

Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones
Editores: M. Suárez, M. A. Vicente, V. Rives y M. J. Sánchez
Salamanca, 2005

Formulaciones de Liberación Lenta de Herbicidas Basadas en Montmorillonitas Modificadas con Cationes Orgánicos Naturales.

Marta Cruz-Guzmán, Rafael Celis, M^a Carmen Hermosín y Juan Cornejo

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC,
Avenida Reina Mercedes 10, Apartado 1052, 41080, Sevilla, Spain.

Resumen

Con el fin de minimizar las pérdidas por lixiviación, los plaguicidas pueden ser aplicados a los suelos incorporados en matrices o transportadores, que limitan la cantidad del plaguicida disponible para estas pérdidas no deseadas, como son las organoarcillas. Hasta ahora, la mayor parte de la investigación en organoarcillas ha estado relacionada con cationes orgánicos sin grupos funcionales específicos, tales como cationes del tipo alquilamonio, prestándose mucha menor atención a las arcillas modificadas con cationes orgánicos con grupos funcionales polares en su estructura. En este trabajo, dos montmorillonitas (SWy-2 y SAZ-1) modificadas con distintos cationes orgánicos de origen natural o sintético y funcionalizados o no (L-carnitina, éster dimetilico de la L-cistina y hexadeciltrimetilamonio) se han mezclado con dos plaguicidas distintos, simazina (débilmente básico) e imazetapir (plaguicida anfótero), siguiendo diversos procedimientos (mezcla física, complejo débil y complejo fuerte). De esta forma se obtuvieron las formulaciones que se estudiaron como sistemas de liberación lenta de simazina e imazetapir. Los resultados de las cinéticas de liberación en agua, experimentos de lixiviación en columnas y bioensayos con las preparaciones organoarcillas-plaguicidas permiten sugerir el uso de organoarcillas preparadas a partir de cationes naturales funcionalizados como soportes para formulaciones de liberación lenta de plaguicidas, de forma similar a lo sugerido para organoarcillas con cationes del tipo alquilamonio. La especificidad de las organoarcillas funcionalizadas y el uso de cationes orgánicos naturales, no tóxicos, en la preparación de estas organoarcillas supondrían dos ventajas importantes respecto al uso de organoarcillas tradicionales.

Abstract

To reduce pesticide leaching losses, pesticides can be applied to soil incorporated into a matrix or sorbent, such as organoclays, which limit the amount of pesticide immediately available for undesirable transport losses. To date, most research on organoclays as sorbents of pesticides has dealt with organic cations without specific functional groups, such as alkylammonium-type cations; much less attention has been given to the use of organic cations containing specific polar functional groups in their structure. In this work, two montmorillonites (SWy-2 and SAz-1) modified with different natural and synthetic organic cations (L-carnitine, L-cystine dimethyl ester, and hexadecyltrimethylammonium) were mixed with two pesticides (simazine and imazethapyr) following different protocols (physical mixture, weak-association complex, and strong-association complex), and the resulting organoclay-herbicide complexes were assayed as slow release formulations of the pesticides. Water release kinetics, column leaching profiles, and bioassays demonstrated that organoclays prepared from functionalized natural organic cations can be used as supports in slow release formulations, similar to organoclays prepared from alkylammonium-type cations. The specificity of functionalized organoclays and the use of non-toxic, natural organic cations for their preparation are suggested as important advantages of the use of the proposed organoclays.

Introducción

En las últimas décadas se ha estimulado la investigación de adsorbentes específicos para la gran variedad de plaguicidas existentes. Las arcillas son particularmente interesantes, ya que hay cantidades grandes de ellas en la naturaleza, tienen un origen natural y su superficie puede ser modificada selectivamente, por ejemplo, incorporando cationes orgánicos en sus espacios interlaminares para mejorar su afinidad por plaguicidas seleccionados [1, 2].

Las arcillas modificadas con cationes orgánicos u organoarcillas se han propuesto no sólo como filtros para la descontaminación de muestras de agua y como barreras para inmovilizar agentes contaminantes en suelos, sino también como soportes en formulaciones de plaguicidas para conseguir una disminución en la velocidad de lixiviación de plaguicidas muy móviles en suelos, mejorando la calidad del agua superficial y subterránea [3, 4]. La liberación de plaguicidas a partir de este tipo de formulaciones depende de distintos factores

como el catión orgánico seleccionado, la carga laminar de la arcilla, el tipo de preparación, la relación plaguicida:organoarcilla, etc.

