

# EVALUACIÓN DE ORGANOHIDROTALCITAS COMO SOPORTES PARA EL DESARROLLO DE FORMULACIONES DE LIBERACIÓN LENTA DEL HERBICIDA TERBUTILAZINA

F. BRUNA <sup>(1)</sup>, R. CELIS <sup>(2)</sup>, C. BARRIGA <sup>(1)</sup>, I. PAVLOVIC <sup>(1)</sup>, M.A. ULIBARRI <sup>(1)</sup>, M.C. HERMOSÍN <sup>(2)</sup> y J. CORNEJO <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, Spain

<sup>(2)</sup> Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC, Avenida Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla, Spain.

## INTRODUCCIÓN

Como resultado del creciente y continuado empleo de plaguicidas en agricultura y otros campos de actividad, los residuos de plaguicidas que se encuentran en los suelos y en aguas superficiales y subterráneas aumentan continuamente. Una vez que llegan al suelo o la planta, los plaguicidas son susceptibles de experimentar una serie de procesos de transporte que por una parte le restan eficacia y por otra originan su presencia en lugares no deseados, con los consiguientes problemas de contaminación. Los procesos de transporte por percolación y escorrentía son dos de los más adversos, haciendo que los plaguicidas lleguen a suelos lejanos del lugar de aplicación y a aguas superficiales y subterráneas.

Actuando sobre las condiciones o sistemas de aplicación se puede disminuir la incidencia negativa de los procesos de transporte que afectan a los plaguicidas tras su aplicación al suelo. El uso de formulaciones de liberación lenta o controlada de plaguicidas, por ejemplo, está recibiendo en los últimos años un renovado interés como una vía para atenuar los efectos adversos provocados por los procesos de transporte que sufren los plaguicidas tras su aplicación al suelo (Gerstl et al., 1998; Hermosín et al., 2001; El-Nahhal et al., 2001). En estas formulaciones de liberación lenta, sólo una parte del plaguicida se encuentra en una forma inmediatamente disponible; la mayor parte se encuentra atrapada o adsorbida en un soporte adecuado y se va liberando gradualmente con el tiempo.

Son muchos los materiales, tanto naturales como sintéticos, propuestos como adsorbentes para la preparación de formulaciones de liberación lenta de plaguicidas, pero recientemente ha aumentado el interés por el desarrollo de soportes que ocasionen un bajo impacto ambiental una vez incorporados en el medio ambiente. En este sentido, los minerales de la arcilla, inalterados y modificados con cationes orgánicos del tipo alquilamonio, han demostrado presentar propiedades muy interesantes (Celis et al., 2002, 2005).

Las hidrotalcitas o hidróxidos mixtos laminares son materiales cuya estructura puede describirse como inversa a la de los minerales de la arcilla. Consisten en láminas de hidróxido metálico con sustituciones isomórficas que

le confieren una carga superficial positiva y un espacio interlamilar ocupado por aniones hidratados cambiables. Estos aniones pueden sustituirse por aniones orgánicos para aumentar la afinidad del material por moléculas orgánicas, como los plaguicidas (Pavlovic et al., 1996). Las hidrotalcitas, aunque son mucho menos abundantes en la naturaleza que los minerales de la arcilla, son muy fáciles y económicas de sintetizar. Existe muy poca información sobre la posibilidad de usar hidrotalcitas u organohidrotalcitas como soportes para la liberación lenta de plaguicidas.

En este trabajo, se describe la síntesis de formulaciones de liberación lenta del herbicida terbutilazina basadas en un hidróxido mixto laminar de magnesio y aluminio, intercambiado con aniones orgánicos para aumentar la afinidad del mineral por el herbicida. Siguiendo diferentes metodologías, se prepararon complejos entre las organohidrotalcitas y el herbicida, para posteriormente evaluar su comportamiento de liberación lenta a través de experimentos de liberación en agua y de lixiviación en columnas de suelo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Organohidrotalcitas.** Las organohidrotalcitas utilizadas en este trabajo se prepararon por el método de coprecipitación (Miyata e Hirose, 1978; Miyata, 1980; Reichle, 1985), añadiendo una disolución que contenía 0.06 moles de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y 0.02 moles de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en 100 mL de agua descarbonatada sobre una segunda disolución, constituida por 0.05 moles de anión orgánico, dodecilsulfato (DDS) o ácido sebácico (SEB) respectivamente, y 0.16 moles de NaOH en 500 mL de agua descarbonatada. La disolución de los iones metálicos se adiciona lentamente ( $\approx 30$  gotas/min) desde un embudo de decantación, en un medio de reacción sometido a una fuerte agitación constante, en atmósfera inerte. A continuación, las suspensiones con las organohidrotalcitas (HT-DDS y HT-SEB) se someten a tratamiento hidrotermal a 80 °C durante 24 horas, lavando posteriormente los sólidos tres veces con agua descarbonatada y secándolos a 60°C durante 24 horas.

