

Antes de presentar y discutir los resultados de esta memoria, describiremos: i) los procesos más relevantes que afectan a los plaguicidas en el suelo, y ii) el estado actual del empleo de los minerales de la arcilla, inalterados y modificados, en sistemas de prevención y remediación de la contaminación. La modificación de los minerales de la arcilla que realizamos busca conseguir unos adsorbentes de contaminantes orgánicos e inorgánicos más selectivos, menos tóxicos y más eficaces, y abre una posible línea de investigación encaminada a mejorar las técnicas de remediación y prevención de la contaminación medioambiental.

2.1. LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO

La llegada de los plaguicidas al suelo tiene diversos orígenes. El primero y principal es la aplicación directa al suelo y su deposición cuando se aplican en las partes aéreas de las plantas. En menor proporción, los plaguicidas pueden también llegar al suelo a través de restos vegetales que quedan en el suelo al recolectar el cultivo o de restos suspendidos en la atmósfera y que son transportados por el viento o la lluvia.

Una vez en el suelo, el plaguicida se ve sometido a una serie de procesos que son los que determinan su dinámica y que pueden agruparse en procesos de transferencia o transporte y procesos de transformación o degradación (Figura 2). Los procesos de transferencia son aquellos por los que el plaguicida se mueve de una fase a otra del suelo o dentro de una misma fase, sin experimentar transformación química y, por tanto, conservando la “carga contaminante”. Los procesos de transformación son aquellos por los que los plaguicidas se transforman o degradan en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor toxicidad.

PROCESOS:

- Adsorción-Desorción
- Degradación química
- Lixiviación
- Biodegradación
- Escorrentía
- Fotodegradación
- Adsorción
- Volatilización
- Absorción por plantas y organismos

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

Tal y como refleja la Figura 3 y estudia Zhang y col. (2000), la mayor parte de estos procesos actúan de forma simultánea, influyéndose mutuamente, considerándose a menudo el proceso de adsorción como el más fundamental de todos ellos, puesto que al determinar la cantidad de plaguicidas disponible en disolución influye en todos los demás (Bailey y White 1970; Cornejo y Jamet, 2000): Así por ejemplo, la volatilización, lixiviación y biodisponibilidad generalmente disminuyen con la adsorción (Day y col., 1968; Guenzi y Beard 1974; Ferreira y col., 2002), mientras que la degradación química o el transporte por partículas en suspensión pueden verse favorecidos (Armstrong y col., 1967, McCarthy y Zachara, 1989).

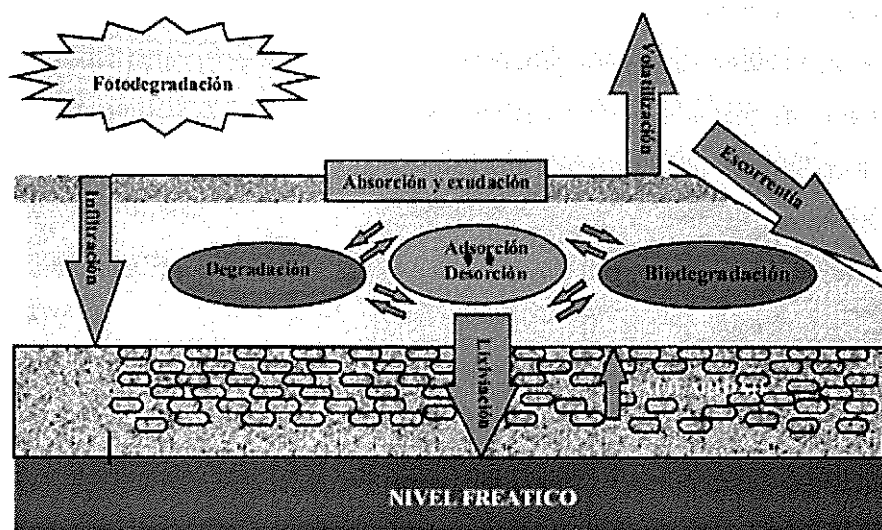


Figura 3. Procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Muchos de los procesos implicados en la dinámica de los plaguicidas en el suelo suponen una pérdida de eficacia. Además, algunos de ellos tienen como consecuencia final la presencia de estos contaminantes, no sólo en el suelo, sino también en aguas superficiales y subterráneas, incluso lejos del sitio de aplicación. Por tanto, un conocimiento profundo de todos estos procesos es fundamental para conseguir el comportamiento deseado del plaguicida, es decir, aquel que lleve a una máxima eficacia del producto unida a un mínimo impacto ambiental, así como para establecer las estrategias de prevención y remediación más adecuadas.

2.1.1. PROCESOS DE TRANSPORTE

2.1.1.1. Adsorción-desorción

La adsorción del plaguicida al suelo consiste en la acumulación del mismo en la interfase sólido-agua o sólido-aire, siendo la desorción el proceso inverso (Osgerby, 1970; Koskinen y Harper, 1990; Cornejo y Jamet, 2000). Puesto que, salvo en casos de extrema aridez, las partículas sólidas del suelo están siempre rodeadas por al menos una fina película de agua, los procesos de adsorción más frecuentes son los que se dan en la interfase suelo-agua (Pignatello, 1989).

La adsorción-desorción es un proceso dinámico por el cual las moléculas están continuamente pasando de la superficie del suelo a la solución y viceversa. En cuanto a la desorción de las moléculas adsorbidas, ésta puede ser total, en cuyo caso hablamos de adsorción reversible (Bowman y Sans, 1985; Wauchope y Myers, 1985), o puede no serlo en gran medida (Di Toro y Horzempa, 1982; Koskinen y Cheng, 1983, Cox y col., 1994b; Fogg y col., 2003), hablando en este caso de adsorción irreversible. La irreversibilidad o histéresis es un aspecto de gran importancia ya que en gran medida determina la biodisponibilidad del plaguicida en el suelo. Como se ha mencionado anteriormente, la adsorción afecta al resto de procesos que influyen en el comportamiento del plaguicida en el suelo, determinando su movimiento, actividad biológica y persistencia, ya que normalmente hace que el plaguicida no esté disponible para su transporte o biodegradación, mientras que la desorción provoca el efecto inverso. También la actividad biológica de muchos pesticidas aplicados a los suelos se ha relacionado con la adsorción y su reversibilidad. Es sabido que los suelos con altos

contenidos en materia orgánica requieren mayores dosis de pesticidas que los que tienen menores contenidos. La adsorción del plaguicida, por ejemplo, puede producir una disminución de la volatilización (Chester y col., 1989), la biodisponibilidad (Walker y col., 1989), el transporte por escorrentía (Jamet y col., 1993; Li y col., 2003b) y el movimiento vertical de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo, disminuyendo así el riesgo de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (Ferreira y col., 2002). Por otro lado, los procesos de adsorción pueden catalizar procesos de degradación química (Mortland, 1970; Chester y col., 1989; Cox y col., 1994b) pero pueden proteger a los plaguicidas adsorbidos de la degradación biótica y fotoquímica. Por el contrario, los procesos de desorción incrementan la volatilización, la biodisponibilidad y el transporte de plaguicidas. Por ello, aunque la mayor parte de los experimentos de laboratorio están diseñados para investigar la adsorción, lixiviación y degradación de pesticidas por separado, un conocimiento de las interacciones entre procesos simultáneos es esencial para explicar las observaciones de campo y para el desarrollo de modelos predictivos que tengan en cuenta, en conjunto, la adsorción, degradación y lixiviación de los pesticidas en suelos (Rao y col., 1993). Los procesos de adsorción-desorción vienen determinados en gran medida por la cantidad de superficie de contacto del sólido, que como es inversamente proporcional al tamaño, resulta evidente que los principales componentes del suelo implicados en la adsorción sean los constituyentes de las fracciones más finas o fracción coloidal en sus dos vertientes: orgánica e inorgánica (Bailey y White, 1970).

Las fuerzas de atracción responsables de la adsorción pueden ser de diferentes tipos y se clasifican como mecanismos de adsorción. Cornejo y Herмосín (1996) distinguen entre mecanismos favorecidos por cambios de entalpía y mecanismos cuya principal fuerza impulsora es el aumento de la entropía del sistema (Figura 4.). Dependiendo de la naturaleza de la superficie y del compuesto a adsorber varios mecanismos pueden operar simultáneamente.

Mecanismos relacionados con

<u>Cambios de entalpía (AH)</u>	<u>Cambios de entropía (AS)</u>
*Fuerzas de van der Waals	*Interacción hidrofóbica
*Enlace de hidrógeno	
*Transferencia de cargas	
*Enlace iónico	
*Cambio de ligando	

Figura 4. Mecanismos de adsorción de plaguicidas en el suelo.

2.1.1.1.1. Isotermas de adsorción.

La medida de la adsorción de plaguicidas y sus componentes suele llevarse a cabo mediante la obtención de isotermas de adsorción que se miden experimentalmente en el laboratorio haciendo interaccionar cantidades conocidas de adsorbente con disoluciones con diferentes concentraciones iniciales de plaguicidas a una temperatura determinada, Las isotermas de adsorción resultantes representan la cantidad de plaguicida adsorbido (C_s) frente a su concentración en la disolución de equilibrio (C_e). De acuerdo con Giles y col. (1960), las isotermas de adsorción de compuestos orgánicos se pueden clasificar en cuatro clases principales dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva. Según estos autores, la forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula a adsorber y la superficie adsorbente. En la Figura 5 se muestran las cuatro clases de isotermas de adsorción:

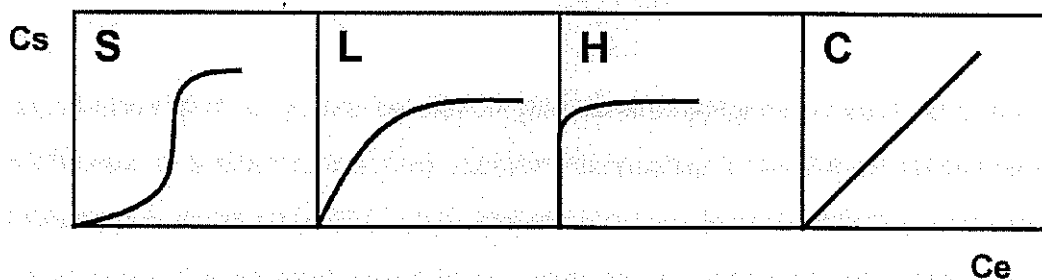


Figura 5. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Giles y col. (1960)

- Isothermas tipo S: La curvatura inicial de la isoterma indica que la adsorción está facilitada a elevadas concentraciones de soluto. Suelen darse cuando se da una interacción específica entre el soluto y el adsorbente, cuando existe una moderada atracción entre las moléculas adsorbidas o cuando las moléculas de soluto y las de disolvente compiten por los sitios de adsorción del adsorbente. La adsorción del herbicida 2,4-D a óxidos de Fe da lugar a isothermas tipo S, lo que se ha atribuido a interacciones entre los anillos aromáticos de las moléculas adsorbidas de 2,4-D (Madrid y Díaz-Barrientos, 1991; Celis y col., 1999a).

- Isothermas tipo L: La curvatura inicial de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. No suele haber fenómenos de competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción, por lo que a menudo se habla de adsorción específica. La adsorción del herbicida atrazina al mineral de la arcilla montmorillonita ocurre con isothermas tipo L (Celis y col., 1997a).

- Isotherma tipo H: Se consideran un caso especial de las isothermas tipo L en la que el soluto tiene tan alta afinidad por el adsorbente que para disoluciones diluidas la adsorción es total. Es poco habitual y suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular como micelas iónicas o especies poliméricas. Ejemplos de estas isothermas son interacciones entre cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos. Un ejemplo es la adsorción de cationes orgánicos de elevado peso molecular a superficies con carga negativa de los componentes de los suelos (Calvet, 1989; Hermosín y col., 1993b).

- 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 y col., 1979; Rutherford y col., 1992). La adsorción de plaguicidas no iónicos a la materia orgánica del suelo, suelos orgánicos y sustancias húmicas purificadas ocurre a menudo con

isotermas del tipo C (Chiou y col., 1988; Rutherford y col., 1992). Con la mayoría de los compuestos químicos en un estrecho rango de bajas concentraciones se obtiene este tipo de isotermas en cualquier adsorbente.

2.1.1.1.2. Ecuaciones de adsorción.

Para representar numéricamente las isotermas de adsorción de los plaguicidas, éstas suelen ajustarse a ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción, entre las cuales destacan las ecuaciones de Freundlich y de Langmuir, siendo el uso de la primera el más extendido en la literatura científica.

1. 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 como su expresión logarítmica:

$$\text{Log } C_s = \text{log } K_f + N_f \cdot \text{log } C_e$$

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 $\text{log } C_s$ vs $\text{log } C_e$.

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 $\text{log } C_s$ vs $\text{log } C_e$ y se considera una medida de la intensidad de la adsorción. Los valores de K_f pueden usarse para comparar la capacidad de adsorción de diferentes sistemas adsorbente-adsorbato siempre que las condiciones experimentales hayan sido las mismas (Bowman y Sans, 1985) y los valores de N_f sean similares (Hance, 1967), pero es importante que el valor de $C_e=1$ esté dentro o cerca del intervalo de concentraciones experimentales (Hermosín y Cornejo, 1987).

Cuando $N_f=1$ la ecuación de Freundlich se expresaría: $C_s = K_f \cdot C_e$, es decir, la condición de linealidad entre C_s y C_e se cumple y K_f coincide con el coeficiente de distribución K_d , que 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 (Hamaker y Thompson, 1972; Green y Karickhoff, 1990).

2. Ecuación de Langmuir. Al contrario que la ecuación de Freundlich, la ecuación de Langmuir está basada en una serie de consideraciones teóricas. Fue inicialmente desarrollada para la adsorción de gases a sólidos en base a una serie de suposiciones. Parte de la premisa de que la superficie del adsorbente posee un número fijo de sitios de adsorción, siendo la energía de adsorción para todos ellos constante e independiente del recubrimiento superficial. Por otra parte, cada sitio puede ser ocupado por una sola molécula de adsorbato y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, por lo que la máxima adsorción corresponde a una monocapa sobre la superficie. En términos de concentración la ecuación de Langmuir puede expresarse:

$$C_e/C_s = C_e/C_m + 1/C_m \cdot L$$

donde C_s es la cantidad de soluto adsorbido a la concentración de equilibrio C_e , C_m representa la cantidad de adsorbato correspondiente a una monocapa sobre la superficie y L es una constante que depende de la energía de adsorción y nos informa de la afinidad del adsorbente por el adsorbato. Los valores C_m y L pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de C_e/C_s vs C_e .

2.1.1.1.3. Reversibilidad de la adsorción

Como hemos comentado anteriormente, la desorción es el proceso contrario a la adsorción, por el que las moléculas adsorbidas vuelven a la disolución del suelo. Cuando la isoterma de desorción del plaguicida no coincide con la de adsorción se dice que existe histéresis. 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 ($H = N_{fd} / N_{fa}$) (O'Connor y col., 1980; Barriuso y col., 1994). Aunque algunos autores han apuntado que la histéresis frecuentemente encontrada en las isotermas de adsorción-desorción de plaguicidas en suelos puede deberse a artefactos experimentales (Koskinen y col., 1979), los

fenómenos de histéresis pueden reflejar también la presencia de plaguicidas fuertemente adsorbidos o atrapados en los poros de la materia orgánica o de las partículas de arcilla y, por tanto, irreversiblemente adsorbido a los coloides del suelo (Di Toro y Horzempa, 1982; Wauchope y Myers, 1985). Recientemente se ha presentado un método basado en intercambio isotópico capaz de cuantificar la fracción del plaguicida adsorbido de forma irreversible en un experimento de adsorción y que podría tener una gran utilidad en su incorporación a modelos que tienen en cuenta la irreversibilidad (Celis y col., 1999a, b).

2.1.1.1.4. Cinética de la adsorción

La retención o liberación de compuestos orgánicos por partículas naturales actuando como adsorbentes es, en la mayoría de los casos, bimodal; ocurre en dos etapas, una rápida y una lenta, siendo la distinción entre ambas inevitablemente arbitraria (Pignatello y Xing, 1996; Weber y Huang, 1996).

Koskinen y Harper (1990) vieron cómo la cinética de la adsorción está controlada por la velocidad de difusión molecular y la energía de activación de la reacción en la interfase sólido-solución. La reacción de adsorción en sí suele ser relativamente rápida. Los procesos de difusión a través del seno de la disolución y de la interfase también son relativamente rápidos, especialmente teniendo en cuenta que la metodología empleada en la mayoría de los experimentos de adsorción asegura un contacto bastante efectivo sólido-disolución (Pignatello y Xing, 1996). Estos procesos generarían lo que podríamos llamar “adsorción rápida”. Por otro lado, la “adsorción lenta”, en la que el tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio puede llegar a ser de varios días o incluso meses (Pignatello y Xing, 1996), puede deberse a la existencia de sitios de adsorción de elevada energía de activación (Rao y col., 1979), junto con la partición a través de la materia orgánica del suelo (Leenheer y Ahlrichs, 1971) y los procesos controlados por la difusión a través de microporos (van Genuchten y Wierenga, 1976; Weber y Huang, 1996). La distinción entre ambas etapas también es aplicable a la desorción, que suele ser además un proceso activado.

Aunque algunos autores minimizan la importancia de esta “adsorción lenta”, por estar ligada a residuos que se liberan lentamente y que tienen una biodisponibilidad muy pequeña, el hecho de despreciar la “adsorción lenta” en modelos utilizados en el estudio del impacto ambiental de un contaminante puede llevar a infravalorar la importancia de la adsorción y a falsas predicciones.

2.1.1.1.5. Factores que influyen en la adsorción

a) Propiedades físicas y químicas del plaguicida.

Un factor fundamental en la adsorción de los plaguicidas en el suelo es la naturaleza química de la molécula del plaguicida. Las características fisico-químicas del plaguicida pueden indicarnos su comportamiento en la adsorción. Entre las características más determinantes destacan la estructura, carga y tamaño molecular, además de su solubilidad en agua. Con respecto a la *estructura molecular*, una de las características más influyentes en el proceso de adsorción, Gramatica y col. (2002) hacen una aproximación que permite una rápida pre-determinación y monitorización de la distribución medioambiental de los pesticidas conociendo únicamente la estructura molecular de los mismos. Según Bailey y White (1970), los factores estructurales que determinan el carácter químico de los plaguicidas y, por tanto, su influencia en la adsorción son: a) la naturaleza de los grupos funcionales del compuesto orgánico, b) la posición de los grupos sustituyentes respecto al grupo funcional y c) la presencia y la magnitud de instauraciones en la molécula, que puede afectar al balance hidrofílico-hidrofóbico.

La *carga molecular* del compuesto orgánico y su distribución son factores a tener en cuenta en el proceso de adsorción. Los compuestos que existen en disolución como cationes son rápidamente atraídos por las superficies con carga negativa de los minerales de la arcilla y sustancias húmicas, al contrario de lo que ocurre con los compuestos aniónicos, que son atraídos por las superficies cargadas positivamente de los óxidos metálicos. En ambos casos, pueden adsorberse por enlaces iónicos. La adsorción será proporcional a la densidad de carga y dependerá del pH del suelo (Weber, 1982; Che y col., 1992; Weber y Swain, 1993). En otros casos, la carga puede ser débil, produciéndose entonces una simple polaridad de la molécula y la interacción con la superficie adsorbente puede darse entre dipolos inducidos o permanentes. En disolución acuosa, los compuestos de baja polaridad quedan retenidos preferentemente por la materia orgánica mediante interacciones hidrofóbicas, ya que las moléculas de agua compiten con más facilidad por las superficies polares.

El *tamaño molecular* del compuesto orgánico, así como su *solubilidad*, están muy relacionados entre sí, influyendo ambos en la magnitud del proceso de adsorción del compuesto. Así, el mayor tamaño molecular del compuesto orgánico disminuye su solubilidad en agua, afectando al grado de adsorción de manera variable, ya que la relación entre la solubilidad y su grado de adsorción no está muy clara (Nemeth-Konda, 2002). Según Chiou y Kile (1994) existe una relación inversa entre la solubilidad en agua de un compuesto orgánico y su adsorción a la materia orgánica del suelo, pero esta relación variará considerablemente según la polaridad del compuesto. En el caso que se considere la adsorción por los componentes minerales del suelo, generalmente más abundantes, esta relación es la contraria, cuanto más polar y más soluble sea el herbicida más se adsorberá. Además, el mayor tamaño de la molécula orgánica puede, por un lado, impedir su acceso a sitios de adsorción en el interior de microporos de óxidos metálicos, minerales de la arcilla y otros componentes de los suelos, pero, por otro lado, incrementan las fuerzas de van der Waals de dispersión, que suelen ser proporcionales al área de contacto.

b) Composición coloidal del suelo.