En general, la investigación sobre organoarcillas se ha centrado en grandes cationes orgánicos sin grupos funcionales específicos, como cationes del tipo alquilamonio, y se ha prestado menos atención a las arcillas modificadas con cationes orgánicos naturales con grupos funcionales polares, que podrían interaccionar más selectivamente con la estructura del plaguicida y podrían disminuir la preocupación por la toxicidad de los cationes sintéticos en los suelos después del uso de las organoarcillas.

En este trabajo, hemos estudiado el empleo de arcillas, modificadas por la incorporación de cationes naturales y sintéticos en sus interláminas, como portadores para la liberación controlada de los herbicidas simazina e imazetapir, que con solubilidades en agua de 5 mg/l para simazina y 1.4 g/l para imazetapir [5], relativamente baja adsorción por los componentes del suelo y moderada persistencia en los suelos, han mostrado un elevado potencial para contaminar aguas superficiales y subterráneas.

En trabajos anteriores determinamos la adsorción de simazina e imazetapir por arcillas intercambiadas con distintos cationes orgánicos funcionalizados naturales [6, 7]. Ahora hemos preparado formulaciones de plaguicidas basadas en estos tipos de organoarcillas y hemos experimentado con ellas la liberación lenta de simazina e imazetapir en agua y suelo, en comparación con el comportamiento del herbicida libre de arcilla. Además, se llevaron a cabo bioensayos para determinar la actividad herbicida de las formulaciones arcillosas.

Materiales

Montmorillonitas y cationes orgánicos. Las montmorillonitas usadas en este estudio fueron una de Wyoming (SWy-2,= SW) y otra de Arizona (SAz-1 = SA), suministradas por The Source Clays Repository (Clay Minerals Society, Purdue University). Dos cationes orgánicos naturales con grupos funcionales específicos, L-carnitina y éster dimetílico de la L-cistina (pureza > 98%) y un catión orgánico del tipo alquilamonio, hexadeciltrimetilamonio, fueron suministrados como clorhidratos de alta pureza por Sigma (Alemania). Las fórmulas estructurales de los cationes orgánicos utilizados se muestran en la Figura 1.

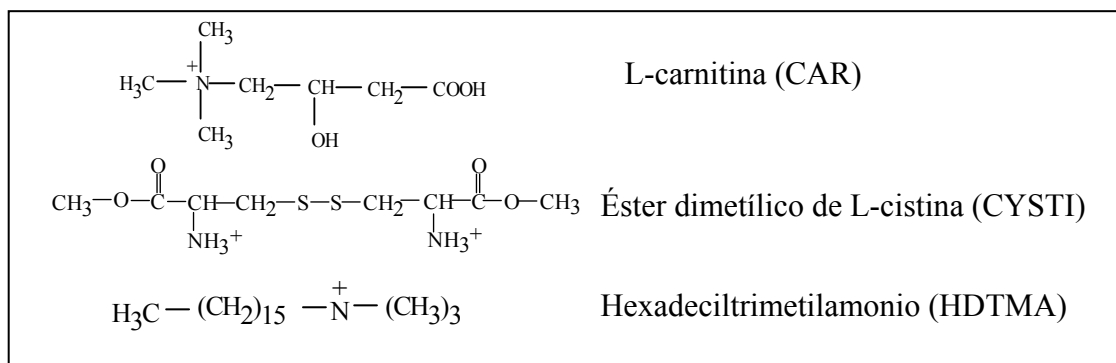


Figura 1. Estructura química de los cationes orgánicos utilizados.

Plaguicidas. Riedel-de Haën (Germany) suministró *simazina* de alta pureza (pureza= 99%). La simazina [2-cloro-4,6-bis(etilamino)-1,3,5-triazina] es un herbicida no selectivo del grupo de las *s*-triazinas con una baja solubilidad en agua (5 mg/l, 20 °C) y un carácter débilmente básico [5]. *Imazetapir* [ácido (*RS*)-5-etil-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il) nicotínico] es un herbicida anfótero con una solubilidad en agua de 1.4 g/l a 25°C [5]. Sigma (Germany) suministró este plaguicida como clorhidrato de alta pureza.