Adsorbente	$K_f$	$1/n_f$	$R^2$
HT-DDS	1.79	1.03	0.99
HT-SEB	0.28	0.94	0.99

Tabla 1: Coeficientes de Freundlich para la adsorción de terbutilazina a las organohidrotalcitas.

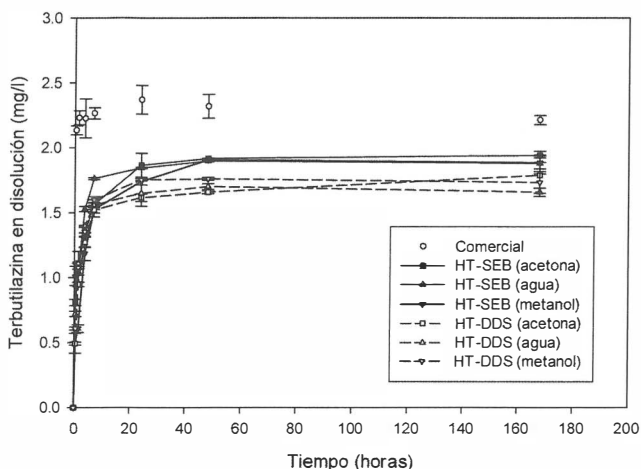


Figura 1: Cinéticas de liberación en agua del herbicida terbutilazina a partir de sus complejos con las organohidrotalcitas HT-DDS y HT-SEB y a partir de la formulación comercial.

**Isotermas de adsorción de terbutilazina a las organohidrotalcitas.** Las isotermas de adsorción de terbutilazina a las organohidrotalcitas HT-DDS y HT-SEB se obtuvieron haciendo interaccionar 20 mg de adsorbente con 8 mL de disoluciones con diferentes concentraciones del herbicida preparadas en agua. Tras agitar durante 24 h, las suspensiones se centrifugaron y se analizaron por cromatografía líquida de alta resolución para determinar la concentración de terbutilazina en disolución. La cantidad de herbicida adsorbido ( $C_s$ ) se calculó por diferencia entre las concentraciones inicial ( $C_{ini}$ ) y final ( $C_e$ ) de las disoluciones. Las isotermas de adsorción se ajustaron a la ecuación de Freundlich:  $\log C_s = \log K_f + 1/n_f \log C_e$ , donde  $C_s$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) es la cantidad de herbicida adsorbido a la concentración de equilibrio  $C_e$  ( $\mu\text{mol/L}$ ), siendo  $K_f$  y  $1/n_f$  las constantes empíricas de Freundlich, que pueden calcularse a partir del ajuste lineal de  $\log C_s$  frente a  $\log C_e$ .

**Síntesis de los complejos organohidrotalcita-herbicida.** Para cada organohidrotalcita, se prepararon mezclas con terbutilazina con un contenido del 3% en herbicida a las que se añadieron 2 mL de diferentes disolventes con el fin de promover la interacción entre el adsorbente y el herbicida. Los disolventes utilizados fueron agua, acetona y metanol. Las muestras se dejaron secar hasta la evaporación total del disolvente y los complejos resultantes se molieron antes de ser utilizados en los estudios de liberación y lixiviación.

**Estudio de la liberación del herbicida en condiciones estáticas.** La liberación del herbicida en agua a partir de sus complejos con las organohidrotalcitas se estudió en primer lugar en condiciones estáticas añadiendo 0.54 mg de herbicida en forma comercial ó 18 mg de complejo (0.54 mg de herbicida) a 250 mL de agua destilada en botellas de vidrio. A determinados intervalos de tiempo tras la adición del complejo, las botellas se agitaron a mano, se dejó reposar su contenido durante 10 minutos y a continuación se tomaron 3 mL de la disolución sobrenadante que fueron filtrados y analizados mediante cromatografía líquida de alta resolución. Las cinéticas de liberación se obtuvieron por duplicado.