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

Componentes orgánicos. Los componentes orgánicos de la fracción coloidal del suelo se pueden dividir en dos grandes grupos: sustancias no húmicas y sustancias húmicas. Las sustancias no húmicas son un grupo de compuestos orgánicos formado por glúcidos, proteínas, ácidos orgánicos y otros compuestos de bajo peso molecular procedentes de restos animales y vegetales. Son, por lo general, fácilmente atacados o degradados por los microorganismos, lo que hace que el tiempo de vida media de estas sustancias en el suelo sea relativamente corto (Khan, 1980). Las sustancias húmicas se forman a partir de las no húmicas a través de procesos de biodegradación y de síntesis. Son mucho más estables, por lo que constituyen el grueso de la materia orgánica de la mayoría de los suelos (Khan, 1980), y se caracterizan por tener una estructura química compleja y amorfa, carácter ácido, color oscuro y elevado peso molecular (Aiken y col., 1985). Se considera que están formadas por un esqueleto fundamentalmente aromático, a base de heterociclos nitrogenados, quinonas, fenoles a ácidos benzoicos, con cadenas alifáticas laterales. Estudios recientes parecen indicar que, más que polímeros tridimensionales, las sustancias húmicas son predominantemente lineales con puentes de unión entre diferentes puntos de los tramos lineales (Oades, 1989). Una hipotética estructura se muestra en la Figura 6 (Stevenson, 1982). Gerzabek y col. (2001) utilizan la Química Computacional para estudiar la estructura hipotética de los modelos de sustancias húmicas y analizar sus interacciones con contaminantes tales como aluminio o pesticidas.

La definición del tipo de sustancias húmicas se hace clásicamente en función de su solubilidad en medio ácido o básico (Schnitzer y Khan, 1972), lo que constituye a su vez el método de separación y fraccionamiento a partir de los suelos. De acuerdo con este esquema de solubilización, las sustancias húmicas se dividen en: a) Ácidos fúlvicos: solubles en medio ácido y alcalino; b) Ácidos húmicos: solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido y c) Huminas: insolubles en ambos.

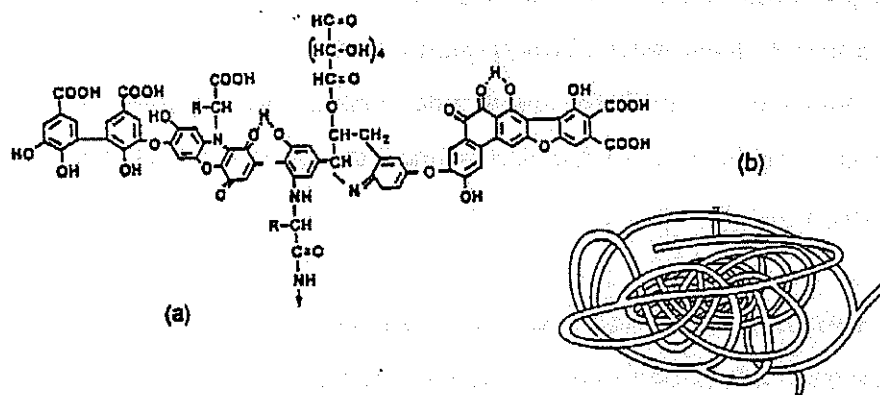


Figura 6. a) Tramo lineal de la estructura química de un ácido húmico propuesta por Stevenson (1989), b) Configuración del polímero en solución acuosa según Oades (1989).

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

Por su naturaleza aromática y contenido en grupos funcionales polares, las sustancias húmicas tienen un doble carácter hidrófobo e hidrófilo, por lo que en disolución acuosa podrían adoptar una conformación esférica (Figura 6) de forma que las regiones hidrófobas quedaran hacia el interior mientras que la mayoría de los grupos periféricos polares son responsables del hinchamiento de las sustancias húmicas en disolución acuosa, pudiendo absorber de 2 a 6 veces su propio peso de agua (Ahlrichs, 1972). Existen, no obstante, grupos internos responsables de una cierta capacidad de cambio iónico que ocurre lentamente en comparación con los grupos periféricos (Oades, 1989).

Los compuestos orgánicos apolares interactúan fundamentalmente con las regiones hidrofóbicas de la materia orgánica del suelo de forma que la adsorción es menor al aumentar el contenido en grupos funcionales polares (Rutherford y col., 1992).

Por el contrario, las regiones hidrofílicas contribuyen a la retención de solutos polares, más aún teniendo en cuenta que la saturación en agua de la materia orgánica del suelo en solución aumenta todavía más su polaridad y, por tanto, su compatibilidad con los solutos polares (Rutherford y col., 1992; Nègre y col., 2001). Almendros y col. (1995) sometieron a sustancias húmicas a diferentes reacciones tales como metilación, acetilación, fijación de amonio, etc., y estudiaron la retención de doce pesticidas por los diferentes compuestos obtenidos. Por la disminución en la capacidad adsorbente de la sustancia húmica tras el bloqueo de sus diferentes funcionalidades, estos autores comprobaron la participación de los distintos grupos funcionales del ácido húmico en la retención de los plaguicidas ensayados.

Excepto en el caso de solutos muy polares o suelos con bajos contenidos en materia orgánica se considera que los coloides orgánicos del suelo juegan un papel prioritario en los procesos de adsorción. Es frecuente obtener una correlación bastante alta adsorción-contenido en materia orgánica (Wolfe y col., 1990; Ferreira y col., 2002), lo que según Chiou y col. (1985) es una consecuencia de la alta afinidad de las moléculas de agua por las superficies minerales, que quedan por tanto excluidas para la adsorción de compuestos orgánicos. De acuerdo con Chiou y col. (1979), la retención de compuestos orgánicos por la materia orgánica del suelo ocurre por partición o disolución del soluto en la materia orgánica, más que por adsorción o interacción específica en la superficie. El soluto se reparte entre la solución del suelo y la materia orgánica igual que lo haría en dos líquidos inmiscibles de diferente polaridad, lo que da lugar a isothermas de adsorción lineales hasta concentraciones de soluto relativamente altas. Los bajos calores de adsorción, la ausencia de competitividad en la adsorción y los pequeños valores de superficie específica de la materia orgánica obtenidos por adsorción de N₂ apoyan esta teoría de retención por partición (disolución) frente a la adsorción superficial (Rutherford y col., 1992).

Componentes minerales. La fracción coloidal inorgánica del suelo está compuesta en su mayoría por minerales de la arcilla o filosilicatos y por óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos, fundamentalmente de Fe, Al y Si. El término “arcilla”, generalmente se refiere a material inorgánico de tamaño menor de 2 μ m, mientras que “minerales de la arcilla” se refiere a un tipo específico de minerales que se encuentran en la fracción de tamaño “arcilla” (< 2 μ m) de los suelos (Moore y Reynolds, 1987).

Los *minerales de la arcilla* son silicatos laminares cuya estructura se puede derivar de la unión de unidades tetraédricas Si-O y unidades octaédricas Al-(O, OH) ó Mg-(O, OH). Capas bidimensionales de tetraedros condensan con capas bidimensionales de octaedros dando lugar a láminas tridimensionales cuyo apilamiento origina la estructura global del mineral. Los minerales de la arcilla están dotados de unas propiedades coloidales muy marcadas, debido a la finura de sus partículas. Están caracterizados por su alta superficie específica, que varía desde 1 m²/g para partículas con diámetro esférico próximo a los límites superiores establecidos para la arcilla (2µm), a 880 m²/g para la montmorillonita y vermiculita, que tienen superficies internas accesibles al agua, electrolitos y algunos compuestos orgánicos como pueden ser los plaguicidas. En algunos casos, al ponerse en contacto con el agua, las unidades estructurales pueden sufrir una expansión. La carga laminar negativa se origina por sustituciones isomórficas en las láminas de los cationes de mayor carga por otros de menor carga, generalmente aluminio en lugar de silicio y magnesio por aluminio. Está compensada por cationes intercambiables con la disolución del suelo próximos a la superficie de las arcillas. La Tabla 1 recoge las superficies específicas y capacidades de cambio catiónico (CCC) de algunas de estas arcillas (Bailey y White, 1964).

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

Mineral	C.C.C. (meq/100g)	Superficie específica (m²/g)
Vermiculita	100-150	600-800
Montmorillonita	80-150	600-800
Illita	10-40	65-100
Caolinita	3-15	7-30
Óxidos+ hidróxidos	2-6	100-800

La estructura de los *óxidos metálicos* consiste en un empaquetamiento cúbico ó hexagonal compacto de aniones O²⁻ y/o HO⁻ con los cationes metálicos (Fe³⁺, Al³⁺, Mn⁴⁺, Mn³⁺) ocupando posiciones octaédricas. Los diferentes óxidos metálicos se diferencian en la disposición de las unidades octaédricas y en el grado en el que éstas comparten vértices (un O compartido), aristas (2 O compartidos) o caras (3 O compartidos).

Como muestra la Tabla 1, los óxidos y oxihidróxidos se caracterizan por tener una alta superficie específica, lo que implica que pueden ser buenos adsorbentes de compuestos orgánicos, fundamentalmente aniónicos (Kingston y col., 1972; Calvet, 1989; Madrid y Díaz-Barrientos, 1991; Hermosín y Cornejo, 1991; Filius y col., 1997; Celis y col., 1999c). Una de las propiedades más importantes de los óxidos metálicos es la variabilidad de su carga superficial en función del pH del medio (Kingston y col., 1972). En suspensión acuosa los átomos metálicos terminales del óxido completan sus esferas de coordinación con grupos hidroxilos y moléculas de agua que adsorben H^+ y OH^- dependiendo del pH de la solución. El pH al cual las cantidades adsorbidas de H^+ y OH^- es la misma y se denomina punto de carga cero del óxido (pcc).

Los óxidos metálicos pueden presentarse con muy diferentes grados de cristalinidad (Dixon y Leed, 1989). En el caso de los óxidos amorfos la superficie específica puede llegar a ser de hasta $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (Bailey y White, 1964), lo que unido a la reactividad de su superficie los hace ser, en general, más activos desde el punto de vista fisicoquímico que los óxidos cristalinos (Ahlrichs, 1972).

c) Propiedades de la disolución.

Es importante tener en cuenta el efecto del pH y de la fuerza iónica de la disolución. El pH de la disolución del suelo determina no sólo la carga superficial de los componentes con carga variable del suelo, sino también la ionización de compuestos orgánicos con propiedades ácidas o básicas. Por otro lado, un aumento de la fuerza iónica puede disminuir la adsorción debido a la competencia entre el soluto y los iones en disolución por los sitios de adsorción (Watson y col., 1973). Según Calvet (1989), los datos de la bibliografía muestran que en el caso de las moléculas neutras el efecto es más variable.

e) Otros factores.

Dentro de este apartado podemos englobar la relación sólido:disolución, humedad del suelo y temperatura. La relación sólido:solución utilizada en los experimentos de adsorción puede fijarse para intentar simular unas determinadas condiciones naturales o bien puede ser una necesidad experimental. Sin embargo distintos autores han comprobado que la relación sólido:solución influye en la magnitud de la adsorción (Grover y Hance, 1970; Cox y col., 1992). Así, una disminución de esta

relación generalmente provoca un aumento de la adsorción, atribuido a una mayor dispersión de los agregados del suelo (Grover y Hance, 1970).

El efecto de la *temperatura* en la adsorción es una medida de la fuerza de interacción entre el soluto y la superficie; a mayor fuerza de enlace, mayor es la influencia de la temperatura (Hamaker y Thompson, 1972). Los procesos de adsorción son exotérmicos (Clark, 1974), por lo que un aumento de la temperatura produce una disminución de la adsorción. El comportamiento contrario puede ser debido a que el aumento de temperatura da lugar a la aceleración de los procesos de “adsorción lenta”, si bien esto es una consecuencia de una medición de la adsorción para una situación que no es la de verdadero equilibrio termodinámico (Hamaker y Thompson, 1972). Por otra parte, la temperatura afecta a la solubilidad de los plaguicidas, afectando por tanto indirectamente a la adsorción.

El contenido en *humedad* del suelo tiene una gran importancia en el grado de adsorción y en la bioactividad de los plaguicidas, tanto en fase de vapor como en fase acuosa. En general, la adsorción aumenta al disminuir el contenido en agua del suelo (Hance, 1977; Calvet, 1989). La disminución del contenido de humedad del suelo también puede afectar a la solubilidad del plaguicida (Bailey y White, 1970), afectando por tanto a la adsorción. Según Chiou y Shoup (1985), dependiendo de la humedad del suelo, los constituyentes minerales y orgánicos se comportan de forma diferente en la retención de los compuestos orgánicos. Según estos autores, en suelos secos la adsorción de compuestos orgánicos es debida principalmente a los componentes minerales, mientras que en suelos húmedos es la materia orgánica la que juega el papel más importante.

2.1.1.2. Lixiviación

La lixiviación es el proceso por el cual el agua, procedente de la lluvia o el riego, arrastra o disuelve moléculas de plaguicida dando lugar a un movimiento vertical a lo largo del perfil del suelo, lo que tiene incidencia o implicaciones tanto en la efectividad biológica del plaguicida como en la contaminación de aguas subterráneas. El riesgo de contaminación de acuífero por el transporte vertical está determinado fundamentalmente por el balance entre el movimiento vertical, la velocidad de transporte a través del suelo, y su adsorción y degradación a lo largo del perfil del suelo,

ya que estos dos últimos procesos disminuyen el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas (Bowman, 1989).

Algunos de los factores más importantes que influyen en la lixiviación de los plaguicidas son los siguientes:

a) Adsorción por los coloides del suelo. Resultados experimentales de muchos pesticidas muestran una relación inversa entre la adsorción y la lixiviación, mientras que su mayor solubilidad favorece la movilidad a lo largo del perfil del suelo (Beck y col., 1993; Araki y col., 2003). Los coloides minerales y la materia orgánica son los principales componentes del suelo en lo que a adsorción se refiere. En los horizontes más superficiales, la materia orgánica del suelo es, por su abundancia, el factor determinante, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación (Bouchard y col., 1985) y a medida que aumenta la profundidad, es la fracción mineral, arcillas y óxidos metálicos, la que controla los procesos de adsorción-desorción (Beck y col., 1993). Si se produce el fenómeno de desorción, el plaguicida es devuelto a la disolución del suelo, pudiendo por tanto moverse a lo largo del perfil (Worrall y col., 1999).

Kookana y col. (1995), en un estudio de campo con nueve pesticidas diferentes, observaron que las variaciones en la profundidad de lixiviación se relacionó inversamente con los coeficientes de adsorción. También bajo condiciones de campo, Laabs y col. (2002) observaron que la concentración acumulada de diez pesticidas en los lixiviados de dos suelos diferentes se relacionaba en gran medida con sus GUS (Groundwater Ubiquity Store), un índice de medida del potencial de lixiviación definido por Gustafson (1989), quien clasifica la capacidad de lixiviación hacia aguas subterráneas de un compuesto químico según el efecto combinado de los procesos de degradación y adsorción:

$$GUS = \log(t_{1/2\text{-suelo}}) \times [4 - \log(K_{oc})]$$

donde $t_{1/2\text{-suelo}}$ es la vida media del compuesto en el suelo, teniendo en cuenta cinéticas de primer orden y K_{oc} es el coeficiente de adsorción normalizado al contenido en carbono orgánico.

Una excepción a esta relación directa entre la adsorción y la lixiviación de la molécula orgánica es el transporte a través de zonas con flujos preferenciales o macroporos, que permiten al plaguicida pasar a grandes profundidades del perfil del suelo

sin tener contacto con la matriz del suelo (Flury, 1996). De Jonge y col. (2000) observaron que el transporte del glifosato, altamente adsorbible, en columnas de suelo inalteradas, estaba fuertemente gobernado por el flujo a través de macroporos; las cantidades lixiviadas en un suelo franco arenoso fueron de 50 a 150 veces mayores que las de un suelo arenoso grueso, a pesar de los bajos coeficientes de adsorción medidos para el suelo arenoso comparados con los del suelo franco arenoso. De igual forma, Cox y col. (1999) atribuyeron al flujo preferencial a través de macroporos la mayor lixiviación de herbicidas polares en suelos bajo sistemas de laboreo reducido frente a sistemas de laboreo tradicional, ya que los coeficientes de adsorción en ambos suelos fueron similares. Los pasos de flujo preferenciales son también una razón de por qué la lixiviación de pesticidas es normalmente más rápida que la predicha usando los modelos simples (Turín y col., 1997; Larsson y col., 2000).

La adsorción de pesticidas a coloides móviles del suelo también afecta a la lixiviación mediante mecanismos de **transporte facilitado**: las moléculas de pesticida adsorbidas a los coloides del suelo pueden ser transportadas hacia el agua superficial o subterránea (Figura 7). Los coloides en el agua actúan como una fase sólida móvil, que puede adsorber moléculas orgánicas de la misma manera que la fase sólida inmóvil, aumentando así el transporte de contaminantes (McCarthy y col., 1989; McGechan y col., 2002)

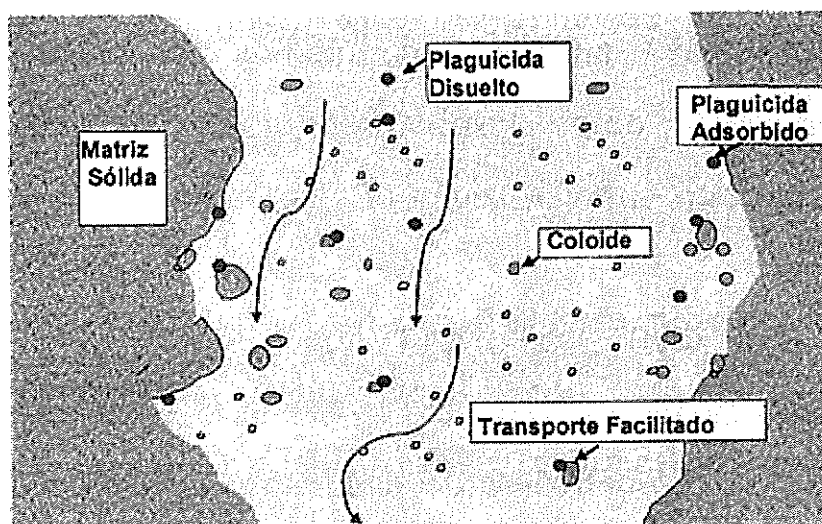


Figura 7. Transporte facilitado de plaguicidas en el suelo.

La interacción de las moléculas del pesticida con la materia orgánica disuelta (MOD) también afecta a la lixiviación mediante mecanismos de transporte facilitado. Estas interacciones en disolución han mostrado incrementar la solubilidad del compuesto, dando lugar a un incremento de su lixiviación (Nelson y col., 1998; Cox y col., 2000b; Graber y col., 2001). Se ha visto cómo la interacción del pesticida en disolución depende de la naturaleza y fuente de la MOD (Clapp y col., 1996), siendo de particular relevancia en suelos tratados con enmiendas orgánicas (Celis y col., 1998c; Cox y col., 2001; Flores y col., 2002).

b) Características del plaguicida. Las principales características del plaguicida que influyen en su grado de lixiviación son aquellas que determinan el grado de retención del plaguicida por los coloides del suelo, principalmente su ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor y carácter hidrofóbico (Weber y col., 1980). Los herbicidas catiónicos, como es el caso del paraquat y el diquat, son poco móviles, debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de cambio catiónico de los coloides del suelo. Herbicidas con propiedades básicas como las s-triazinas, presentan una movilidad de baja a moderada, que será dependiente del pH de los suelos, teniendo en cuenta la relación inversa existente entre el pH y la adsorción, de modo que la movilidad será mayor bajo condiciones neutras o alcalinas que bajo condiciones ácidas. En cambio los herbicidas ácidos, como es el caso del imazetapir (Oliveira y col., 2001), son muy móviles, debido a su baja adsorptividad, ya que al pH del suelo, en condiciones normales mayor que su pKa de 3.9, imazetapir se encuentra cargado negativamente, y por tanto no es retenido ni por arcillas, ni por ácidos húmicos, debido a la repulsión de sus cargas electrostáticas. Los herbicidas no iónicos poco solubles en agua, como la trifluralina, son muy poco móviles en disolución debido a su baja solubilidad (Calderón y col., 1999), pero pueden ser móviles en estado gaseoso debido a su alta presión de vapor, que conlleva su pérdida por volatilización (Glotfelty y Caro, 1975) y los herbicidas muy solubles, como la hexazinona, son muy móviles, debido a su baja adsorptividad.

c) Aporte de agua. La intensidad y frecuencia del aporte de agua, ya sea por lluvia o riego, afectan en gran medida al movimiento y distribución de los plaguicidas en el suelo. Las lluvias que ocurren poco después de la aplicación de un plaguicida (su intensidad, frecuencia, distribución y estacionalidad) tiene una gran influencia en la

cantidad de plaguicida lavado, ya que la retención aumenta progresivamente con el tiempo de residencia (Wauchope, 1978). De este modo, cuando los plaguicidas son aplicados en otoño, el riesgo de lavado y por tanto el riesgo de contaminación será mayor que si el plaguicida es aplicado durante la primavera, ya que en este último caso, el plaguicida permanecerá más tiempo en el horizonte superficial donde su degradación se verá favorecida por las altas temperaturas estivales (Nicholls, 1988).

d) Estructura del suelo. El movimiento vertical de los plaguicidas en el suelo tiene lugar a través de: a) microporos (flujo preferencial) donde predominan los procesos de transporte hidrodinámico y difusión y b) lentamente, a través de los macroporos, donde predominan los procesos de difusión, adsorción y degradación. Se ha demostrado que un mismo compuesto puede comportarse de forma diferente en suelos con distinta porosidad (Cox y col., 1997). Novak y col. (2003) vieron cómo los principales factores que afectan al transporte de metaloclor en los suelos estudiados fueron su macroporosidad, principalmente de suelos arcillosos por la baja porosidad de la matriz, y su comportamiento en las cinéticas de adsorción, que varía según las características fisicoquímicas del suelo.

e) Prácticas culturales. Según Cox y col (1997), la estructura del suelo y su porosidad se alteran por prácticas culturales como la adición de residuos y los sistemas de laboreo de conservación, influyendo, por tanto, estas prácticas en la movilidad de los plaguicidas.