Suelos. Las muestras del suelo P2 se tomaron de una finca localizada en la provincia de Sevilla (España). Las características del suelo se han presentado en trabajos previos [4]. Tras la toma de muestra, el suelo se dejó secar al aire, se pasó por un tamiz de 2 mm y se almacenó a 4°C en oscuridad.

Métodos

Síntesis de las organoarcillas. Las organoarcillas utilizadas se seleccionaron sobre la base de resultados de adsorción-desorción obtenidos en estudios anteriores [7]. Las montmorillonitas SWy-2 y SAz-1, suministradas por The Clay Minerals Society (Columbia, MO), se intercambiaron con dos cationes orgánicos de origen natural (L-carnitina y éster dimetílico de la L-cistina) mediante reacciones de intercambio iónico. Se disolvió la cantidad de L-carnitina o del éster dimetílico de L-cistina (en forma de clorhidratos) correspondiente al 100% de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas ($\text{CIC}_{\text{SW}} = 764 \text{ mmol/kg}$, $\text{CIC}_{\text{SAz}} = 1200 \text{ mmol/kg}$) en 50 ml de una disolución de HNO_3 1 mM y se añadió a 1 g de arcilla. La arcilla SA intercambiada con el catión alquilamonio (hexadeciltrimetilamonio) al 100% de la CIC de la arcilla se utilizó como referencia comparativa en los experimentos. La preparación y características de estas muestras se detallan en trabajos previos [4].

Preparación de las formulaciones de arcillas y plaguicidas. Para cada herbicida, se prepararon diversos tipos de complejos con las organoarcillas seleccionadas: i) se obtuvo una mezcla física (MF) mezclando 40 mg de plaguicida puro con 960 mg de organoarcilla, ii) se

obtuvo un complejo débil (CD) añadiendo 2 ml de metanol a 1 g de MF, y dejando que el disolvente se evaporara al aire y iii) se preparó un complejo fuerte (CF) añadiendo 10 ml de metanol a 1 g de MF, agitando la muestra 24 h y finalmente dejando evaporar el disolvente al aire. Las organoarcillas seleccionadas para la preparación de las formulaciones de liberación controlada fueron SW-CAR y SW-CISTI (MF y CD) para simazina y SW-CISTI y SA-HDTMA (MF, CD y CF) para imazetapir. La cantidad de plaguicida en las formulaciones fue la correspondiente al 4% en ingrediente activo (i.a.) en todos los casos. Todos los sólidos se molieron en un mortero de ágata y se almacenaron a 4°C hasta ser utilizados.

Estudio de la liberación del plaguicida en condiciones estáticas. Se estudió la liberación de simazina e imazetapir en agua a partir de los complejos y de los herbicidas libres de arcilla. Dos miligramos de plaguicida (i.a.) fueron añadidos al agua destilada (250 ml) en botellas de vidrio. A determinados intervalos de tiempo tras la adición del herbicida (de 0 a 196 h), las botellas fueron agitadas a mano, se dejó reposar el contenido durante 10 minutos y posteriormente se tomaron 2 ml de la disolución sobrenadante que fueron filtrados y analizada su concentración en herbicida mediante HPLC. Las condiciones usadas para el análisis por HPLC fueron : un cromatógrafo Waters 600E con detector diodo-array, columna Novapack C18, fase móvil acetonitrilo-agua (30:70) y detección a 225 nm para simazina. El imazetapir se analizó en el mismo equipo con fase móvil acetonitrilo-H₃PO₄ (pH 2) (20:80) y detección a 255nm. Todas las cinéticas de liberación se obtuvieron por duplicado.