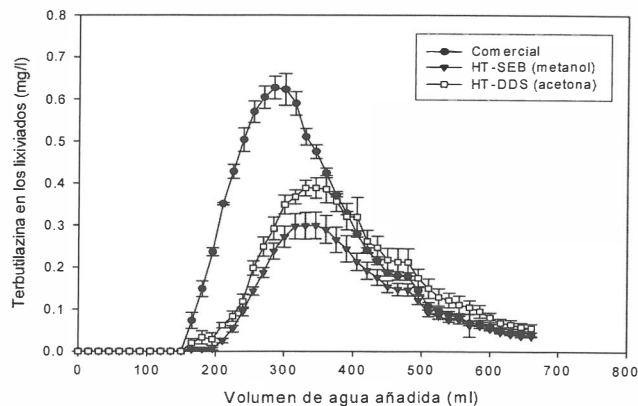


Figura 2: Curvas de lixiviación del herbicida terbutilazina aplicado a columnas de suelo como formulación comercial y como complejos con organohidrotalcitas.

**Estudio de la lixiviación en columnas de suelo.** Para complejos seleccionados, se obtuvieron las curvas de lixiviación del herbicida tras su aplicación a columnas de suelo en forma libre (formulación comercial) y como complejo con las organohidrotalcitas. Para ello, se utilizaron columnas de vidrio de 30 cm de longitud x 3 cm de diámetro interno, rellenas con 20 cm de un suelo arenoso secado al aire. Las columnas de suelo se saturaron con agua para posteriormente aplicar el herbicida a su superficie bien como formulación comercial (libre) o bien como complejo con las organohidrotalcitas. La dosis de aplicación utilizada fue de 2.5 kg/ha. Las columnas se lavaron con 15 mL de agua destilada hasta que la concentración de herbicida en los lixiviados, determinada por cromatografía líquida de alta resolución, fue inferior a 0.1 mg/L.

**Análisis del herbicida.** El análisis del herbicida terbutilazina se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución usando un cromatógrafo Waters 1525 acoplado a un detector de fila de diodos Waters 2996. Las condiciones analíticas fueron las siguientes: columna Nova-Pack C18 de 150 mm de longitud x 3.9 mm de diámetro interno; volumen de inyección: 25  $\mu\text{L}$ ; fase móvil: 1 mL/min de acetonitrilo (50%): agua (50%); detección UV a 220 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Isotermas de adsorción.** La Tabla 1 muestra los coeficientes de adsorción de terbutilazina a las organohidrotalcitas, obtenidos tras ajustar las isotermas a la ecuación de Freundlich. Los dos adsorbentes presentaron una afinidad considerable por el herbicida, como lo demuestran los valores de  $K_f$ , siendo la afinidad de la organohidrotalcita HT-DDS superior a la de la organohidrotalcita HT-SEB. Estos resultados contrastan con la adsorción prácticamente nula de la terbutilazina por la hidrotalcita original, sin tratar con aniones orgánicos, lo que revela el incremento en la afinidad del mineral por el herbicida proporcionado por los aniones orgánicos. Por otra parte, los valores de  $1/n_f$ , próximos a la unidad, están de acuerdo con un mecanismo de adsorción basado en el reparto del herbicida entre la fase acuosa de la disolución y la fase orgánica formada en el espacio interlamina de las organohidrotalcitas.

**Cinéticas de liberación del herbicida en agua en condiciones estáticas.** Las cinéticas de liberación de terbutilazina en agua a partir de sus diferentes complejos con las organohidrotalcitas se muestran en la Figura 1. Puede observarse cómo la liberación del herbicida a partir de los complejos ocurre de forma gradual durante las primeras 48 horas del experimento, alcanzándose el equilibrio de liberación aproximadamente tras este tiempo. Las cinéticas de liberación son más dependientes del tipo de organohidrotalcita utilizada para preparar los complejos (HT-DDS ó HT-SEB) que del disolvente utilizado para promover la interacción entre el adsorbente y el herbicida (agua, acetona ó metanol). Así, la liberación final fue superior en los complejos preparados a partir de la organohidrotalcita HT-SEB que en los complejos preparados a partir de la organohidrotalcita HT-DDS, lo que refleja probablemente la mayor afinidad de HT-DDS por el herbicida (Tabla 1). Este comportamiento de los complejos preparados contrasta con la liberación instantánea que se produce a partir de la formulación comercial que contiene el herbicida presente en una forma inmediatamente disponible (Figura 1).