2.1.1.3. Otros procesos de transporte.

Otros procesos de transporte que en diversas circunstancias pueden tener una gran importancia en la dinámica y el comportamiento de los plaguicidas en el medio ambiente son: la volatilización, la escorrentía y la absorción por plantas y microorganismos.

El proceso de **escorrentía** tiene lugar cuando la precipitación o el riego superan la tasa de infiltración de agua en el suelo (Figura 7). Según Wauchope (1978), las pérdidas de plaguicidas por escorrentía tiene lugar en disolución en el caso de plaguicidas relativamente solubles en agua, plaguicidas con solubilidades > 2 mg/l, o con el plaguicida adsorbido a los coloides del suelo para plaguicidas con solubilidades $<$

2 mg/l. Los factores más importantes que determinan las pérdidas por escorrentía son las condiciones climáticas, las características del suelo y del plaguicida y las prácticas culturales. La existencia de plaguicidas en las aguas superficiales lejos del lugar de aplicación es un hecho indicativo de este proceso. Cuando las precipitaciones o los riegos se producen en el momento en el que el plaguicida se encuentra en la superficie del suelo, el riesgo de contaminación de aguas superficiales se incrementa. En nuestro país, donde la mayor parte del agua de consumo humano procede de pantanos, este problema tiene una gran importancia. La dificultad para predecir este proceso hace que los modelos actuales no predigan de forma absoluta las concentraciones de plaguicida en las aguas de escorrentía sino más bien establecen las condiciones que disminuyen las pérdidas y sugieren las medidas más apropiadas para minimizar el proceso, como la incorporación del plaguicida a una cierta profundidad o el empleo de formulaciones de liberación controlada. Li y col. (2003b) han desarrollado un modelo integrado, modelo de escorrentía de pesticidas (PeRM: Pesticida Runoff Model), para predecir las pérdidas de pesticida debidas al proceso de escorrentía considerando la emisión, degradación, adsorción y desorción de pesticidas, así como su movimiento en fases disueltas y adsorbidas. Usaron este modelo para calcular las pérdidas de atrazina en terrenos agrícolas de Ontario, Canadá.

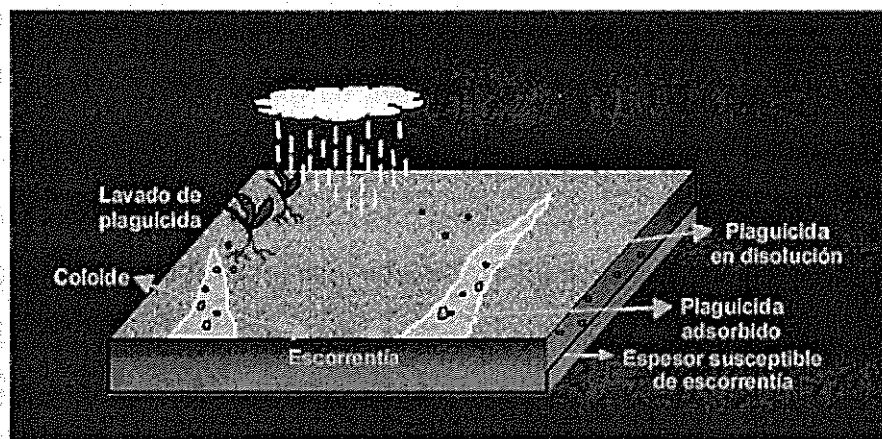


Figura 8. Pérdida de plaguicidas por procesos de escorrentía.

La **volatilización** consiste en el paso del plaguicida a la fase gaseosa, a través de la cual puede transportarse a lugares muy alejados del lugar de aplicación. Este proceso tiene lugar principalmente durante la aplicación; posteriormente afecta al plaguicida que permanece en la superficie del suelo o de las plantas y en menor proporción al

plaguicida disuelto en la disolución del suelo (Thomas, 1982). La tasa de volatilización depende de varios factores como la presión de vapor y solubilidad en agua del plaguicida (Haith y col., 2002), la temperatura, humedad y composición del suelo, así como su estructura y porosidad (Gamon, 2003), la temperatura y velocidad del viento, la profundidad de aplicación del plaguicida y los sistemas de riego y prácticas culturales (Gamon, 2003; Jury y col., 1987, Spencer, 1982). Los procesos que limitan la difusión de vapor, como por ejemplo los procesos de adsorción, disminuyen la volatilización (Chester y col., 1989, Taylor y Spencer, 1990). Por tanto, la composición coloidal del suelo es de gran importancia en lo que respecta a la volatilización de plaguicidas en la superficie del suelo.

Scholtz y col. (2002) desarrollaron y evaluaron un modelo numérico de emisión de pesticidas (PEM: pesticida emisión model) para predecir la volatilización de pesticidas aplicados a suelos agrícolas y cultivos. Sus conclusiones mostraron la utilidad del modelo en la predicción de las cantidades de pesticidas evaporados, si bien estaba sujeto a incertidumbre (cantidades del pesticida degradadas o en las hojas del cultivo). El modelo de volatilización de pesticidas de Haith y col. (2002) fue más exacto para las moléculas que tenían unas mayores pérdidas por volatilización.

El proceso de **absorción por plantas y organismos** de los plaguicidas existentes en el suelo están supeditados 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. Las plantas y microorganismos asimilan plaguicidas acumulándolos y metabolizándolos. La gran variedad de plantas y organismos resistentes a determinados plaguicidas, lo son porque los metabolizan a compuestos no tóxicos, lo que constituye una vía natural de descontaminación (Schmidt y Fedtke, 1977). La remolacha azucarera y forrajera, por ejemplo, posee un mecanismo de resistencia para el herbicida metamitrona consistente en una reacción de desaminación. Este tipo de reacciones se está aprovechando en la actualidad para la biorremediación y biotecnología en la obtención de plantas resistentes. Un aspecto de gran actualidad es el fenómeno de degradación acelerada de plaguicidas, que consiste en una degradación rápida tras aplicaciones repetitivas en la misma zona y es debido a una adaptación de los microorganismos del suelo que da lugar a una metabolización rápida. La degradación acelerada tiene un inconveniente inmediato, que es la reducción de la efectividad del plaguicida, que puede ser degradado antes de desarrollar su actividad, si bien este

fenómeno también puede aprovecharse en la utilización de microorganismos para la biorremediación de suelos y aguas contaminadas por plaguicidas.

2.1.2. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN

Los procesos de transformación o degradación que afectan a los plaguicidas en los suelos se pueden dividir, según su origen, en tres grandes grupos: procesos de degradación química, mediados por una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos, procesos de degradación microbiana (biodegradación), catalizadas exclusivamente por enzimas, y procesos de fotodegradación. Estos procesos conducen a la desaparición del producto, generalmente con formación de compuestos de menor toxicidad, por lo que reducen la contaminación de plantas y aguas superficiales y subterráneas (Cheng y Lehman, 1985). No obstante, a veces los productos de degradación pueden resultar más tóxicos para ciertos organismos que el propio plaguicida del que procede.

2.1.2.1. Degradación química

Las reacciones de degradación química más frecuentes son las reacciones hidrolíticas y de sustitución y las reacciones redox, y pueden ocurrir tanto en disolución como catalizadas por la superficie de las partículas del suelo (Cornejo y col., 1983; Bandala y col., 2002). 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. La adsorción del plaguicida a 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. Los cationes de cambio de los minerales de la arcilla y el agua de hidratación participan en muchas reacciones de degradación catalizadas por la superficie (Russell y col., 1968; Laird, 1996). Walker y Blacklow (1994) confirmaron la hidrólisis química de simazina y atrazina mediante esterilización del suelo, observando una relación positiva entre el tiempo de vida media de la triazina y la proporción de herbicida aplicado que fue adsorbido por los suelos. Por otra parte, Briggs y Dawson (1970) observaron para el pesticida diclobenil, una relación

inversa entre el grado de hidrólisis no biológica y el de adsorción, en un estudio con 34 suelos.

En general las reacciones químicas de degradación de pesticidas, salvo en casos puntuales, tienen menos importancia medioambiental que las biológicas, puesto que la tasa de reacción es más lenta debido a la competición de los oxidantes por la materia orgánica.

2.1.2.2. Biodegradación

Los procesos de biodegradación se deben fundamentalmente a la microflora del suelo (bacterias y hongos). Los microorganismos que degradan los plaguicidas se encuentran tanto en suelos y medios acuáticos como en aguas residuales de tratamiento de plantas, además de que un gran número y diversidad de microorganismos pueden ser encontrados en suelos de cultivo (Bordjiba y col., 2001).

La extensión del metabolismo microbiano puede ir desde transformaciones menores que no afectan significativamente a las propiedades químicas o toxicológicas del herbicida, hasta procesos de mineralización, como es la degradación del plaguicida hasta la obtención de CO_2 , H_2O , NH_4^+ , Cl^- , etc. La tasa de metabolismo puede oscilar entre extremadamente lento, vida media de años, hasta rápida, vida media de días. Bello-Ramírez y col. (2000) propusieron una aproximación teórica del mecanismo biológico de oxidación de los pesticidas organofosforados, usando la actividad enzimática de la cloroperoxidasa en el metabolismo de estos pesticidas.

La tasa de biodegradación suele aumentar con la temperatura y con el aumento de la humedad del suelo hasta capacidad de campo (Parker y Doxtader, 1983; Allen y Walter, 1987), debido a un aumento de la población microbiana. Por otro lado, la proporción y extensión de la degradación de plaguicidas por microorganismos puede variar enormemente dependiendo de factores como la estructura química del plaguicida, el tipo de suelo, el número de microorganismos específicos capaces de degradar un plaguicida en concreto, y otros parámetros medioambientales.

La adsorción reduce la biodegradación, ya que las moléculas adsorbidas no suelen estar disponibles para los microorganismos. Walker y Thompson (1977) determinaron que la tasa de degradación de linurón se correlacionaba significativamente con el contenido en materia orgánica del suelo, el contenido en minerales de la arcilla,

la respiración del suelo y la adsorción por dicho suelo. Concretamente el efecto de la materia orgánica en los procesos de biodegradación es doble. Por una parte, al adsorber el plaguicida, reduce la biodegradación (Shea y Weber, 1983; Mersie y Foi, 1985; Walker y col., 1989), pero por otra parte la materia orgánica es un sustrato nutritivo para la microflora, por lo que el aumento en la cantidad de nutrientes produce un incremento en la población microbiana y, por tanto, una mayor tasa de degradación de plaguicidas biodegradables (Walker y Welch, 1989). De acuerdo con Show y Hutson (1992), la adsorción influye en la cinética de la biodegradación, no sólo modificando la concentración del compuesto químico en la disolución, sino también mediante una inducción directa de las respuestas regulatorias de los microorganismos dependientes de la concentración del plaguicida en el medio. Sin embargo, en algunos casos, se ha visto que la toxicidad ha sido el principal factor controlador de la biodegradación (Martins y col., 1998). En estos casos, la adsorción reducirá la concentración del producto químico en la disolución del suelo hasta niveles no tóxicos e, indirectamente, favorecería la biodegradación (Van Loosdrecht y col., 1990). Además de eliminar los plaguicidas de la disolución del suelo, la adsorción afecta a la biodegradación de estos compuestos de una forma adicional. Los microorganismos están también adsorbidos a las superficies del suelo y, una vez adsorbidos, las células pueden alterar su actividad metabólica, que puede ser mayor, igual o menor que la de las células libres en disolución (Alexander, 1999). También la adsorción de nutrientes y factores de crecimiento puede reducir el grado de crecimiento microbiano.

La mayoría de los plaguicidas, que suelen ser sometidos a transformaciones enzimáticas, no son utilizados como sustrato único de crecimiento por los microorganismos, sino por el proceso de cometabolismo (Horvath, 1971). No obstante existen microorganismos específicos que degradan ciertos tipos de plaguicidas, bien espontáneamente o por adaptación inducida por aplicaciones repetidas.

Las transformaciones enzimáticas de la mayoría de los plaguicidas son generalmente debidas a reacciones de oxidación, reducción o hidrolíticas. Las reacciones hidrolíticas y de oxidación pueden ser producidas por hongos y bacterias, mientras que las de reducción son reacciones más típicas de bacterias. Las reacciones oxidativas tienen lugar únicamente bajo condiciones oxidativas (presencia de oxígeno), las reductivas en condiciones anaerobias (ausencia de oxígeno), y las hidrolíticas bajo ambas condiciones. Las líneas de evolución en el estudio de la degradación de

plaguicidas van encaminadas hacia una mejor predicción de las cinéticas de degradación, profundizando en el efecto de las prácticas culturales y en el fenómeno de degradación acelerada, así como hacia un mejor aprovechamiento de la degradación química, fotoquímica y biológica en la remediación de suelos y aguas contaminadas. Fogg y col. (2003) proponen la degradación biótica, lechos microbianos añadidos al suelo, como posible método de tratamiento de suelos contaminados por usos abusivos de pesticidas.

2.1.2.3. Fotodegradación.

La fotodegradación consiste en la transformación del plaguicida inducida por la luz solar (Horspool, 1970), que puede tener lugar mediante reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, sustitución e isomerización. Esta reacción es importante en los primeros centímetros del suelo, en la superficie de las plantas y en ecosistemas acuáticos. A medida que el plaguicida penetra en el suelo, los procesos de fotodegradación son menos frecuentes, debido a que la radiación solar puede llegar a atenuarse hasta un 90% en los primeros 0.2 mm del suelo.

El proceso de fotodescomposición depende de factores como la intensidad y tiempo de exposición del plaguicida a la radiación solar, la presencia de catalizadores fotoquímicos, que pueden favorecer la descomposición, el pH del suelo, el grado de aireación del suelo, el estado en el que se encuentra el plaguicida (sólido, en disolución, vapor, etc.), el grado de adsorción y la estructura química del plaguicida.

Podemos diferenciar entre: a) fotólisis directa, que será el caso de plaguicidas que adsorban la luz ultravioleta UV-A (onda larga), de 400 nm a 315 nm, dentro del espectro de la radiación solar (Zeep, 1982) y b) fotólisis indirecta, implica la absorción inicial de la energía luminosa por las moléculas, como es el caso de los ácidos húmicos, la cual es transferida directamente al oxígeno (sensibilización) o da lugar a una reacción en cadena que produce la formación de otros agentes oxidantes (Manssiur y col., 1989). Las últimas investigaciones realizadas en el campo de la fotólisis han sido llevadas a cabo empleando disolventes orgánicos a altas concentraciones y utilizando poderosas fuentes de luz, lo que ha permitido resolver los mecanismos de acción y la identificación de productos de degradación (Helz y col., 1994; Elazzouzi y col., 2002). Los principales compuestos que pueden sufrir los procesos fotolíticos en suelos son aquellos solubles en agua, débilmente adsorbidos a la superficie de los suelos y que

presentan baja presión de vapor, ya que este tipo de compuestos son los que presentan unas características más apropiadas para subir por capilaridad a la interfase suelo-atmósfera donde tienen lugar los procesos de fotodegradación. Napropamida e imazaquin son dos plaguicidas que han demostrado tener estas propiedades.

2.2. MINERALES DE LA ARCILLA INALTERADOS Y MODIFICADOS: PROPIEDADES ADSORBENTES

2.2.1. CONCEPTO, CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS NATURALES.

Los minerales de la arcilla son silicatos laminares cuya estructura se puede derivar de la unión de unidades tetraédricas Si-O y unidades octaédricas Al-(O, OH) ó Mg-(O,OH). La estructura global del mineral está originada por el apilamiento de láminas tridimensionales, a su vez formadas a partir de la condensación de capas bidimensionales de tetraedros con capas bidimensionales de octaedros. Estas estructuras laminares tridimensionales pueden ser de dos tipos (Figura 9):

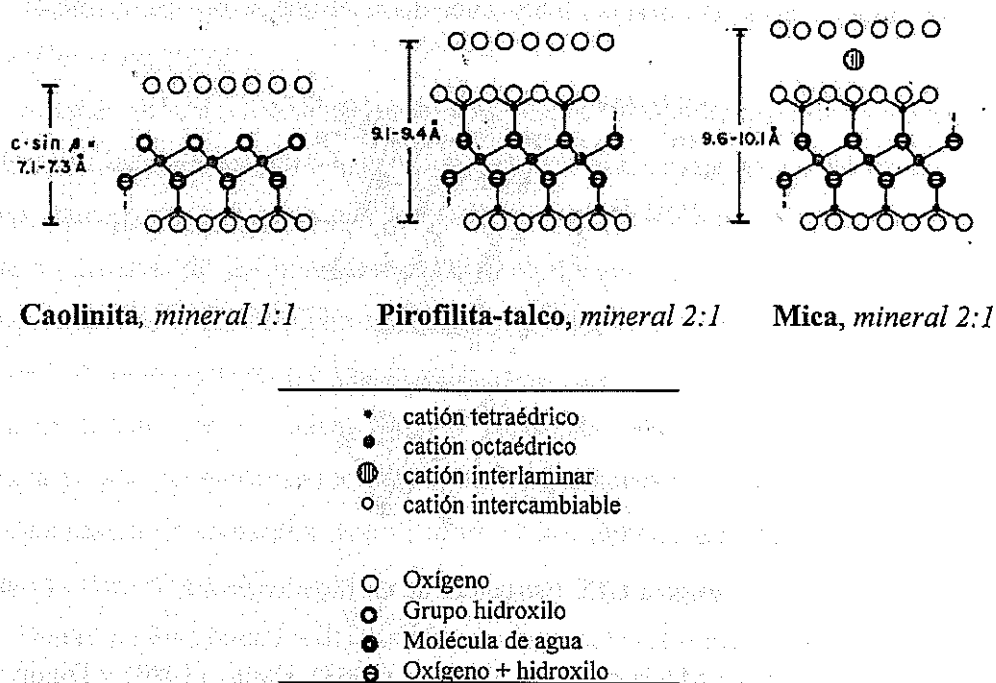


Figura 9. Ejemplos de estructuras 1:1 y 2:1 de los filosilicatos naturales.

- **Minerales 1:1:** Cada lámina se forma por la condensación de una capa tetraédrica y las láminas se unen entre sí por puentes de hidrógeno OH-O de capas adyacentes.
- **Minerales 2:1:** Cada lámina está constituida por una capa octaédrica situada entre dos capas tetraédricas de forma que la unión entre láminas tiene lugar a través de fuerzas de Van der Waals entre átomos de O de capas adyacentes (Figura 10). Estas láminas pueden ser eléctricamente neutras, pero en la mayoría de los casos poseen una carga negativa permanente. El origen de esta carga está en las sustituciones isomórficas de cationes como el Si^{4+} de las capas tetraédricas por otros cationes de un tamaño parecido pero de inferior carga, como por ejemplo el Al^{3+} . También se pueden dar sustituciones en la capa octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+} . Además, en medio ácido pueden existir sitios con carga positiva que se atribuyen a grupos hidroxilos básicos protonados de los bordes de las capas octaédricas. Las sustituciones isomórficas son más numerosas y variadas en el caso de los minerales del tipo 2:1, por ello los minerales del tipo 2:1 se clasifican en grupos atendiendo a la carga negativa permanente de las láminas (Tabla 2). El contenido de K^+ (no intercambiable) en el espacio interlamilar de la arcilla aumenta siguiendo el orden: esmectitas < vermiculitas < ilitas < micas, por ello las esmectitas son las que tienen mayor capacidad de intercambio catiónico y de expansibilidad de sus láminas por hidratación de sus cationes intercambiables.

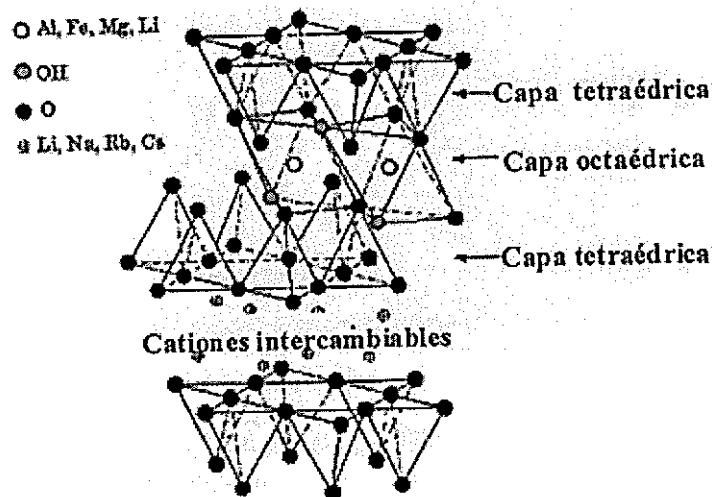


Figura 10. Estructura de un filossilicato 2:1.