Estudio de la lixiviación en columnas de suelo. Se utilizaron columnas de metacrilato de 30 cm de longitud x 5 cm de diámetro interno formadas por la unión de seis anillos de 5 cm de longitud sellados con silicona. El anillo superior se rellenó con arena de mar y el anillo inferior con arena de mar y con lana de vidrio, con el fin de reducir al mínimo las pérdidas de suelo y la contaminación de los lixiviados con partículas de suelo. Los cuatro anillos restantes se rellenaron con 520 g de suelo secado al aire, saturando a continuación la columna con 300 ml de agua destilada y dejando drenar durante 24 h. El volumen de poro de las columnas calculado tras la saturación fue de 200 ± 20 ml. La cantidad de plaguicida aplicada a la parte superior de las columnas, añadida como herbicida libre de arcilla o como complejos de arcilla, fue diferente dependiendo del herbicida: i) 2.5 kg de i.a./ha para simazina y ii) 2 kg de i.a./ha en el caso de imazetapir.

Las columnas se lavaron diariamente con 50 ml de agua destilada hasta que no se detectó herbicida en los lixiviados. Al finalizar el experimento de lixiviación, las muestras de suelo de los distintos anillos (0-5, 5-10, 10-15, y 15-20 cm de profundidad) se extrajeron con una disolución metanólica para determinar la simazina residual presente en la columna de suelo o con una disolución de acetonitrilo: H₃PO₄ (pH 2) (20:80) para extraer imazetapir. Las

suspensiones se centrifugaron, filtraron y analizaron por HPLC para determinar la cantidad residual del plaguicida en las diferentes profundidades de la columna de suelo. Experimentos preliminares mostraron que este procedimiento de extracción recuperaba más del 95% del herbicida recién aplicado al suelo.

Bioensayos. Los bioensayos se realizaron por duplicado en macetas que contenían el suelo secado al aire (250 g) y posteriormente saturado con agua y dejado drenar durante 24 h. Los tratamientos consistieron en: plaguicida libre de arcilla (Control), simazina + SW-CAR (MF, CD), simazina + SW-CISTI (MF, CD), imazetapir + SW-CISTI (CD, CF) e imazetapir + SA-HDTMA (CD, CF). Para el bioensayo, se sembraron 15 semillas de berro (*Lepidum sativum*) y se aplicó el herbicida a la superficie del suelo a dosis comúnmente utilizadas en el campo (2.5 kg/ha para simazina y 2 kg/ha para imazetapir) [5].

Resultados y discusión

Las isothermas de adsorción de simazina e imazetapir sobre las montmorillonitas SW y SA saturadas con los diferentes cationes orgánicos de origen natural y sintético se han presentado en trabajos anteriores [6, 7]. Sobre la base de los resultados obtenidos, para la preparación de las formulaciones de herbicidas de este estudio se seleccionaron las organoarcillas con las mejores propiedades adsorbentes para cada herbicida: SW-CAR y SW-CISTI para simazina y SW-CISTI y SA-HDTMA para imazetapir.

Cinéticas de liberación de los herbicidas en agua. La liberación en agua de simazina a partir de las distintas formulaciones de SW-CISTI y SW-CAR (Figura 2a) y de imazetapir a partir de las formulaciones de SW-CISTI y SA-HDTMA (Figura 2b) mostró, al contrario de la liberación instantánea del 100% del herbicida libre sin arcilla (no se muestra), que todas las formulaciones arcillosas desarrollaron propiedades de liberación lenta en agua, en general con una liberación en el orden MF > CD. Para simazina, los complejos con SW-CISTI mostraron una liberación inicial ($t = 0$) cercana al 6% del herbicida y una liberación final ($t = 7$ días) del 25% al 35%, según el tipo de preparación. Para los complejos con SW-CAR, la liberación inicial también fue cercana al 6% para ambos complejos y la liberación final cercana al 12 % (Figura 2a). En el caso de imazetapir, los complejos SW-CISTI mostraron una liberación inicial ($t = 0$) entre el 17% y el 85 % del herbicida y una liberación final ($t = 7$ días) entre el 23% y el 96%, según el tipo de preparación. Para los complejos de SA-HDTMA, la liberación osciló entre el 9% y el 46% y la final entre el 21% y el 67% (Figura 2b). Los resultados parecen indicar la existencia de herbicida unido irreversiblemente o atrapado dentro de los agregados arcillosos, particularmente en los complejos CD y CF como resultado del ciclo de humectación-secado llevado a cabo durante la preparación de estas formulaciones. Los

complejos herbicida-organoarcilla son más fuertes en el orden MF < CD < CF (este último sólo para imazetapir).