**Curvas de lixiviación en columnas de suelo.** La Figura 2 muestra las curvas de lixiviación del herbicida terbutilazina aplicada a columnas de suelo como formulación comercial y como complejos seleccionados con organohidrotalcitas. Puede observarse que la aplicación del herbicida como complejos con organohidrotalcita da lugar a menores concentraciones de herbicida en los lixiviados y a un desplazamiento del máximo de la curva de lixiviación hacia mayores volúmenes de agua añadidos. El desplazamiento del pico de máxima concentración de herbicida en los lixiviados es una característica muy interesante de las curvas de lixiviación, pues indica un movimiento más lento del herbicida a través de la columna como consecuencia de su liberación progresiva a partir de las organohidrotalcitas.

## CONCLUSIONES

El aumento de la capacidad adsorbente del hidróxido mixto laminar utilizado en el presente trabajo tras el tratamiento del mineral con aniones orgánicos pone de manifiesto la validez de este tipo de modificación para aumentar la afinidad de los hidróxidos mixtos laminares por moléculas orgánicas como los plaguicidas. La preparación de complejos organohidrotalcita-terbutilazina utilizando diferentes disolventes (agua, acetona y metanol) da

lugar a sistemas que liberan el herbicida en agua lentamente, estando la liberación más determinada por la afinidad del adsorbente por el herbicida que por la naturaleza del disolvente utilizado durante la preparación de los complejos. La liberación lenta de terbutilazina a partir de sus complejos con las organohidrotalcitas lleva asociada una menor lixiviación del herbicida a través del suelo, lo que conlleva un menor riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Estos resultados ponen de manifiesto la posible aplicación de los hidróxidos mixtos laminares modificados con aniones orgánicos en la preparación de formulaciones de liberación lenta de plaguicidas, con el fin de prolongar la eficacia y reducir los riesgos de contaminación de acuíferos del producto fitosanitario tras su aplicación al suelo.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (MEC), con cofinanciación FEDER, a través de los proyectos AGL2005-05063-C02-01 y AGL2005-05063-C02-02, así como por la Junta de Andalucía a través de los Grupos de Investigación RNM-124 y FQM-214. Felipe Bruna agradece al MEC la concesión de una beca predoctoral de Formación de Profesorado Universitario.

## BIBLIOGRAFÍA

- Celis, R., Hermosín, M.C., Carrizosa, M.J. y Cornejo, J. (2002). *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2324-2330.
- Celis, R., Facenda, G., Hermosín, M.C. y Cornejo J. (2005). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 85, 1153-1164.
- El-Nahhal, Y., Undabeytia, T., Polubesova, T., Mishael, Y.G., Nir, S. y Rubin, B. (2001). *Appl. Clay Sci.*, 18, 209-326.
- Gerstl, Z., Nasser, A. y Mingelgrin, U. (1998). *J. Agric. Food Chem.*, 46, 3803-3809.
- Hermosín, M.C., Calderón, M.J., Aguer, J.P. y Cornejo, J. (2001). *Pest. Manag. Sci.*, 57, 803-809.
- Miyata, S. e Hirose, T. (1978). *Clays Clay Min.*, 26, 441-447.
- Miyata, S. (1980). *Clays Clay Min.*, 28, 50-56.
- Pavlovic, I., Ulibarri, M.A., Hermosín, M.C. y Cornejo, J. (1996). Pesticide adsorption on organo-hydroxaltes. In: «Advances in Clay Minerals» M. Ortega-Huertas, A. López-Galindo and I. Palomo-Delgado, eds., Sociedad Española de Arcillas, Granada, 42-44.
- Reichle, W.T. (1985). *J. Catal.*, 94, 547-557