Entre otros, en Mackenzie (1959), Grim (1968), Bailey (1980) y Dixon y Leed (1989) puede encontrarse una clasificación de los minerales del tipo 2:1. Cada grupo de los minerales 2:1 se puede subdividir en dos grupos: minerales dioctaédricos, si las posiciones octaédricas están ocupadas por Al, y minerales trioctaédricos, si lo están por Mg. Y más aún, dentro de cada subgrupo se obtienen distintas especies minerales según la naturaleza y localización de las sustituciones isomórficas existentes (Tabla 2).

En los minerales con carga laminar distinta de cero, la carga negativa está compensada por *cationes inorgánicos* más o menos hidratados que se sitúan entre las láminas del mineral y en los bordes, pudiendo ser cambiables o no cambiables. Las propiedades fisicoquímicas de estos minerales están determinadas por la carga laminar y la naturaleza química de los cationes interlaminares.

En el caso de las esmectitas y vermiculitas el espacio interlaminar está ocupado por cationes de cambio más o menos hidratados. La hidratación de los cationes trae consigo el aumento de la *distancia de separación entre las láminas*. La separación de las láminas tiene importantes repercusiones desde el punto de vista de la capacidad adsorbente de estos minerales, ya que da lugar a un aumento de la superficie accesible para la adsorción de moléculas orgánicas polares e iónicas (McEwan y Wilson, 1980; Lagaly, 1994). La elevada carga laminar y el alto contenido en K^+ no cambiable de las micas e ilitas reducen considerablemente su capacidad de hinchamiento de forma que la adsorción de moléculas orgánicas por estos minerales queda limitada a su superficie externa (Hermosín, 1978).

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

Dentro de los minerales 2:1 también encontramos los minerales del subgrupo de la hormita, al que pertenecen la sepiolita y la paligorskita. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso (Figura 11), ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua. Estos minerales de hábito fibroso tienen una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como a la porosidad que presenta su estructura. La superficie específica teórica se calcula alrededor de los $900 \text{ m}^2/\text{g}$, aunque la superficie accesible es muy inferior (Cerezo y col., 2003).

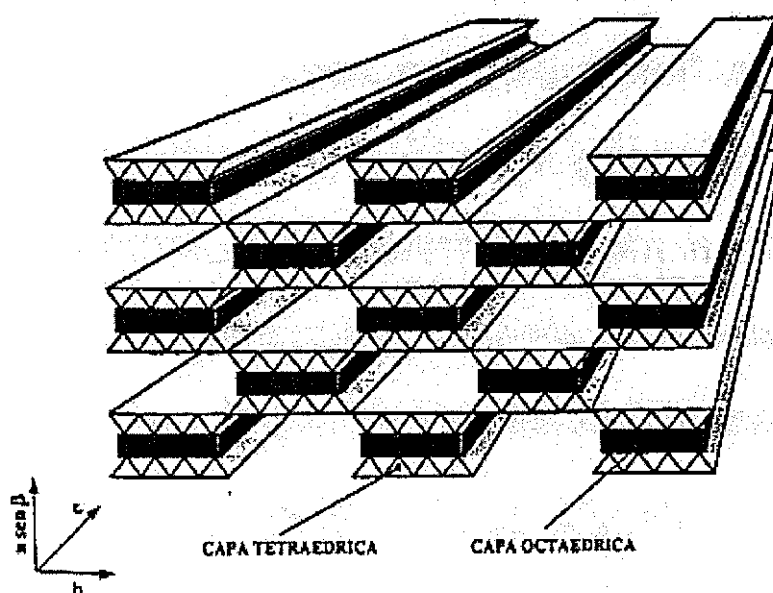


Figura 11. Estructura de una hormita.

- **Minerales 2:1:1.** A este grupo pertenecen las cloritas. Tienen una estructura similar a la de los minerales del tipo 2:1, pero el balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, de grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas. Por tanto, su capacidad de intercambio catiónico es nula, al igual que su grado de hinchamiento (Karathnasis y col., 1983; Ezzaim y col., 1999).

Tabla 2. Esquema de la clasificación de los filosilicatos (Mackenzie, 1959).

Tipo	Grupo (x [†])	Subgrupo	Especies	Fórmula Ideal.
1:1	Caolinitas-serpentinás x ~ 0	Caolinitas	Diquita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
			Haloisita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O
			Metahaloisita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
			Caolinita-Te	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
			Caolinita-Md	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
			Nacrita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Serpentinás	Anaxita	Al ₂ Si ₄ O ₁₄ (OH) ₂
			Crisotila	Mg ₃ Si ₄ O ₁₂ (OH) ₂
			Antigorita	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
			Amesita	(Mg, Fe) ₂ Al ₂ (Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂
			Berterina	(Fe, Mg, Al) ₂ (Si ₃ Al)O ₁₂ (OH) ₂
			Cronstedtita	Fe ₂ (Si ₂ Fe ₂)O ₁₀ (OH) ₂
			Pirofillita	Pirofillita Al ₂ Si ₄ O ₂₀ (OH) ₄
			2:1	Pirofillita-talco x ~ 0
Minnesotaita	(Fe, Mg) ₃ Si ₄ O ₂₀ (OH) ₄			
Esmectitas x ~ 0.5-1	Dioclaédricas (montmorillonitas)	Montmorillonita		0.67M ⁺ (Al _{1.33} Mg _{0.67})Si ₄ O ₂₀ (OH) ₄
		Beldaita		0.67M ⁺ Al ₂ (Al _{1.33} Mg _{0.67})Si ₄ O ₂₀ (OH) ₄
		Nontronita		0.67M ⁺ Fe ₂ (Al _{1.33} Mg _{0.67})Si ₄ O ₂₀ (OH) ₄
		Volkonskoita		0.67M ⁺ (Fe, Cr, Al) ₂ (Si, Al) ₄ O ₂₀ (OH) ₄
	Trioclaédricas (saponitas)	Saponita		0.67M ⁺ Mg ₂ (Si _{1.33} Al _{0.67})O ₂₀ (OH) ₄
		Sauconita		0.67M ⁺ (Mg, Zn) ₂ (Si _{1.33} Al _{0.67})O ₂₀ (OH) ₄
Vermiculitas x ~ 1-2	Dioclaédricas	Vermiculita dioclaédrica		1.73M ⁺ (Al, Fe, etc) ₂ (Si, Al) ₄ O ₂₀ (OH) ₄
	Trioclaédricas	Vermiculita 1.73M ⁺ (Al, Fe, etc) ₂ (Si, Al) ₄ O ₂₀ (OH) ₄		
Illitas x ~ 2	Dioclaédricas	Illita (K, H ₃ O) ₂ (Al, Fe, Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₂₀ (OH) ₄		
	Trioclaédricas	Glauconita (K, H ₃ O) ₂ (Fe, Al, Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₂₀ (OH) ₄		
Micas x ~ 1	Dioclaédricas	Moscovita		K ₂ Al ₂ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄
		Paragonita		Na ₂ Al ₂ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄
		Fluogopita	K ₂ Mg ₂ Al ₂ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄	
		Biotita	K ₂ (Mg, Fe, Mn) ₂ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄	
		Lepidolita	K ₂ (Li, Al) ₂ (Si, Al) ₆ O ₂₀ (OH) ₄	
		Zinnwaldita	K ₂ (Li, Fe, Al) ₂ (Si, Al) ₆ O ₂₀ (OH) ₄	
Micas frágiles x ~ 4	Dioclaédricas	Margarita	Ca ₂ Al ₂ (Si ₄ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄	
	Trioclaédricas	Clintonita	Ca ₂ (Mg ₂ Al ₂)(Si ₂ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄	
		Xantofilita	Ca ₂ (Mg ₂ Al ₂)(Si ₂ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₄	
2:1:1	Cloritas x variable	Dioclaédricas	Sudolita	Al ₄ (Si, Al) ₆ O ₂₀ (OH) ₁₈
		Trioclaédricas	Clinodoro	(Mg, Fe) ₁₀ Al ₂ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₁₈
			Nimilita	(Ni, Mg, Fe) ₁₀ Al ₂ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH) ₁₈
2:1	Hornitas x ~ 0.2	Mixoditrioclaédricas	Palgorskita	(Al, Mg) ₁₀ Si ₆ O ₂₀ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₄
		Trioclaédricas	Sepiolita	Mg ₈ Si ₁₂ O ₃₈ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₄
			Xilolita	(Mg, Fe) ₈ Si ₁₂ O ₃₈ (OH) ₁₄ (H ₂ O) ₄

[†]carga eléctrica por celda unidad.

2.2.2. LAS ESMECTITAS COMO ADSORBENTES DE PLAGUICIDAS.

Por sus superficies internas accesibles y expandibles, los minerales de la arcilla del grupo de las esmectitas presentan muy buenas propiedades adsorbentes para diversos contaminantes, tanto orgánicos (Lagaly, 1994) como inorgánicos (Schmitt y col. 2002). Como hemos visto, las esmectitas poseen una estructura laminar con una carga negativa permanente entre 0.5 y 1 por cada celda compensada por cationes interlaminares, que le confieren una amplia variedad de sitios de adsorción, tanto en sus superficies externas como en el espacio interlaminar (Mortland, 1970; Lagaly, 1994). Los centros activos de las esmectitas, para interaccionar con moléculas o iones orgánicos e inorgánicos, son determinados puntos estructurales (Figura 12):

1. *Cationes de cambio hidratados en la interlámina y en los bordes del mineral.*
Los sitios donde se localiza la carga, procedente de las sustituciones isomórficas, están compensados por cationes de cambio que se asocian a moléculas de agua y tienen un fuerte carácter hidrofílico.
2. *Grupos silanoles y aluminoles de los bordes de ruptura.* Originados por la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si (Cerezo y col., 2003). Se convierten en sitios de carga variable según el pH del medio.
3. *Grupos siloxano laminares de los planos basales.* Estas zonas de la superficie de los planos basales externos o interlaminares comprendidos entre sitios cargados tienen carácter hidrófobo (Jaynes y Boyd, 1991 a) o débil donador de electrones (Rausell- Colon y Serratosa, 1987; Hederlein y Schwarzenbach, 1993).

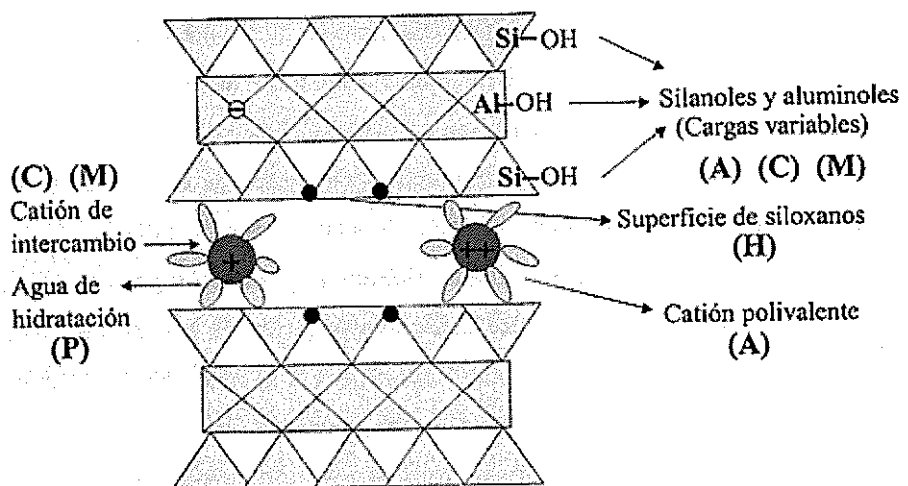


Figura 12. Centros activos de un mineral esmectítico en relación con la adsorción de metales (M) y de plaguicidas catiónicos (C), aniónicos (A), polares (P) e hidrofóbicos (H).

Distintos autores, como Mortland (1970) y Raussell-Colon y Serrato (1987), han estudiado los mecanismos de adsorción de las arcillas para los contaminantes orgánicos. En este campo, Bailey y White, (1970) y Hance, (1980), destacan por centrarse en los *plaguicidas* como contaminantes orgánicos. Según Lagaly (2001) y como se observa en la Figura 12, los mecanismos de interacción dependen en gran medida de las características de carga del plaguicida:

- 1) **Pesticidas catiónicos y protonables (C).** Los pesticidas catiónicos son adsorbidos por las arcillas mediante procesos de intercambio iónico. La adsorción y desorción de estos plaguicidas siguen los patrones de interacción por cargas entre los cationes y las cargas superficiales del mineral de la arcilla (Leed y Weber, 1968; Philen y col., 1971). Muchos pesticidas son *bases débiles* (simazina, hexazinona) y su habilidad de intercambiarse con los iones metálicos del mineral de la arcilla depende de su basicidad. La acidez superficial de la arcilla también puede ser una fuente de protones. Éstos pueden existir en los sitios de intercambio del mineral de la arcilla o proceder del agua de hidratación altamente polarizada alrededor de los cationes de intercambio. Este último proceso es particularmente importante en presencia de cationes polivalentes como el Al^{3+} e iones metálicos de transición (Sawhney y Singh, 1997).
- 2) **Pesticidas aniónicos y ácidos débiles (A).** Los compuestos aniónicos son repelidos por las superficies basales con carga negativa de las arcillas, dando como resultado una adsorción muy pequeña o nula (Celis y col., 1999b). En el mineral de la arcilla existen sitios de adsorción para los pesticidas aniónicos, aunque no son muy numerosos. Pueden unirse a los bordes cargados positivamente de los silicatos laminares (si el pH es inferior a 5), mediante puentes de hidrógeno, a metales polivalentes en los sitios de intercambio o, con las condiciones apropiadas, mediante la dominancia de la atracción por fuerzas de van der Waals (Lagaly, 2001).

La capacidad de adsorción de las arcillas para contaminantes aniónicos se puede incrementar seleccionando adecuadamente el catión interlaminar. Así, se ha visto cómo la saturación con catión férrico puede incrementar considerablemente la adsorción de herbicidas ácidos por la montmorillonita (Celis y col., 1996).

- 3) **Pesticidas neutros: Hidrófobos (H) o Polares (P).** Los compuestos orgánicos hidrófobos no tienen una alta afinidad por el mineral de la arcilla, debido al ambiente hidrofílico de la superficie de la esmectita creado por los cationes hidratados interlaminares (Mortland, 1970; Jaynes y Vance, 1996). Las fuerzas de van der Waals son más fuertes cuando el pesticida puede aproximarse a los átomos de oxígeno de la superficie de siloxano de la arcilla (Laird, 1996). Recientemente, se ha visto cómo incluso moléculas muy hidrofóbicas como el fenantreno, presentan una cierta afinidad por las regiones hidrofóbicas de las esmectitas (Hundal y col., 2001).

Los pesticidas con grupos funcionales polares (-OH, =O, -NH₂, -NO₂) son retenidos mediante fuerzas electrostáticas (ion-dipolo) o interacciones de coordinación. Los enlaces de coordinación se forman directamente entre la arcilla y el adsorbato o a través de moléculas de agua que actúan como ligandos puentes, según el carácter fuerte-débil de ambos constituyentes de la interacción. El estado de oxidación del hierro estructural puede afectar a la adsorción del pesticida, ya que influye en el carácter de base de Brønsted de la superficie (Cervini-Silva y col., 2000). En todos los casos los enlaces por puentes de hidrógeno juegan un papel fundamental. Estos enlaces pueden darse con los grupos OH de los bordes de la arcilla y también con los átomos de oxígeno de la superficie de siloxano.

2.2.3. MODIFICACIÓN DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA: ORGANOARCILLAS.

2.2.3.1. Concepto, mecanismos de interacción y tipos de cationes orgánicos.

Por sus características de carga, los minerales de la arcilla son buenos adsorbentes de cationes y moléculas polares inorgánicas y orgánicas. Sin embargo, debido a la fuerte

hidratación de los cationes cambiables inorgánicos, que confieren propiedades hidrofílicas a su superficie, su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos hidrófobos se ve considerablemente reducida (Mortland, 1970; Hermosín y col., 1993a; Jaynes y Vance, 1996). Algo similar ocurre con los compuestos aniónicos, que son repelidos por las superficies basales con carga negativa de las arcillas, dando como resultado una adsorción muy pequeña o nula (Celis y col., 1999b).

La modificación de las propiedades superficiales de los minerales de la arcilla mediante la sustitución de los cationes inorgánicos naturales de su espacio interlaminar por cationes orgánicos puede mejorar las propiedades adsorbentes de la arcilla para compuestos no iónicos hidrofóbicos (Boyd y col., 1988b; Lee y col., 1989 a, b; Lemke y col., 1998) y compuestos ácidos, pudiendo llegar a mejorar la selectividad en la adsorción de iones metálicos si se utilizan cationes orgánicos funcionalizados (Mercier y Detellier, 1995; Sheng y col., 1999; Celis y col., 2000b). *Las arcillas orgánicas u organoarcillas* son arcillas de tipo expandibles modificadas mediante la sustitución de sus cationes interlaminares inorgánicos por cationes orgánicos. Aunque dentro de este concepto de organoarcilla entrarían las arcillas recubiertas en su superficie externa, como serían los derivados orgánicos de la sepiolita y la paligorskita (Ruiz-Hitzky y Fripiat, 1976, Celis y col., 2000b), el mecanismo de obtención de éstas es diferente.

En general, la entrada de cationes orgánicos en el espacio interlaminar de la arcilla puede seguir *mecanismos* de naturaleza diferente, siendo los principales las reacciones de intercambio catiónico y la adsorción física.

A) Reacciones de intercambio catiónico. Ocurren mediante interacciones electrostáticas entre la superficie cargada negativamente de la arcilla y las cargas positivas de los cationes orgánicos que se introducen en ella. La reacción de intercambio catiónico sigue la forma: $vAX_{\sigma} + \sigma OCX_{\sigma}$, donde A_{σ}^{+} es el catión inorgánico cambiante, σ la valencia de este catión, OC_{ν}^{+} el catión orgánico y ν su valencia, y X^{-} determina un sitio de cambio de la superficie de la arcilla. Por lo general, esta reacción se lleva a cabo por la adición de una disolución acuosa del catión orgánico a una suspensión de la arcilla.

Las reacciones de cambio iónico están influenciadas por parámetros importantes como el tipo de arcilla y su carga superficial (Xu y Harsh 1990, 1992), la naturaleza del catión inorgánico intercambiado, las condiciones de la disolución y la estructura del

cación orgánico (lee y col., 2002), tanto en lo que respecta a la longitud de las cadenas alquílicas laterales como a la accesibilidad del grupo catiónico. Así, en el caso de cationes alquilamonio, la accesibilidad del grupo que porta la carga positiva determina la solvatación por moléculas de agua que atenúa la interacción entre éstos y la superficie de la arcilla. Por ello, los alquilamonios cuaternarios son los más fuertemente adsorbidos por interacciones directamente con las superficies de carga de la arcilla (Aue y col., 1976).

B) Adsorción física. Ocurre mediante interacciones hidrofóbicas que se dan por un lado, entre las regiones menos polares del catión orgánico y las zonas menos hidrofílicas de la arcilla, como la superficie de siloxanos y, por otro, entre los cationes orgánicos entre sí, lo que explica la posible entrada de cationes orgánicos al espacio interlaminar por encima de la capacidad de cambio catiónico (C.C.C.) de la arcilla. En este caso, la naturaleza del enlace hidrofóbico es una combinación de la atracción de los grupos hidrofóbicos de los cationes orgánicos entre sí, y su tendencia a ser repelidos por el agua (Rosen, 1987). El tamaño de las moléculas es un factor importante en la adsorción, de forma que cuanto mayor es el peso molecular del compuesto, las moléculas son más fuertemente adsorbidas, por poseer un mayor número de puntos de contacto con la superficie del mineral (Greenland, 1965). La energía de adsorción de estas moléculas llega a ser incluso superior a la del agua, a la que pueden desplazar del espacio interlaminar.

La adsorción de alquilamonio cuaternarios por encima de la C.C.C. dependerá de la temperatura, pasando por un máximo, de forma similar a la micelización de cationes orgánicos en disolución (Merhrian y col., 1991). Por otro lado, y al contrario de lo que sucedería en las reacciones de intercambio catiónico donde se neutraliza la carga y se produce agregación, la interacción hidrofóbica producirá una cierta carga positiva en la superficie de la arcilla, lo que daría lugar a la dispersión de la arcilla (Xu y Boyd, 1995). El exceso de carga positiva producido es compensado por los aniones del medio no unidos directamente a los cationes (cloruros y bromuros), sin que se produzca cambio de pH (Greenland y Quirk, 1962).

El mecanismo de adsorción condiciona en gran medida las características de las organoarcillas resultantes (Xu y Boyd, 1995) así como su estabilidad, afectando a tres aspectos principalmente: la cantidad de catión orgánico adsorbido; el grado de desorción del catión orgánico y la resistencia de éste a ser degradado. La adsorción de

surfactantes catiónicos de gran tamaño en el espacio interlaminar de las arcillas esmectíticas es altamente irreversible (Zhang y col., 1993; Xu y Boyd 1994, 1995).

Distintos autores han llevado a cabo simulaciones de dinámica molecular explicativas de los procesos de síntesis de las arcillas modificadas orgánicamente. Hackett y col. (1998) estudiaron las propiedades dinámicas y estáticas de los minerales de la arcilla del tipo 2:1 intercambiados con surfactantes alquilamonio. Las simulaciones de Lee y col. (1998) consisten en una descripción del transporte de las moléculas orgánicas hacia el espacio interlaminar de los silicatos, mostrando concordancias cualitativas con medidas de difracción de rayos X de cinéticas de paso a la interlámina dependientes del tiempo.

Mediante técnicas fisicoquímicas se han estudiado un gran número de complejos órgano-arcillosos con minerales que contienen cationes cambiables en el espacio interlaminar. Las moléculas introducidas en el espacio interlaminar de la arcilla van desde las más simples como las aminas (Cowan, 1958), hasta las más complicadas como polímeros (Sur y col., 2001) o poli (aminoácidos) (Chang y col., 2001).

Los cationes orgánicos que más se han utilizado en la preparación de las organoarcillas son los *iones alquilamonios cuaternarios* de gran tamaño, de fórmula general $[(CH_3)_n NR_{4-n}]^+$, donde R es un hidrocarburo aromático o alifático (Mortland y col., 1986; Boyd y col., 1988b, Lee y col., 1989b, 1990; Jaynes y Boyd, 1990, 1991b; Carrizosa y col., 2001, Redding y col., 2002; Bonezek y col., 2002). Dependiendo de la densidad de carga laminar y del tamaño de los radicales, los cationes orgánicos pueden adoptar distintas configuraciones en la interlámina: monocapa, bicapa, pseudotrimolecular o parafínica (Lagaly y Weiss, 1969, 1976; Jaynes y Vance, 1996) (Figuras 13y 14).

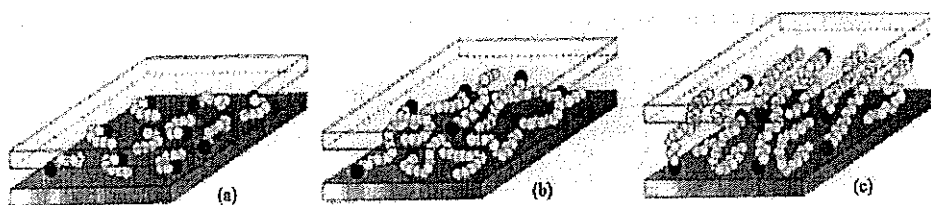


Figura 13. Modelos de agregación de cadenas alquílicas: (a) cadenas alquílicas cortas: moléculas aisladas, monocapa lateral; (b) longitud media de las cadenas: desorden dentro del plano e interdigitación para formar pseudo-bicapas; (c) mayores longitudes de cadenas: aumento del orden en la interlámina, ambientes tipo líquido cristalino (Vaia y col., 1994).

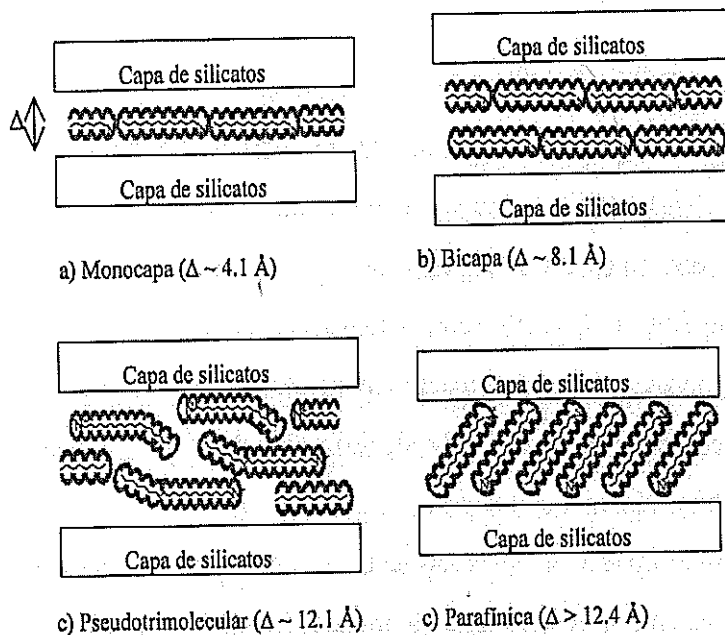


Figura 14. Posibles disposiciones de los cationes orgánicos de cadena larga en el espacio interlamilar de las organoarcillas.

La división de los cationes alquilamonio en cationes de “gran tamaño” y de “pequeño tamaño” es importante, ya que, el comportamiento adsorbente de la organoarcilla resultante es muy distinto según se trate de unos cationes u otros.

Por otra parte, la introducción de aminoácidos (aminobutírico y aminocaproico) en los minerales de la arcilla (vermiculita) ya fue llevada a cabo por Russell y col. (1973) y Greenland y col. (1962) quienes introdujeron la glicina y sus péptidos en montmorillonitas ácidas y cálcicas. La adsorción de un aminoácido da lugar a complejos organoarcillosos cuyos espaciados basales están determinados por las distintas configuraciones que adoptan las moléculas adsorbidas, según a) los grupos más electropositivos (NH_3) se introducen en los huecos hexagonales que dejan los oxígenos basales de la red del silicato; b) los enlaces C-N se sitúan perpendiculares al plano de las

lámina; c) los H de los grupos $-CH_2$ tienden a dirigirse hacia las superficies laminares; d) los grupos más electronegativos ($-COOH$ y COO^-) tienden a situarse en el plano medio del espacio interlaminares equidistantes de la carga negativa estructural de las láminas.

El aumento progresivo de la concentración del aminoácido en la disolución hace que el sistema evolucione hacia un máximo recubrimiento de las superficies laminares y, en consecuencia, las moléculas se ven obligadas a adoptar configuraciones cada vez más erguidas. Cuando los cationes inorgánicos son desplazados del espacio interlaminares, las fuerzas de cohesión que mantienen unidas a las láminas se deben a la formación de dobles puentes de hidrógeno entre los grupos carboxilos de las moléculas adsorbidas. La acumulación de grupos $-COO^-$, junto a los grupos $-COOH$, da lugar a una ruptura progresiva de dichos puentes de hidrógeno, debilitando la cohesión entre láminas, hecho acentuado por la repulsión electrostática originada por el enfrentamiento de los grupos COO^- .

La adsorción de aminoácidos ha sido un punto tratado en especial por mineralogistas de arcillas interesados en temas edafológicos, por ser estos compuestos productos naturales de descomposición de la materia orgánica del suelo (Lee y col., 2000; Wu y col., 2002). Todos los autores están de acuerdo en que la adsorción ocurre en el espacio interlaminares y que está fuertemente influenciada por el pH del medio. La adsorción se realiza tanto en forma catiónica como en forma dipolar; la catiónica tiene lugar a un pH inferior al punto isoeléctrico del aminoácido y es mayor con el incremento de la basicidad de éste. En la adsorción dipolar juega un papel importante la interacción dipolo-cationes de cambio y dipolo-superficie, manifestándose principalmente con una adsorción sin transferencia protónica o cambio de bases.

2.2.3.2. Interacciones de plaguicidas con arcillas modificadas.

Debido al carácter hidrofílico y a su carga superficial negativa, los minerales de la arcilla, y en concreto los filosilicatos esmectíticos han demostrado ser buenos adsorbentes de pesticidas catiónicos y altamente polares, pero su capacidad adsorbente para pesticidas poco solubles o no iónicos es normalmente baja. La fuerte hidratación de los cationes naturales de intercambio de los silicatos laminares da lugar a un ambiente hidrofílico en la superficie del mineral de la arcilla, que reduce considerablemente la capacidad adsorbente de las arcillas para compuestos hidrofóbicos. El desplazamiento

de estos cationes intercambiables por cationes orgánicos mediante reacciones de intercambio iónico consigue modificar la naturaleza de la superficie del mineral de la arcilla, de hidrofílica a hidrofóbica, e incluso esta simple modificación ha sido propuesta para la mejora de las propiedades adsorbentes de los minerales de la arcilla para compuestos orgánicos hidrofóbicos, incluyendo muchos plaguicidas (Lee y col., 1989 a, b; Lemke y col., 1998).

Como ya se ha mencionado, los cationes orgánicos más utilizados para la modificación de los minerales de la arcilla son los iones amonio cuaternarios, de fórmula general $[(CH_3)_n NR_{4-n}]^+$, donde R es un hidrocarburo aromático o alifático (Redding y col., 2002; Bonezek y col., 2002). Según Boyd y col. (1991), las organoarcillas con estos tipos de cationes orgánicos pueden dividirse en dos clases, con distintas características adsorbentes dependiendo del tamaño del catión interlaminar introducido:

- La incorporación de cationes alquilamonio de *gran tamaño*, tales como el octadecilamonio (ODA), dioctadecildimetilamonio (DODA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), en las interlaminas de las arcillas esmectíticas, ha dado lugar a organoarcillas con una afinidad incrementada por plaguicidas neutros (Aguer y col., 2000; Cox y col., 2002) e incluso por plaguicidas ácidos (Boyd y col., 1988b; Hermosín y col., 1993 a; Zhao y col., 1996; Celis y col., 1999b; Carrizosa y col., 2000, 2001). Son las llamadas *organoarcillas organofílicas* (Figura 15). En ellas, los grandes cationes alquilamonios se fijan a la superficie de la arcilla e interaccionan entre sí, formando una fase mucho menos polar que la de la arcilla sin tratar (Kalyanasuldam y Thomas, 1977; Brahimí y col., 1992). Parece que la fase interlaminar formada a partir de las cadenas alquílicas de los grandes alquilamonio actúa como un medio de partición para compuestos orgánicos no iónicos y elimina eficazmente tales compuestos del agua (Boyd y col., 1988b; Jaynes y Boyd, 1991b; Jaynes y Vance, 1996). A modo de ejemplo, Celis y col. (2000a) encontraron que la adsorción del fungicida triadimefón por una montmorillonita de Arizona aumentó desde 0 a más del 90% tras su modificación con cationes HDTMA. Aumentos en la adsorción similares tras la modificación de la montmorillonita con cationes alquilamonio de gran tamaño se han observado para plaguicidas ácidos, como el 2,4-D (Hermosín y col., 1993a).

imazamox (Celis y col., 1999b), bentazona (Carrizosa y col., 2000), dicamba (Zhao y col., 1996; Carrizosa y col., 2001) y picloram (Celis y col., 2002a), especialmente a bajos niveles de pH, donde predomina la forma protonada del plaguicida (Celis y col., 1999b).

- Las características adsorbentes de las organoarcillas formadas a partir de *pequeños cationes amonio cuaternarios*, tales como el tetrametilamonio, son muy diferentes, ya que los pequeños cationes orgánicos existentes como especies discretas en la superficie del mineral de la arcilla, sin formar una fase de partición orgánica (Lee y col., 1989b, 1990; Jaynes y Boyd, 1991b; Brixie y Boyd, 1994). En estas organoarcillas, llamadas *adsortivas* (Figura 15), los cationes orgánicos actúan como pilares no hidratados que expanden las láminas de la arcilla, quedando expuesta la abundante área superficial de siloxano (Brixie y Boyd, 1994). Se ha visto que las montmorillonitas de baja carga, modificadas con cationes alquilamonio pequeños son particularmente efectivas en la retención de alaclor, norflurazona y hexazinona a partir de disoluciones acuosas (Nir y col., 2000; Celis y col., 2002b).

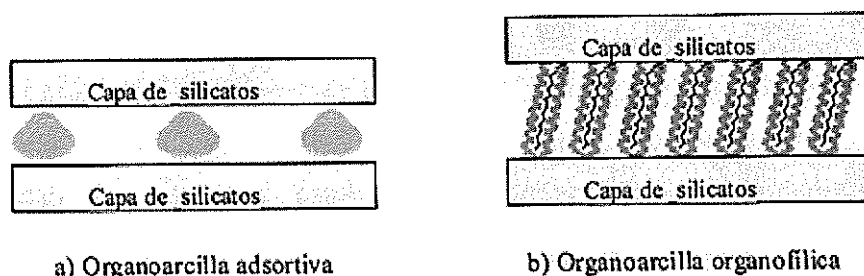


Figura 15. Organoarcillas a) adsortivas y b) organofílicas.

Además del tamaño de las cadenas de hidrocarburos, la carga superficial del mineral de la arcilla y la cantidad de catión orgánico en la interlámina han demostrado ser factores determinantes de las propiedades adsorbentes de las arcillas intercambiadas con alquilamonios, ya que estos parámetros determinan la disposición del catión orgánico en el espacio interlaminar del mineral de la arcilla y, por tanto, el espacio disponible para las moléculas de pesticidas a albergar (Jaynes y Boyd, 1991b; Jaynes y Vance, 1996; Celis y col., 1999a, 2000a).

Recientemente, Nir y col., (2000) resaltaron la importancia de la compatibilidad estructural entre la molécula de pesticida y el catión alquilamonio preadsorbido en el mineral de la arcilla. Alaclor y metolaclor, ambos conteniendo un anillo fenílico en su estructura, mostraron una mayor afinidad por montmorillonitas intercambiadas con cationes orgánicos con anillos fenílicos, tales como benciltrimetilamonio o feniltrimetilamonio, que por montmorillonitas intercambiadas con alquilamonios.

Con respecto a las características adsorbentes de las organoarcillas, destacamos los estudios pioneros de Jordan y col. (1949 y 1950). Hoy en día es un tema de estudio de renovada actualidad, por la continua superación existente en la búsqueda de técnicas efectivas de remediación de suelos y aguas (Xu y col., 1997; Pal y col., 2001; Smith y col., 2003).

MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. MATERIALES

3.1.1. HERBICIDAS Y CATIONES ORGÁNICOS. La estructura química del herbicida junto con la de los cationes orgánicos usados para la modificación de los minerales de la arcilla se muestra en la (Figura 1). Tanto el pesticida como los cationes orgánicos fueron suministrados por Sigma-Aldrich como compuestos de elevada pureza (pureza > 98%).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. PREPARACIÓN DE LOS ADSORBENTES. Las montmorillonitas SWy-2, ricas en Na^+ y SAz-1 rica en Ca^{2+} , de “The Clay Minerals Society” fueron modificadas con los cationes orgánicos. Para la síntesis de las montmorillonitas intercambiadas con espermina, hexadimetrina y tiramina, la cantidad de catión orgánico (sal de cloruro o bromuro) correspondiente al 50% ó 100% de la capacidad de cambio de SWy-2 (CCC SWy-2= 764 mmol Kg-1) o SAz-1 (CCC SAz-1= 1200 mmol Kg-1) fue disuelta en 50 mL de HNO_3 1 mM y añadido a 1 g de mineral de la arcilla. La suspensión fue agitada durante 24 h, centrifugada, lavada y después liofilizada. También se prepararon muestras blanco de las arcillas por agitación durante 24 h de 1 g de montmorillonita en 50 mL de HNO_3 1mM, lavando 3 veces con 100 ml de agua destilada, y después liofilizando. Las montmorillonitas intercambiadas con HDTMA y PTMA fueron preparadas como lo describe Celis y col. (2002).

3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES. El análisis de las muestras de motmorillonitas inalteradas e intercambiadas se llevó a cabo usando un analizador elemental Perkin-Elmer, modelo 1106 (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT). Las gráficas de difracción de rayos-X se obtuvieron a partir de agregados orientados usando un difractómetro Siemens D-5000 (Siemens, Stuttgart) con radiación $\text{CuK}\alpha$. Los espectros de Infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) fueron registrados a través de discos de KBr usando un espectrómetro Nicolet 5 PC (Nicolet Instrument Corp., WI). El análisis térmico se realizó en un aparato Setaran TG-DTD 92, modelo 1618, usando 15 mg de muestra diluida en 35 mg de Al_2O_3 . El análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TG) fue realizado al aire a una T^a de 900°C usando una rampa de temperatura de 10°C/min.

3.2.3. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN. La adsorción de diurón por todas las muestras de arcilla inalteradas y modificadas fue medida a una sola concentración inicial $C_{ini}= 1 \text{ mg l}^{-1}$. Se preparó un triplicado de 20 mg de muestra adsorbente por agitación durante 24 h a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ con una solución de herbicida de 1 mg l^{-1} , preparada en agua destilada a partir de una solución de 200 mg l^{-1} preparada en metanol. Después del equilibrio, las suspensiones fueron centrifugadas y se retiraron 4 ml de la solución sobrenadante para su análisis.

La concentración de herbicida de las soluciones sobrenadantes (C_e) fueron determinadas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) como se describe más adelante. La disolución del herbicida sin adsorbente también fue agitada durante 24 h y se usó como control. El porcentaje de herbicida adsorbido (%Ads) por los diferentes adsorbentes fue calculado usando la siguiente fórmula:

$$\% \text{Ads} = [(C_{ini} - C_e) / C_{ini}] \times 100.$$

También se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción de diurón en las muestras seleccionadas. Se prepararon duplicados de 20 mg de las muestras adsorbentes con 8 ml de las soluciones iniciales del herbicida ($C_{ini}= 0.1, 0.2, 1 \text{ y } 2 \text{ mg l}^{-1}$) por agitación mecánica a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h. Después del equilibrio, las suspensiones fueron centrifugadas y se retiraron 4 ml de las soluciones sobrenadantes para su análisis. La concentración de herbicida en las soluciones sobrenadantes fue determinada por HPLC. La cantidad de herbicida adsorbido fue calculada por la diferencia entre las concentraciones de las disoluciones iniciales y las de equilibrio. La desorción fue medida inmediatamente después de la adsorción a partir del punto de equilibrio más alto de la isoterma de adsorción, es decir, el correspondiente a la concentración inicial de 2 mg l^{-1} . Los 4 ml de líquido sobrenadante retirados para el análisis de la adsorción fueron sustituidos por 4 ml de agua destilada. Después de la agitación a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h la suspensión fue centrifugada y la concentración del herbicida fue determinada en el líquido sobrenadante. Este proceso de desorción se repitió tres veces.

3.2.4. ANÁLISIS DEL HERBICIDA. El diurón fue analizado por HPLC usando un cromatógrafo Waters 600E acoplado a un detector diodo-array Waters 996. Las condiciones de análisis fueron: Columna Novapak C18 (150 mm largo \times 3.9 mm diámetro interno); mezcla de eluyentes, 40:60 acetonitrilo: agua; volumen de inyección 25 μl ; y 250 nm de detección UV. En los cálculos se usó una curva de calibración externa con cuatro soluciones estándar entre $0.1 \text{ y } 2 \text{ mg l}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ANÁLISIS ELEMENTAL. La composición de las muestras de montmorillonita inalteradas y modificadas se resume en la Tabla 3. El porcentaje real de la CCC de SWy-2 y SAz-1 ocupado por cationes orgánicos (Tabla 3) se calculó a partir del contenido en N de las muestras. Las cantidades de espermina, hexadimetrina, feniltrimetilamonio y hexadeciltrimetilamonio presentes en las muestras son las mismas que las añadidas durante la síntesis. En cambio, la tiramina y carnitina manifiestan cierta resistencia a reaccionar con SWy-2 y SAz-1, pues la cantidad de éstos en las arcillas modificadas fue considerablemente menor que la añadida durante la síntesis.

Tabla 3. Resultados del análisis elemental de las muestras de montmorillonita sin modificar y modificadas.

Adsorbente	Bentonita	Cación modificador	C	N	SCtO ^a	
					Esperada (%)	Medida (%)
SWy-2 (Sin tratar)	SWy-2	-	0.29±0.01	< 0.05	0	0
SWy-2 (Blanco)	SWy-2	-	0.32 ± 0.01	< 0.05	0	0
SW-CAR ₁₀₀	SWy-2	L-carnitina	4.10 ± 0.11	0.61 ± 0.01	100	61
SW-ESPERM ₅₀	SWy-2	Espermina	1.65 ± 0.02	0.56 ± 0.01	50	53
SW-ESPERM ₁₀₀	SWy-2	Espermina	2.86 ± 0.12	1.01 ± 0.08	100	96
SW-ESPERM ₁₅₀	SWy-2	Espermina	2.67 ± 0.10	1.10 ± 0.01	150	105
SW-HEXADIM ₅₀	SWy-2	Hexadimetrina	3.22 ± 0.03	0.44 ± 0.02	50	42
SW-HEXADIM ₁₀₀	SWy-2	Hexadimetrina	5.78 ± 0.06	0.89 ± 0.01	100	88
SW-HEXADIM ₁₅₀	SWy-2	Hexadimetrina	6.68 ± 0.04	1.03 ± 0.01	150	103
SW-TIRAM ₅₀	SWy-2	Tiramina	3.00 ± 0.01	0.34 ± 0.01	50	33
SW-TIRAM ₁₀₀	SWy-2	Tiramina	4.42 ± 0.01	0.63 ± 0.01	100	62
SW-TIRAM ₁₅₀	SWy-2	Tiramina	5.31 ± 0.02	0.72 ± 0.02	150	72
SW-FTMA ₅₀	SWy-2	Feniltrimetilamonio	4.54 ± 0.08	0.52 ± 0.02	50	51
SW-FTMA ₁₀₀	SWy-2	Feniltrimetilamonio	6.70 ± 0.06	0.82 ± 0.01	100	82
SW-HDTMA ₅₀	SWy-2	Hexadeciltrimetilamonio	9.74 ± 0.04	0.56 ± 0.01	50	58
SW-HDTMA ₁₀₀	SWy-2	Hexadeciltrimetilamonio	14.84 ± 0.02	0.84 ± 0.01	100	93
SAz-1 (Sin tratar)	SAz-1	-	< 0.1	< 0.05	0	0
SAz-1 (Blanco)	SAz-1	-	< 0.1	< 0.05	0	0
SA-CAR ₁₀₀	SAz-1	L-carnitina	4.10 ± 0.01	0.64 ± 0.01	100	41
SA-ESPERM ₅₀	SAz-1	Espermina	2.12 ± 0.01	0.87 ± 0.01	50	53

SA-ESPERM ₁₀₀	SAz-1	Espermina	3.78 ± 0.02	1.55 ± 0.01	100	96
SA-HEXADIM ₅₀	SAz-1	Hexadimetrina	4.76 ± 0.12	0.76 ± 0.02	50	47
SA-HEXADIM ₁₀₀	SAz-1	Hexadimetrina	8.52 ± 0.04	1.36 ± 0.01	100	88
SA-TIRAM ₅₀	SAz-1	Tiramina	3.02 ± 0.10	0.40 ± 0.01	50	25
SA-TIRAM ₁₀₀	SAz-1	Tiramina	5.28 ± 0.12	0.79 ± 0.05	100	50
SA-FTMA ₅₀	SAz-1	Feniltrimetilamonio	6.85 ± 0.02	0.84 ± 0.01	50	54
SA-FTMA ₁₀₀	SAz-1	Feniltrimetilamonio	9.58 ± 0.07	1.19 ± 0.01	100	79
SA-HDTMA ₅₀	SAz-1	Hexadeciltrimetilamonio	14.51 ± 0.03	0.85 ± 0.01	50	60
SA-HDTMA ₁₀₀	SAz-1	Hexadeciltrimetilamonio	22.50 ± 0.01	1.29 ± 0.01	100	101

^a SCtO: grado de saturación en catión orgánico, es decir, porcentaje de la capacidad de intercambio

catiónico de la bentonita ocupada por cationes orgánicos (calculada a partir del contenido en N).

Estos resultados están de acuerdo con los resultados presentados por Cruz-Guzman y col. (2004 y 2005) donde se encontró que los cationes orgánicos polares pequeños y monovalentes presentan gran resistencia a reaccionar con las esmectitas comparado con cationes orgánicos grandes y polivalentes. También de acuerdo con Cruz-Guzman y col (17), los resultados de la Tabla 3 muestran que la resistencia de la carnitina y tiramina a reaccionar con las montmorillonitas es más pronunciada para SAz-1 comparado con SWy-2. Esto es debido probablemente a la presencia de Ca²⁺ como el principal catión inorgánico natural en SAz-1, ya que el Ca²⁺ es más difícil de reemplazar que los cationes Na⁺ de SWy-2 (Theng y col., 1967).

4.2. ESPECTROSCOPIA FTIR. El espectro FTIR de SWy-2 y SAz-1 tratada con espermina, hexadimetrina y tiramina junto con el de las muestras blanco de las arcillas y el de los cationes orgánicos puros se muestra en la figura 17. La asignación de bandas se llevó a cabo de acuerdo con Bellamy (1975). La presencia de nuevos picos en el espectro de infrarrojos de las muestras de arcilla modificadas comparado con los presentes en el espectro de las arcillas blanco ponen de manifiesto la presencia de los cationes orgánicos en las arcillas modificadas. Además, el descenso en la intensidad de la banda a 3440 cm⁻¹, correspondiente al agua de hidratación de la montmorillonita, después del tratamiento con los cationes de espermina, hexadimetrina y tiramina, indica la sustitución durante la reacción de intercambio de los cationes inorgánicos hidratados en los minerales de la arcilla por cationes orgánicos menos hidratados.

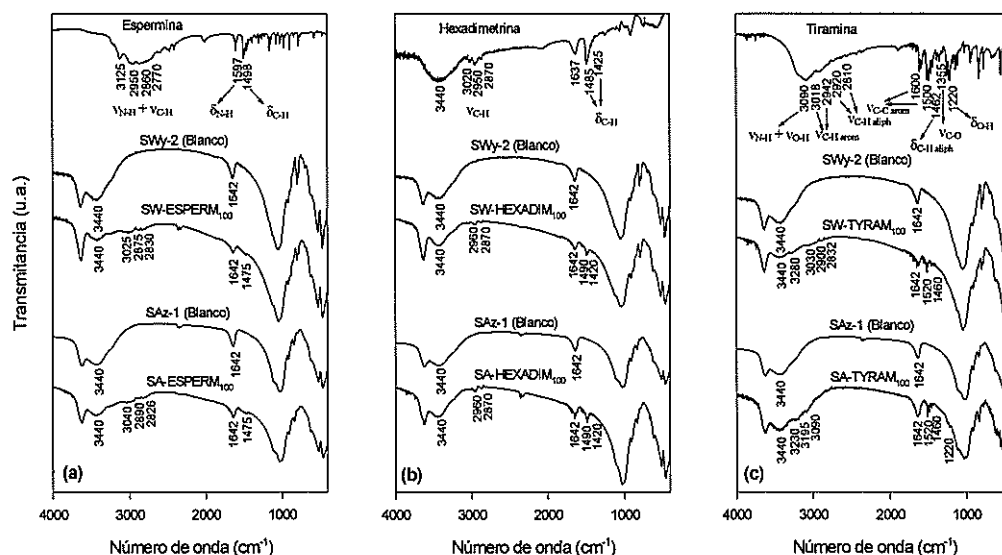


Figura 17. Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de las muestras de montmorillonita modificadas e inalteradas.

El grupo de bandas entre 2770 cm^{-1} y 3125 cm^{-1} en el espectro FT-IR para la espermina pura (figura 17a) puede asignarse a la vibración de tensión de N-H en los grupos protonados $-\text{NH}_3^+$ y $-\text{NH}_2^+$ y a las vibraciones de tensión de C-H en los grupos $-\text{CH}_2-$ (Figura 1). Las bandas correspondientes a 1600 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} pueden asignarse a los modos de deformación de N-H y C-H, respectivamente. Todas estas bandas fueron también identificadas en el espectro FT-IR de SW-ESPERMINA₁₀₀ y SA-ESPERMINA₁₀₀, aunque la localizada alrededor de 1600 cm^{-1} estuvo ocultada por la deformación de vibración del agua de hidratación de la arcilla, localizada a 1642 cm^{-1} . El desplazamiento de las bandas de vibración de N-H y C-H tras la interacción de la espermina con SWy-2 y SAz-1 revela la participación de estos grupos en la interacción con las arcillas.

Las bandas entre 2870 cm^{-1} y 3020 cm^{-1} en el espectro de FT-IR de la hexadimetrina pura (figura 17b) puede asignarse a la vibración de tensión de C-H de los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3-$, mientras que los modos de deformación correspondientes a C-H aparecen a 1485 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$) y 1425 cm^{-1} ($-\text{CH}_3-$). Las bandas a 3440 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} correspondientes, respectivamente, a la tensión O-H y la vibración de deformación de O-H del agua de hidratación, son indicativos de la rápida absorción de agua por el bromuro de hexadimetrina en los discos de KBr, como resultado del elevado carácter higroscópico de este catión orgánico. Las vibraciones de tensión y deformación de C-H

de la hexadimetrina también fueron identificadas en el espectro de FT-IR de SW-HEXADIMETRINA₁₀₀ y SA-HEXADIMETRINA₁₀₀ a 2960 y 2870 cm⁻¹(C-H tensión) y a 1490 y 1420 cm⁻¹(C-H deformación). Éstas sólo estuvieron ligeramente desplazadas en comparación con sus posiciones en el compuesto puro.

La banda de absorción a aproximadamente 3090 cm⁻¹ en el espectro de tiramina puede ser asignado a la vibración de tensión de N-H del grupo -NH₃⁺ y a la vibración de tensión del O-H del grupo fenólico, donde el enlace intermolecular da como resultado el desplazamiento de la vibración de tensión hacia longitudes de onda más bajas comparadas con los valores típicos de los grupos fenoles libres. Las bandas correspondientes a los modos de vibración de tensión C-H aparecían cerca de 3000 cm⁻¹, mientras que los correspondientes a C-H alifáticos se identifican a 2920 y 2810 cm⁻¹. Las bandas que aparecen aproximadamente a 1600 cm⁻¹ y 1500 cm⁻¹ pueden asignarse a las vibraciones de tensión de C-C aromáticos, aunque el modo de deformación N-H de -NH₃⁺ podría contribuir en la banda localizada a 1600 cm⁻¹. También fueron identificadas bandas correspondientes a la vibración de deformación de C-H de los grupos -CH₂- (1462 cm⁻¹) y la tensión de C-O (1355 cm⁻¹) y la vibración de deformación de O-H (1220 cm⁻¹) del grupo fenólico (figura 17c). La mayoría de las bandas de vibración de la tiramina fueron identificadas en el espectro de SW-TIRAMINA₁₀₀ y SA-TIRAMINA₁₀₀.

4.3. ANÁLISIS TÉRMICO. De acuerdo con lo publicado previamente sobre el comportamiento térmico de complejos de órganoarcillosos (Yariv y col., 2004; Xi y col., 2004), la descomposición térmica de SW-ESPERMINA₁₀₀, SW-HEXADIMETRINA₁₀₀ Y SW-TIRAMINA₁₀₀ tiene lugar en tres pasos (figura 18).

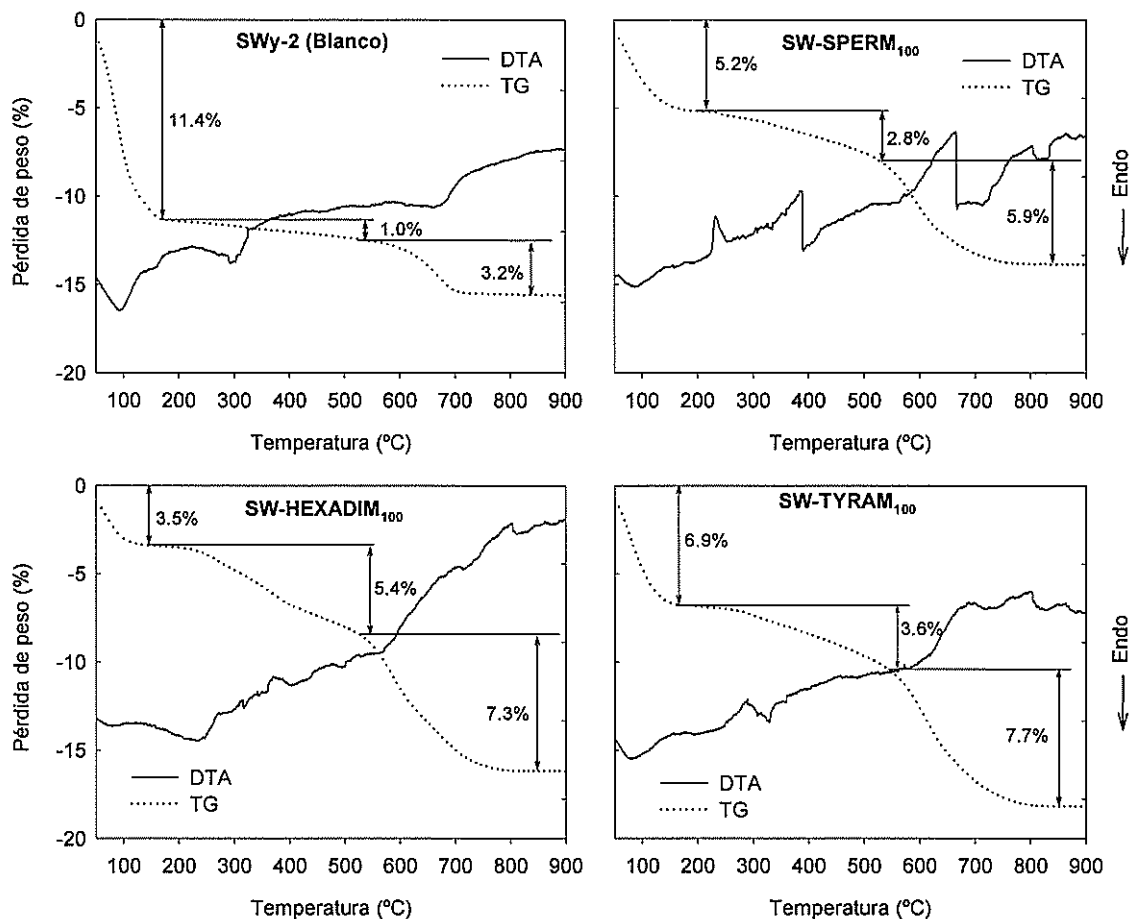


Figura 18. Análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (DTA) de las muestras de SWy-2 modificadas con espermina, hexadimetrina y tiramina.

El primer paso de pérdida de masa se observa a una temperatura sobre 150°C, que se puede atribuir a la deshidratación del agua adsorbida en la arcilla y en el catión interlamilar. Este primer paso de pérdida de masa es considerablemente más elevado en la arcilla SWy-2 sin modificar que en las arcillas modificadas, lo que revela la baja hidratación de los cationes orgánicos comparados con los iones Na⁺ originales en la muestra de SWy-2 sin modificar. Se observa un segundo paso de pérdida de masa a un rango de temperatura entre 200 y 550°C y se asigna a la pérdida del catión orgánico. La magnitud de esta segunda pérdida de masa se relaciona directamente con el contenido de las muestras en carbono orgánico: SW-HEXADIMETRINA₁₀₀ > SW-TIRAMINA₁₀₀ > SW-ESPERMINA₁₀₀ > SWy-2 (Blanco) (Tabla 3). El tercer paso de pérdida de masa se relaciona con la deshidroxilación del mineral y ocurre a un rango de temperatura entre 550 y 700°C.

4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X. Los valores del espaciado basal, d₀₀₁, de los agregados orientados secados al aire de las muestras de montmorillonita modificada

junto con las de los blancos de las montmorillonitas SWy-2 y SAz-1 se incluyen en la Tabla 4. Los bajos valores de d_{001} para las muestras modificadas con carnitina, espermina, hexadimetrina y tiramina son coherentes con el pequeño tamaño de la carnitina y tiramina, y sugieren la ordenación de la espermina y hexadimetrina formando una monocapa horizontal entre las interláminas de la arcilla (Jaynes y col., 1991; Lagaly y col., 1982; Roberts y col., 2006).

Tabla 4. Valores de espaciado basal (d_{001}) en Å de las muestras de bentonita sin modificar y modificadas con cationes orgánicos.

Adsorbente	d_{001} (Å)	
	T_{amb}	200°C
SWy-2 (Blanco)	15.1	10.0
SW-CAR ₁₀₀	14.2	13.8
SW-ESPERM ₅₀	13.1 ^a	11.2
SW-ESPERM ₁₀₀	13.0	12.4
SW-ESPERM ₁₅₀	13.0	12.4
SW-HEXADIM ₅₀	14.2 ^a	13.8
SW-HEXADIM ₁₀₀	14.0	13.8
SW-HEXADIM ₁₅₀	14.0	13.8
SW-TIRAM ₅₀	14.3	11.8
SW-TIRAM ₁₀₀	14.4	12.9
SW-TIRAM ₁₅₀	14.4	13.0
SW-FTMA ₅₀	14.4	14.4
SW-FTMA ₁₀₀	14.6	14.4
SW-HDTMA ₅₀	16.6 ^a	14.23 ^c
SW-HDTMA ₁₀₀	18.0	17.98 ^c
SAz-1 (Blanco)	15.2	15.3 ^b
SA-CAR ₁₀₀	14.8	14.3 ^a
SA-ESPERM ₅₀	13.1 ^a	12.5
SA-ESPERM ₁₀₀	13.0	12.5
SA-HEXADIM ₅₀	14.2 ^a	14.0
SA-HEXADIM ₁₀₀	14.2	14.0
SA-TIRAM ₅₀	15.0	^b
SA-TIRAM ₁₀₀	15.0	^b
SA-FTMA ₅₀	15.1	15.1
SA-FTMA ₁₀₀	15.0	15.0
SA-HDTMA ₅₀	17.3 ^a	17.3 ^c
SA-HDTMA ₁₀₀	24.0	22.2 ^c

^a Difracción basal ancha, poco definida; ^b Difracción basal no definida; ^c Muestras secadas a 150°C.

El incremento en el espaciado basal de SWy-2 y SAz-1 sobre las tratadas con los cationes orgánicos (Tabla 4) se puede atribuir a la sustitución del catión inorgánico interlaminar y su agua de hidratación por cationes orgánicos menos hidratados. Esta observación es coherente con el descenso en la intensidad de la banda de vibración de IR correspondiente al agua de hidratación de la montmorillonita (3440 cm^{-1}) después del tratamiento con espermina, hexadimetrina y tiramina (Figura 17) y también con la magnitud del primer paso de pérdida de masa observado durante la descomposición térmica de las muestras (Figura 18).

Después del calentamiento a 200°C (Figura 19) la muestra de SWy-2 blanco colapsa ($d_{001} \approx 10\text{ \AA}$), mientras que las arcillas modificadas muestran cierta resistencia a colapsar ($d_{001} > 10\text{ \AA}$), confirmando la presencia de los cationes orgánicos en las interláminas de las arcillas (Celis y col., 2000; Cruz-Guzmán y col., 2004). Se obtuvieron resultados similares para las muestras de SAz-1 calentadas a 200°C , aunque la difracción basal de SAz-1 inalterada calentada a 200°C no está bien definida, presumiblemente debido a su elevada CCC, lo cual puede producir después del calentamiento una distribución heterogénea de las láminas o una rehidratación parcial de la muestra durante el análisis de difracción de rayos-X (Cruz-Guzmán y col., 2005). Los valores obtenidos de d_{001} para las montmorillonitas intercambiadas con PTMA y HDTMA (Tabla 4) están de acuerdo con valores publicados previamente para estas organoarcillas (Jaynes y col., 1991a y b; Roberts y col., 2006). En las interláminas de SWy-2 y SAz-1 el catión PTMA existe como una especie discreta, dando como resultado un espaciado basal de aproximadamente 14-15. El catión HDTMA forma una estructura bilaminar ($d_{001} \approx 18\text{ \AA}$) en la larga cadena de las montmorillonitas tales como SWy-2, y una estructura parafínica ($d_{001} \approx 24\text{ \AA}$) en la montmorillonita SAz-1 de carga elevada (Tabla 4).

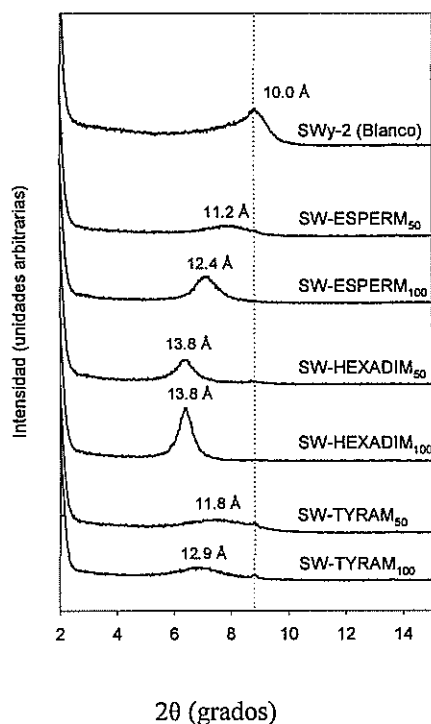


Figura 19. Espectros de difracción de rayos X de los agregados orientados correspondientes a las muestras de SWy-2 modificadas con espermina, hexadimetrina y tiramina secadas a 200°C.

4.5. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN. En la figura 20 se muestra el porcentaje de diurón adsorbido por las montmorillonitas inalteradas y modificadas a una única concentración inicial de 1 mg l^{-1} . Las isotermas de adsorción del herbicida en las muestras seleccionadas se muestran en la figura 21. En todos los casos, el pH de las suspensiones arcilla-herbicida estaba por encima de 5. Se han observan diferentes grados de mejora de las propiedades de las propiedades adsorbentes de las montmorillonitas modificadas dependiendo de la naturaleza del catión orgánico, del tipo de arcilla y de la cantidad de catión orgánico en las muestras.

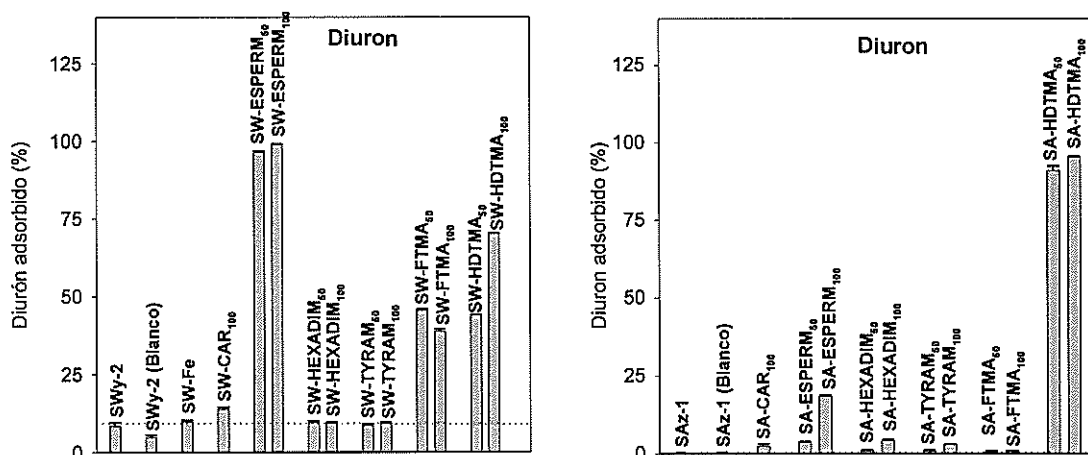


Figura 20. Porcentaje de diurón adsorbido por las muestras de montmorillonita modificadas e inalteradas a una concentración inicial de 1 mgL⁻¹.

El herbicida manifiesta una gran afinidad por SAz-1 modificada con HDTMA y de moderada o baja afinidad por SAz-1 modificada con los otros cationes (Figuras 20 y 21). Esto se puede explicar debido a la estructura parafínica ($d_{001} > 22 \text{ \AA}$) resultado de la incorporación de los cationes HDTMA en SAz-1, en particular por la elevada carga de la arcilla, lo cual crea una fase orgánica interlaminar con una gran afinidad por el herbicida. El pequeño espaciado basal combinado con la proximidad de cationes adyacentes resultado de la incorporación de los otros cationes orgánicos en las interláminas de la montmorillonita SAz-1, de elevada carga, da como resultado un pequeño espacio interno disponible para la adsorción de herbicida (Cruz-Guzmán y col., 2005). Sin embargo, ciertos cationes orgánicos permiten algún aumento en la adsorción de diurón para SAz-1, principalmente para altos contenidos en cationes orgánicos (Figura 20). Esto se debe presumiblemente a las interacciones de los pesticidas con los cationes orgánicos en la superficie externa de las arcillas modificadas.

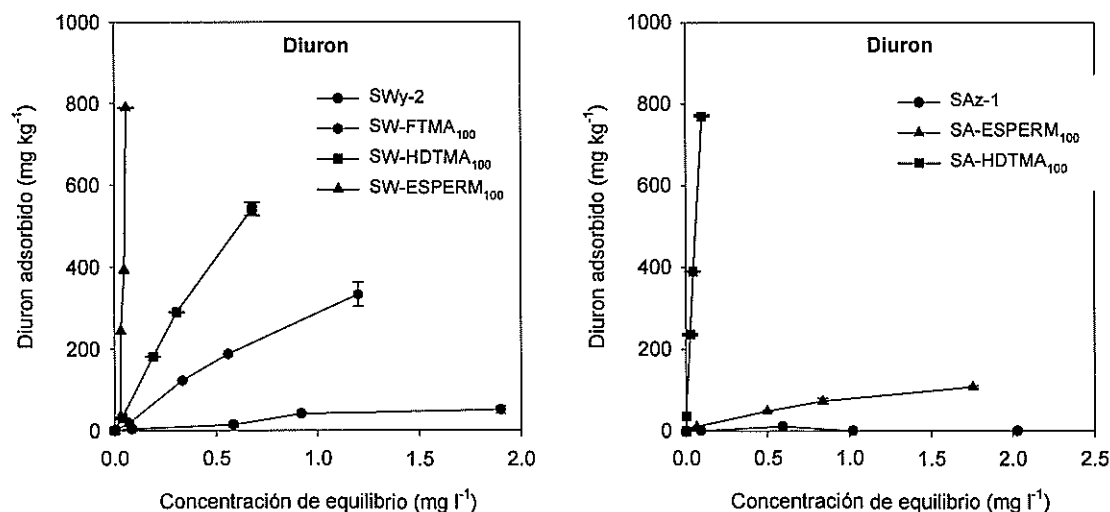


Figura 21. Isotermas de adsorción de diurón en las muestras seleccionadas.

Para las muestra preparadas con la montmorillonita SWy-2, de baja carga, la modificación con los cationes carnitina y espermina da como resultado organoarcillas con una fuerte afinidad por el diurón, mientras que la modificación con los cationes alquilamonio, PTMA y HDTMA, da como resultado organoarcillas con una afinidad moderada por este herbicida (Figuras 20 y 21). La gran afinidad del diurón por SWy-2 modificada con espermina podría deberse a la combinación de i) enlace de hidrógeno entre el grupo C=O del herbicida y los grupos $\text{NH}_3^+ / \text{NH}_2^+$ de la espermina y ii) interacciones hidrofóbicas entre el herbicida y las cadenas alquílicas de la espermina (Figura 1). Se ha demostrado que las interacciones polares entre los grupos C=O de los pesticidas y el grupo amino protonado de las aminas primarias contribuyen a la adsorción de pesticidas por las organoarcillas (Hermosín y col., 1993; Celis y col., 2000). Sin embargo, creemos que la cadena alquílica de espermina contribuye probablemente a estabilizar la interacción del diurón con SWy-2 modificada con espermina, ya que la tiramina también contiene un grupo NH_3^+ y no proporcionó a SWy-2 una elevada afinidad por el diurón. Independientemente de los mecanismos que operan, nuestros resultados ilustran cómo las características químicas del catión orgánico representan un factor importante en el comportamiento de las organoarcillas como adsorbentes de herbicidas. Las isotermas de desorción de diurón para los adsorbentes escogidos reflejaron un comportamiento reversible (Figura 22). No obstante, se dan casos con elevada adsorción, como la adsorción de diurón por SW-

ESPERMINA₁₀₀, dando una isoterma de desorción mal definida, lo que complica el análisis de la desorción.

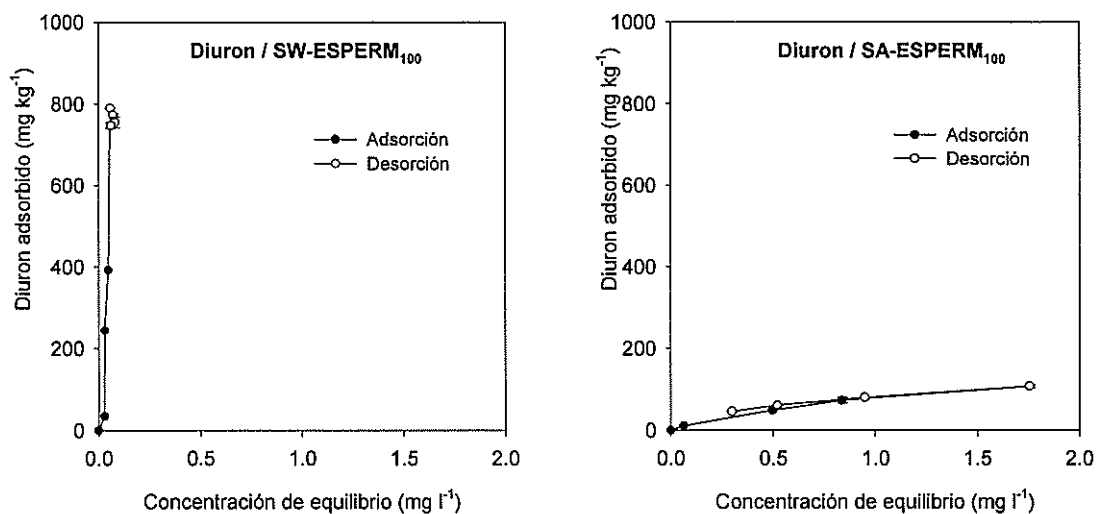


Figura 22. Isotermas de adsorción-desorción de diurón en las muestras seleccionadas.

La observación del comportamiento de la desorción podría ser provechoso en términos de reciclaje de los adsorbentes una vez usados en la descontaminación y también en el uso de adsorbentes como soportes de formulaciones de liberación lenta para el herbicida seleccionado.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

En resumen, la modificación de las montmorillonitas SWy-2 y SAz-1 con ciertos cationes orgánicos da como resultado a organoarcillas con una gran afinidad por el herbicida diurón. Por ejemplo, el herbicida presenta una gran adsorción a la arcilla SAz-1 intercambiada con cationes HDTMA, particularmente cuando HDTMA se incorpora al 100% de la CCC del mineral de la arcilla. El diurón también manifiesta una fuerte afinidad por SWy-2 intercambiada con espermina. Por tanto se podría encontrar una aplicación para estos adsorbentes en la retirada del herbicida de aguas contaminadas o como soportes potenciales para el desarrollo de formulaciones de liberación controlada para el herbicida seleccionado, con el propósito de atenuar su impacto medioambiental una vez aplicado al suelo. El comportamiento reversible de adsorción-desorción observado para nuestros sistemas es interesante en términos de reciclabilidad de los adsorbentes y también desde el punto de vista del uso potencial de los adsorbentes como soporte para la liberación lenta del herbicida.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Aguer J.P., Hermosín M.C., Calderón M.J. y Cornejo 2000. Fenuron sorption by homoionic natural and modified smectites. *J. Environ. Sci. Health.* **B35**, 279-296.
- Ahlich J.L. 1972. The soil environment. En: *Organic Chemicals in the Soil Environment* (eds. C.A.I. Goring y J.W. Hamaker). Vol. 1. Marcel Dekker, New York.
- Aiken G.R., McKnight D.M. y Wershaw R.L. (eds). 1985. En: *Humic Substances in Soil, Sediments and Water*. Wiley Intersci. New York.
- Alexander M. 1999. Sorption. En: *Biodegradation and Bioremediation*, Academic Press, San Diego, 117.
- Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., Lopez-Piñeiro, A., Ortrga-Calvo, J.J., Cornejo, J. 2003. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manag.* **19**, 150-156.
- Allen R. y Walker A. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pestic. Sci.* **18**, 95-111.
- Almendros G. 1995. Sorptive interactions of pesticides in soils treated with modified humic acids. *Eur. J. Soil Sci.* **46**, 287-301.
- Araki D., Takase I. y Motoyama N. 2003. Leaching of pesticides applied to an experimental putting green and their fate in a reservoir. *J. Pestic. Sci.* **28**, 76-82.
- Armstrong D.E., Chester G. y Harris F. 1967. Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **31**, 61-66.
- Aue D.H., Webb H.M. y Bowers M.T. 1976. A thermodynamic analysis of salvation effects on the basicities of alkylamines. An electrostatic analysis of substituent effects. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 318-330.
- Bailey G.W. y White J.L. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *J. Agr. Food Chem.* **12**, 324-332.

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

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

Bandala E.R., Gelover S., Leal M.T., Arancibia-Bulnes C., Jimenez A. y Estrada C.A. 2002. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today*. **76**, 189-199.

Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C., Dowdy, R.H. 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1632-1638.

Beck A.J., Johnston A.E.J. y Jones K.C. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **23**, 219-248.

Bellamy, L.J. 1975. *The infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd Edition; Chapman and Hall, Eds; London, England ; **Vol. I**.

Bello- Ramírez A.M., Carreón-Garabito B.Y. y Nava-Ocampo. A.A. 2000. A theoretical approach to the mechanism of **biological** oxidation of organophosphorus pesticides. *Toxicology*. **149**, 63-68.

Bonczek J.L., Harris W.G. y Nkedi-Kizza P. 2002. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. *Clays Clay Min.* **50**, 11-17.

Bordjiba O., Steiman R., Kadri M., Semadi A. y Guiraud P. 2001. Removal of herbicides from liquid media by fungi isolated from a contaminated soil. *J. Environ. Qual.* **30**, 418-426.

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

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

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

- Boyd S.A., Mortland M.M. y Chiou C.T. 1988b. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 652-657.
- Boyd S.A., Jaynes W.F. y Ross B.S. 1991. Immobilization of organic contaminants by organo clays. Proceedings of CMS Workshop on Layer Charge Characteristic of Clays, Minneapolis, MN; University of Saskatchewan: Regina, Canada, pp. 89-120.
- Boyd, S.A., Shaobai, S., Lee, J.F., Mortland, M.M. 1998. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays Clay Miner.* **36**, 125-130.
- Briggs G.G. y Dawson J.E. 1970. Hydrolysis of 2,6-Dichlorobenzonitrile in soils. *J. Agric. Food Chem.* **18**, 97.
- Brahimi B., Labbe P. y Reverdy G. 1992. Study of the adsorption of cationic surfactants on aqueous laponite clays suspensions and laponite clay modified electrodes. *Langmuir* **8**, 1908.
- Brixie J.M. y Boyd S.A. 1994. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. *J. Environ. Qual.* **23**, 1283-1290.
- Calderón M.J., Hermosín M.C., Moreno F. y Cornejo J. 1999. Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. En: IV L. Invest. Zona No Saturada. Tenerife.
- Calvet R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.* **83**, 145-177.
- Carrizosa M.J., Calderon M.J., Hermosín M.C., y Cornejo J. 2000. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Sci. Total Environ.* **247**, 285-293.
- Carrizosa M.J., Koskinen W.C., Hermosín M.C. y Cornejo J. 2001. Dicamba adsorption-desorption on organoclays. *Appl. Clays Sci.* **18**, 223-231.
- Celis R., Hermosín M.C., cornejo J. y Koskinen W. 1997 a. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **61**, 436-443.
- Celis R., Barriuso E. y Houot S. 1998c. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects. *J. environ. Qual.* **27**, 1348-1356.

Celis R., Koskinen W.C., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1999a. Sorption and desorption of triadimefon by soils and model soil colloids. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 776-781.

Celis R., Koskinen W.C., Cecchi A.M., Bresnahan G.A., Carrizosa M.J., Ulibarri M.A., Pavlovic I. Y Hermosín M.C. 1999b. Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *J. Environ. Sci. Health.* **B34**, 929-941.

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

Celis R., Koskinen W.C., Hermosín M.C., Ulibarri M.A. y Cornejo J. 2000a. Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 36-43.

Celis R., Hermosín M.C. y Cornejo J. 2000b. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4593-4599.

Celis, R., Hermosín, M.C., Carrizosa, M.J., Cornejo, J. 2002. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 2324-2330.

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. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 2324-2330.

Celis R., Hermosín M.C., Cornejo L., Carrizosa M.J. y Cornejo J. 2002b. Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **82**, 503-517.

Cerezo P., Aguzzi A., Viseras C. y Cerezo A. 2003. Efecto de la temperatura en el espaciado d001 de la sepiolita y en la pérdida de peso. VI Congreso de la Sociedad Española de Farmacia Industrial y Galénica (SEFIG). 3ª Jornadas de Tecnología Farmacéutica (AEFI). Libro de comunicaciones. Granada. Ed. Comares, S.L.

Chang J.H., Park D.K. y Ihn K.J. 2001. Montmorillonite-Based Nanocomposites of Polybenzoxazole: Synthesis and Characterization (I). *J. Polym. Sci. Polym Phys.* **39**, 471-476.

Cornejo J. y Jamet P. 2000. Pesticide/soil interactions: some current research methods. Paris. Institut National de la Recherche agronomique (INRA). pp. 199-205.

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

Cox L., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1992. Distribution coefficient of methomyl in soils from different depths. *Fres. Environ. Bull.* **1**, 445-449.

Cox L., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1994b. Adsorption and desorption of the herbicide thiazafuron as a function of soil properties. *Inter. J. environ. Anal. Chem.* **58**, 305-314.

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

Cox L., calderón M.J., hermosín M.C. y cornejo J. 1999. Leaching of clopyralid and metamitron under conventional and reduced tillage systems. *J. Environ. Qual.* **28**, 605.

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

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

Cox L., Cecchi A., Celis R., Hermosín M.C., Koskinen W.C. y Cornejo J. 2001. Effects of exogenous carbón on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**, 1688-1695.

Cox L., Koskinen W.C., Hermosín M.C., Cornejo J. y Arthur E.L. 2002. Sorption of two new sulfonylaminocarbonyltriazilnone herbicides and their metabolites on organic and inorganic smectites. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **82**, 553-560.

Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J. 2004. Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 180-186.

Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M.C., Koskinen, W.C., Cornejo, J. 2005. Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 7502-7511.

Cruz-Guzmán, M. 2004. Estudio de Coloides Naturales y Modificados como Adsorbentes para la Reducción de la Contaminación de Suelos y Aguas. PhD Thesis. University of Seville, Spain, 324 pp.

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

De Jonge H., De Jonge L.W. y Jacobsen O.H. 2000. ¹⁴C Glufosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest. Manag. Sci.* **56**, 909.

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

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

Elazzouzi M., Mekkaoui M., Zaza S., El Mandani M., Zrineh A. y Chovelon J.M. 2002. Abiotic degradation of imazethapyr in aqueous solution. *J. Environ. Sci. Health B* **37**, 445-451.

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

El-Nahhal, Y., Nir, S., Serban, C., Rabinovitch, O., Rubin, B. 2000. Montmorillonite-phenyltrimethylammonium yields environmentally improved formulations of hydrophobic herbicides. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 4791-4801.

Ezzaim A., Turpault M.P. y Ranger J. 1999. Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff (Beaujolais, France). Part II. Soil formation. *Geoderma* **87**, 155-177.

Ferreira J.A., Martin-Neto L., Vaz C.M.P. y Reginato J.B. 2002. Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian Oxisol. *J. environ. Qual.* **31**, 1665-1670.

Che M., Loux M.M. Traina S.J. y Logan T.J. 1992. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays humic acid. *J. Environ. Qual.* **21**, 698-703.

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

Chester G., Simsiman G.V. Levy J. Alhajjar B.J., Fathuulla R.N. y Harkin J.M. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Rev. environ. Contam. Toxicol.* **110**, 1-74.

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

Chiou C.T. y Shoup T.D. 1985. Soil sorption of organic vapors and effect of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 4-10.

Chiou C.T., Kile D.E. y Malcom R.L. 1988. Sorption of vapors of some organic liquids on soil liquids on soil humic acid and its relation to partitioning of organic compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 298-303.

Chiou C.T. y Kile D.E. 1994. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1139-1144.

Clapp C.E., Hayes M.H.B., Senesi N. y Griffith S.M. 1996. Stability of complexes formed by the herbicide napromide and soluble humic acids. En: *Humic Substances and Organic Matter in Soil and water Environments. Characterization, Transformation and Interaction.*, Mingelgrin, U., Ed., IHSS, Birmingham, UK.

Clark A. 1974. *The Chemisorptive Bond: Basic Concepts.* Academic Press, New York and London.

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

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

Filius J.D., Hiemstra T. y Vanriemsdijk W.H. 1997. Adsorption of small weak organic acids on goethite-modeling of mechanisms. *J. Colloids Interface Sci.* **195**, 368-380.

Flores F., González E., Fernández M., Villafranca M., Socías M. y Ureña M.D. 2002. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *J. Environ. Qual.* **31**, 880-888.

Flury M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils: A review. *J. Environ. Qual.* **25**, 25-45.

Fogg P., Boxall A.B.A., Walker A. y Jukes A.A. 2003. Pesticide degradation in a 'biobed' composting substrate. *Pest Manag. Sci.* **59**, 527-537.

Gamon M., Saez E., Gil J. y Boluda R. 2003. Direct and indirect exogenous contamination by pesticides of rice-farming soils in Mediterranean wetland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **44**, 141-151.

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

Gerzabek M.H., Aquino A.J.A., Haberhauer G., Tunega D. y Lischka H. 2001. Molecular modelling-opportunities for soil research. *Bodenkultur* **52**, 133-146.

Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhawa S.N. y Smith D. 1960. 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. *J. Chem. Soc. London* **3**, 3973-3993.

Glotfelty D.E. y Caro J.M. 1975. Introduction, transport and fate of persistent pesticides in the atmosphere. *Am. Chem. Soil Symp. Ser. No. 17: Removal of trace contaminants from air*, pp. 42-62.

González- Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Gallego-Campo, A., Ureña-Amate, D., Fernández-Pérez, M. 1997. Removal of atrazine from aqueous solution by natural and activated bentonite. *J. Environ. Qual.* **26**, 1288-1291.

Gramatica P. y Di Guardo A. 2002. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. *Chemosphere* **47**, 947-956.

- 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**, 805-811.
- Green R.E. y Karickhoff S.W. 1990. Sorption estimates for modeling. En: *Pesticides in the Soil Environment: processes, Impacts, and Modeling* (ed. H.H. Cheng). SSSA, Madison, WI. pp. 79-10.
- Greenland D.J. y Quirk J.P. 1962. Adsorption of n-alkylpyridinium bromides by montmorillonite. *Clays Clay Min.* **9**, 484-499.
- Greenland D.J. 1965. Interaction between clays and organic compounds in soils. Part 1. Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. *Soils and Fertilizers* **28**, 415-420.
- Grim R.E. 1968. Clay Mineralogy. 2nd ed. MacGraw-Hill Book Co., NY.
- Grover R. y Hance R.J. 1970. Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. *Soil Sci.* **109**, 136138.
- Guenzi W.D. y Beard W.E. 1974. Volatilization of pesticides. En: *Pesticides in Soil and Water*. W.E. Guenzi (ed.) pp. 108-122. Madison, WI.
- Gustafson D.I. 1989. Groundwater-Ubiquity Score, a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* **8**, 339-357.
- Hackett E., Manias E. y Giannelis E.P. 1998. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *J. Chem. Phys.* **108**, 7410-7415.
- Haith D.A., Lee P.C., Clark J.M., Roy G.R., Imboden M.J. y Walden R.R. 2002. Modelling pesticide volatilization from turf. *J. Environ. Qual.* **31**, 724-729.
- Hamaker J.W. y Thompson J.M. 1972. Adsorption. En: *Organic Chemicals in the Soil Environment* (eds. C.A.I. Goring y J.W. Hamaker). Vol. 1. Marcel Dekker Inc., NY, pp. 49-144.
- Hance R.J. 1967. The adsorption of attainment of sorption equilibria in some systems involving herbicides. *Weed Res.* **7**, 29-36.
- Hance R.J. 1977. The adsorption of atraton and momuron by soils at different water contents. *Weed Res.* **7**, 137-201.

- Hance R.J. 1980. Interactions between herbicide and Soil. Academic Press. London.
- Hederlein S.B. y Schwarzenbach R.P. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 316-328.
- Helz J.R., Zepp R.C. y Crosby D.G. 1994. Aquatic and Surface Photochemistry. Lewis Publishers, Boca raton, Fla.
- Hermosín M.C. 1978. Estudio de la adsorción del pesticida clordimeform por minerales de la arcilla. Tesis doctoral. Univesidad de Sevilla.
- Hermosín M.C. y Cornejo J. 1987. Adsorption and desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. *Soil Sci.* **44**, 250-256.
- Hermosín M.C. y Cornejo J. 1987. Soils adsorption of 2,4-D as affected by clay mineralogy. *Toxicol. Environ. Chem.* **31-32**, 69-77.
- Hermosín M.C. y Cornejo J. 1993a. Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* **22**, 325-331.
- Hermosín M.C., Martín P. Y Cornejo J. 1993b. Adsorption mechanism of monobutyltin in clay minerals. *Environ. Sci. Tehnol.* **27**, 2606-2611.
- Hermosín, M.C., Calderón, M.J., Aguer, J.P., Cornejo, J. 2001. Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest Manag. Sci.*, **57**, 803-809.
- Horvath R.S. 1971. Cometabolism of the herbicide 2,3,6-trichlorobenzoate. *J. Agric. Food Chem.* **19**, 291-293.
- Horspool W.M. 1970. Aspects of organic photochemistry. Ed. Academic Press. Londres.
- Jamet P. Y Deleu R. 1993. Environmental fate of pesticides. Behaviour of pesticides in soil. *Agro. Food Industry Hi-Technol.* 19-21.
- Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1990. Trimethylphenylammonium.smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **40**, 1649-1653.

Jaynes, W.F., Boyd, S.A. 1991a. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays Clay Miner.* **39**, 428-436.

Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1991b. Clay Mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 43-48.

Jaynes W.F. y Vance G.F. 1996. BTEX sorption by organoclays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 1742-1749.

Jaynes, W.F., Boyd, S.A. 2004. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991, **55**, 43-48.

Jordan J.W. 1949. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 294-306.

Jordan J.W. Hook B.J. y Finloyson C.M. 1950. Organophilic bentonites. II. Organic liquids gels. *J. Phys. Colloid Chem.* **54**, 1196-1208.

Jury W.A., Grover R. y Spencer W.F. 1987. Modelling vapor losses of soil incorporated triallate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 445-450.

Kalyanasuldaram K. y Thomas J.K. 1977. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar system. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2039-2044.

Karathanasis A.D., Adams A.D.F., Hajek B.F. 1983. Stability relationships in kaolinite, gibbsite and Al-hydroxy interlayered vermiculite soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **3**, 1247-1251.

Khan S.A. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soil. En: *Pesticides in the Soil Environment*. R.J. Wakeman (ed.) Elsevier. Amsterdam, pp. 29-118.

Kookana R.S., Di H.J. y Aylmore L.A.G. 1995. A field study of leaching and degradation of nine pesticides in a sandy soil. *Aust. J. Soil Res.* **33**, 1019.

Koskinen W.C., O'Connor G.A. y Cheng H.H. 1979. Characterization of hysteresis in the desorption of 2,4,5-T from soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **43**, 871-874.

- Koskine W.C. y Cheng H.H. 1983. Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. *J. Environ. Qual.* **12**, 325-330.
- Koskine W.C. y Harper S.S. 1990. The retention process: Mechanisms. En: *pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*. (ed. Cheng H.H.). SSSA, Madison, WI. Pp. 51-77.
- Laabs V., Amelung W., Pinto A. y Zech W. 2002. Fate of pesticides in tropical soils of brazil under field conditions. *J. Environ. Qual.* **31**, 256-268.
- Lagaly G. y Weiss A. 1969. Determination of the layer charge in the mica-type layer silicates. En: *Proceedings of the International Clay Conference, Tokyo, 1969*. (Lheller Ed.), vol I., pp. 61-80. Israel Univ. Press Jerusalem.
- Lagaly G. 1994. Bentonites: adsorbent of toxic substances. *Prog. Colloid. Polym.Sci.* **95**, 61-72.
- Lagaly, G. 2001. Pesticide-clay interactions and formulations. *Appl. Clays Sci.* **18**, 205-209.
- Lagaly, G., Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays Clay Miner.* **30**, 215-222.
- Lagaly G. 2001. Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. *Appl. Clay Sci.* **18**, 265-275.
- Laird D.A. 1995. Interactions between atrazine and smectite surface. En: *Herbicide Metabolites in Surface Waters and Ground Waters*. Meyer & Truman (eds) Amer. Chem. Soc. Washington D.C. pp. 86-100.
- Larsson M.H. y Jarvis N.J. 2000. Quantifying interactions between compound properties and macropore flow effects on pesticide leaching. *Pest. Manag. Sci.* **56**, 133-141.
- Lee J.F., Crum J. y Boyd S.A. 1989 a. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1365-1372.
- Lee J.F., Mortland M.M., Chiou C.Y. y Boyd S.A. 1989b. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **85**, 2953-2962.

Lee J.F., Mortland M.M. Chiou C.Y., Kile D.E. y Boyd S.A. 1990. Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium smectites having different charge densities. *Clays Clay Miner.* **38**, 113-120.

Lee J.Y., Baljon A.R.C., Loring R.F. y panagiotopoulos A.Z. 1998. Simulation of polymer melt intercalation in layered nanocomposites. *J. Chem. Phys.* **109**, 10321-10330.

Lee J.Y., Baljon A.R.C, Sogah D.Y. y Loring R.F. 2000. Molecular dynamics study of the intercalation of diblock copolymers into layered silicates. *J. Chem. Phys.* **109**, 10321-10330.

Lee J.J., Choi J. y Park J.W. 2002. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. *Chemosphere* **49**, 1309-1315.

Lemke S.L., Grant P.G., Philips T.D. 1998. Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 3789-3796.

Leenheer J.A. y Ahlrichs J.L. 1971. A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter sorption. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **35**, 700-705.

Lehmann M., Zouboulis A.I. y Matis K.A. 1999. Removal of metal ions from diluted aqueous solutions a comparative study of inorganic sorbent materials. *Chemosphere* **39**, 881-892.

Li Y.R., Li Y.F., Struger J., Chen B. y Huang G.H. 2003b. Pesticide runoff model (PeRM): A case study for the Kintore Creek Watershed, Ontario, Canada. *J. Environ. Sci. Health. B* **38**, 257-273.

Loumou A. y Giourga C., 2003. Olive groves: "The life and identity of the Mediterranean". *Agriculture and Human Values* **20**: 87-95.

Li Y.R., Li Y.F., Struger J., Chen B. y Huang G.H. 2003b. Pesticides runoff model (PeRM): A case study for the Kintore Creek Watershed, Ontario, Canada. *J. Environ. Sci. Health B* **38**, 257-273.

Madrid L. y Díaz-Barrientos E. 1991. Effects of phosphate on the adsorption of 2,4-D on lepidocrocite. *Aust. J. Soil Res.* **29**, 15-23.

Mansour M., Feicht E. y Mealiar P. 1989. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicol. Environ. Chem.* **20/21**, 139-147.

Martins J.M. y Mermoud A. 1998. Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. *J. Contaminant Hydrol.* **33**, 187-210.

McCarthy J.F. y Zachara J.M. 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496-502.

McEwan D.M.C. y Wilson M.J. 1980. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. En: *Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification* (eds. G.W. Brindley y G. Brown) Mineralogical Society. London.

McGechan M.B. y Lewis D.R. 2002. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil. Part I: general principles. *Biosystems Engineering* **83**, 255-273.

McKenzie R.C. 1959. The classification and nomenclature of clay minerals. *Clay Minerals Bull.* **4**, 52-66.

Mercier L. y Detellier C. 1995. Preparation, characterization and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1318-1323.

Mercier L., Pinnavaia T.J. 1998. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of Thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg 2+ uptake. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2749-2754.

Merhrian T., Keizer A. y Lyklema J. 1991. Effect of temperature on adsorption of organic cation on charged surfaces. *Langmuir* **7**, 3094-3098.

Mersier W. y Foi C.L. 1985. Phytotoxicity and adsorption of chlorsulfuron affected by soil properties. *Weed Sci.* **33**, 564-568.

Moore D.M. y Reynolds Jr. R.C. 1987. X-Ray Diffraction, Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York.

Mortland M.M. T Raman K.V. 1968. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation and structure. *Clays Clay Min.* **16**, 39.

Mortland M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* **22**, 75-117.

Nelson S.D., Letey J., Farmer W.J., Williams C.F. y Ben-Hur M. 1998. Facilitated transport of napromide by dissolved organic matter in sewage sludge amended soil. *J. Environ. Qual.* **27**, 1194-1200.

Murray R.S. y Quirk J.P. 1990. Surface area of clays. *Langmuir* **6**, 122-124.

Nemeth-Konda L., Fuleky G., Morovjan G. y Csokan P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* **48**, 545-552.

Nenneman A., Mishael Y., Nir S., Rubin B., Polubesova T., Bergaya F., Van Damme H. Y Nègre M., Schulten H.R., Gennari M. y Vingrola D. 2001. Interaction of imidazolinone herbicides with soil humic acids. Experimental results and molecular modeling. *J. Environ. Sci. Health B* **36**, 107-125.

Nicholls P.H. 1988. Factors influencing the entry of pesticides into soil water. *Pest Sci.* **22**, 123-137.

Nir S., Undabeytia T., yaron-Marcovich D., El Nahhal Y., Poluvesova 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. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1269-1274.

Novak S.M., Banton O. y Schiavon M. 2003. Modelling metolachlor exports in subsurface drainage water from two structured soils under maize (eastern France). *J. Hydrol.* **270**, 295-308.

Oades J.M. 1989. An introduction to organic matter in mineral soils. En: *Minerals in Soil Environments* (eds. J.B. Dixon y S.B. Weed) 2nd Ed. Madison WI. Pp. 89-159.

Oliveira RS, Koskinen W.C. y Ferreira F.A. 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Res.* **41**, 97-110.

- Osgerby J.M. 1970. Sorption of un-ionized pesticides by soils. En: *Sorption and Transport Processes in Soils*. SCI Monograph 37. Pp. 63-78.
- Pal O.R. y Vanjara A.K. 2001. Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays. *Sep. Purif. Technol.* **24**, 167-172.
- Parker L.W. y Doxtader K.G. 1983. Kinetics of the microbial degradation of 2,4-D in soil: Effects of temperature and moisture. *J. Environ. Qual.* **12**, 553-558.
- Philen O.D., Weed S.B. y Weber J.B. 1971. Surface charge characterization of layer silicates by competitive adsorption of two organic divalent cations. *Clays Clay Miner.* **19**, 295-302.
- Pignatello J.J. 1989. Sorption dynamics of organic chemicals in soils and sediments. En: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. B.L. Sawhney y K. brown (eds.).pp. 45-80. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Pignatello J.J. y Xing B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1-11.
- Quirk J.P. y Aylmore L.A.G. 1971. Domains and quasi-crystalline regions in clay systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **35**, 652-654.
- Rao P.S.C. y Davidson J.M. 1979. Adsorption and movement of selected pesticides at high concentrations in soils. *Water Res.* **13**, 375-380.
- Rao P.S.C., Bellin C.A. Y Brusseau M.L. 1993. Coupling biodegradation of organic chemicals to sorption and transport in soils and aquifers: paradigms and paradoxes. SSSA spec. Publ. 32, 1-26.
- Raussell J. A. y Salvador P. 1973. Contribución al estudio de la interacción de vermiculita con soluciones acuosas de aminoácidos. Monografía de Ciencia Moderna, 81. Instituto de Edafología y Biología Vegetal, C.S.I.C. Madrid.
- Raussell-Colon J.A. y Serratosa J.M. 1987. Reactions of clays with organic substances. En: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. A.C.D. Newman Ed., Mineralogical Society, Mongr. No. 6, Longman Scientific and Technical, Harlow. UK pp. 371-373.

Redding A.Z., Burns S.E., Upson R.T. y Anderson E.F. 2002. Organoclays sorption of benzenes as a function of total organic carbon content. *J. Colloid Interface Sci.* **250**, 261-264.

Rehab, A., Akelah, A., Agag, T., Shalaby, N. 2007. Preparation and characterization of polyurethane-organoclay nanocomposites. *Polym. Composites* **28**, 108-115.

Roberts, M.G., Li, H., Teppen, B., Boyd, S.A. 2006. Sorption of nitroaromatics by ammonium and organic ammonium-exchanged smectite: shifts from adsorption/complexation to a partition dominated process. *Clays lay Miner.* **54**, 426-434.

Rosen M.J. 1987. Surfactants and interfacial phenomena. Wiley, New York.

Ruiz-Hitzky E. y Fripiat J.J. 1976. Organomineral derivates obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic. *Clays Clay Min.* **24**, 25-30.

Russell J.D., Cruz M.I. y White J.L. 1968. The adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonite. *J. Agric. Food. Chem.* **16**, 21-24.

Rutherford D.W. Chiou C.T. y Kile D.E. 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds *Environ. Sci. Technol.* **26**, 336-340.

Schnitzer M. y Khan S.U. 1972. Humic Substances in the Environment. Ed. Marcel Dekker, New York.

Sánchez-Martin, M.J., Rodríguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S., Sánchez-Camazano, M.J. 2006. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.* **31**, 216-228.

Santiago-Mora, R., Martin-Laurent, F., de Prado, R., Franco, A.R. 2005. Degradation of simazine by microorganisms isolated from soils of Spanish olive fields. *Pest Manag. Sci.* **61**, 917-921.

Sawhney B.L. y Singh S.S. 1997. Sorption of atrazine by Al-and ca-saturated smectite. *Clays Clay Miner.* **45**, 333-338.

Schmidt R.R. y Fedtke C. 1977. Metamitron activity in tolerant and susceptible plants. *Pest. Sci.* **8**, 611-617.

Schmidt D., Taylor H.E., Aiken G.R., Roth D.A. y Frimmel F.H. 2002. Influence of natural organic matter on the adsorption of metal ions onto clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2932-2938.

Scholtz M.T., Voldner E., McMillan A.C. y Van Heyst B.J. 2002. A pesticide emission model (PEM) Part I: model development. *Atmospheric Environment* **36**, 5005-5024.

Shea P.J. y Weber J.B. 1983. Effect of soil pH on fluridone activity and persistence as determined by chrophyll measurements. *Weed. Sci.* **31**, 347-350.

Shen S., Taylor R.W., Bart H. Y Tu S.I. 1999. Equilibrium and spectroscopic studies of lead retention in smectite. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **30**, 2711-2730.

Sheng G., Xu S.H. y Boyd S.A. 1999. A dual function organoclay sorbent for lead and chlorobenzene. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 73-78.

Siantar D.P., Feinberg B.A. y Fripiat J.J. 1994. Interacyion between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer. *Clays Min.* **42**, 187-196.

Smith J.A., Bartelt-Hunt S.L. y Burns S.E. 2003. Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media. *J. Hazard. Mater.* **96**, 91-97.

Stadler M. y Schindler P.W. 1993. The effect of dissolved ligands upon the sorption of Cu(II) by Ca-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **41**, 680-692.

Stevenson F.J. 1982. Organic matter reactions involving metal ions in soil. En: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley-Interscience. New York.

Spencer W.F. 1982. Review: Behaviour of organic chemicals at soil, air water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. *Environ. Toxicol. Chem.* **1**, 17-26.

Sur G.S., Sun H.L., Lyu S.G. y mark J.E. 2001. Synthesis, structure, mechanical properties, and termal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites. *Polymer.* **42**, 9783-9789.

Taylor A.W. y Spencer W.F. 1990. Volatilization and vapor transport processes. En: *Pesticides in Soil Environment. Processes, Impacts and Modeling*. SSSA Book Series 2, pp. 213-216, Madison. WI.

Estudio de la modificación selectiva de minerales de la arcilla para la adsorción del herbicida diurón

Theng, B.K.G., Greenland, D.J., Quirk, J.P. 1967. Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. *Clay Miner.* **7**, 1-17.

Thomas R.G. 1982. Volatilization from soil. En: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. W.J. Lyman, W.P. Reehl and D.H. Rosenblatt (eds.). McGraw Hill, New York. Cap. 16, pp. 1-50.

Turin H.J. y Boeman R.S. 1997. Sorption behavior and competition of bromacil napromide and prometryn. *J. Environ. Qual.* **26**, 1282.

Ulibarri M.A., Pavlovic I., Hermosín M.C. y Cornejo J. 1995. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. *Appl. Clay Sci.* **10**, 131-145.

Undabeytia T., Nir S. Y Rubin B., 2000. Organo-clays formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 4767-4773.

Van Genuchten M.T. y Wierenga P.J. 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media: 1. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 473-481.

Van Loosdrecht M.C.M., Lyklema J., Norde W. y Zehnder A.J.B. 1990. Influence of interfaces on microbial activity. *Microbial Rev.* **54**, 75-87.

Walker A. y Thompson J.A. 1977. The degradation of simazine, linuron and propyzamide in different soils. *Weed Res.* **17**, 399-405.

Walker A., Cotterill E.G. y Welch S.J. 1989. Adsorption and degradation of chlosulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.* **29**, 375-383.

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 simulation model. *Aust. J. Soil Res.* **32**, 1189-1205.

Watson J.R., Posner A.M. y Quirk J.P. 1973. Adsorption of the Herbicide 2,4-D on goethite. *J. Soil Sci.* **24**, 503-511.

Wauchope R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields. A review. *J. Environ. Qual.* **7**, 459-472.

Wauchope R.D. y Myers R.S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.* **14**, 132-136.

Weber J.B., Swain L.R., Streck H.J. y Sartori J.L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. En: *Research methods in Weed Science*, N.D. Camper (ed.), pp. 189-200. Southern Weed Science Society, Champaign, IL.

Weber J.B. 1982. Ionization and adsorption-desorption of tricyclazole by soil organic matter, montmorillonite clay and Cape Fear sandy loam soil. *J. Agric. Food Chem.* **30**, 584-588.

Weber J.B. y Swain L.R. 1993. Sorption of dinicolazole and metolachlor by four soils, calcium-organic matter and calcium-montmorillonite. *Soil Sci.* **156**, 171-177.

Weber W.J. y Huang W. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 881-888.

Weed S.B. y Weber J.B. 1968. The effect of adsorbent charge on the competitive adsorption of divalent organic cations by layer-silicate minerals. *Am. Mineral.* **53**, 478-490.

Wolfe N. L., Mingelgrin U. y Miller G.C. 1990. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. En: *pesticides in the Soil Environment: processes, Impacts, and Modeling* (ed. H.H. Cheng). SSSA, Madison. WI. Pp. 103-168.

Worrall F., Parker A., Rae J.E. y Johnson A.C. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *J. Environ. Qual.* **28**, 595-604.

Wu F.C. y Tanoue E. 2002. Tryptophan in the sediments of lakes from Southwestern China Plateau. *Chemical Geology.* **184**, 139-149.

Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, R.L. 1982. Structure of organoclays: an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, **277**, 116-120.

Xu S. y Hars J.B. 1990. Monovalent cation selectivity qualitatively modeled according to hard/soft acid base theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 357-363.

Xu S. y Boyd S.A. 1993. Adsorption/desorption of hexadecyltrimethylammonium in soil. En: *Agronomy Abstracts, 1993 Annual Meetings*. ASA-CSSA-SSSA, Cincinnati, OH.

Xu S. y Boyd S.A. 1994. Cation Exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1382-1391.

Xu S. y Boyd S.A. 1995. Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 312-320.

Xu S., Sheng G. Y Boyd S.A. 1997. Use of organoclays in pollution abatement. *Adv. Agron.* **59**, 25-62.

Yariv, S. 2004. The role of charcoal on CTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Appl. Clay Sci.* **24**, 225-236.

Zeep R.G. 1982. Experimental approaches to environmental photochemistry. En: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Vol 2 Part B. *Reactions and processes*. (ed. Hutzinger O.), Springer- Verlag, Berlín, Heidelberg, NY. Pp. 19-41.

Zhang Z.Z., Sparks D.L. y Scrivner N.C. 1993. Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1625-1631.

Zhang R.D., Kryszowska-Waitkus A.J., Vance G.F. y Qi JG. 2000. Pesticide transport in field soils. *Adv. Environ. Res.* **4**, 59-68.

Zhao H., Jaynes W.F. y Vance G.F. 1996. Sorption of the ionizable organic compound, dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid), by organo-clays. *Chemosphere* **33**, 2089-2100.

Zhuang J. Y Yu G.R. 2002. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere* **49**, 619- 628.