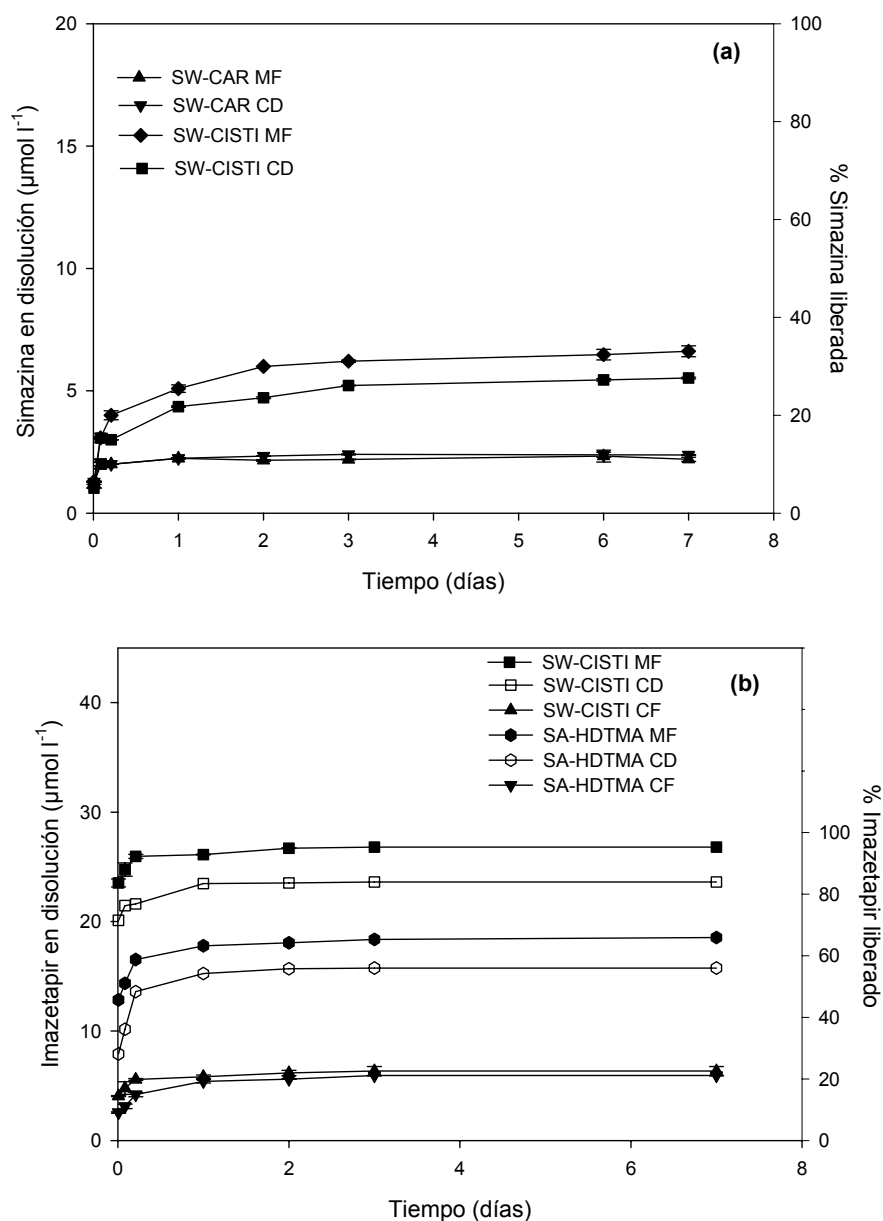


Figura 2. Cinéticas de liberación en agua de los herbicidas: a) simazina, b) imazetapir.

Lixiviación de los herbicidas en columnas de suelo. La posición del pico de máxima concentración, cercano a 1 volumen de poro ($V_0 = 200$ ml), en las curvas de elución de los herbicidas simazina e imazetapir libres de arcilla muestra un pequeño retraso, desplazándose el pico a mayores volúmenes de agua con menores concentraciones de simazina e imazetapir en las disoluciones lixiviadas, al aplicarse la simazina como complejos con SW-CISTI y SW-CAR (Figura 3) o al aplicarse imazetapir como complejos con SW-CISTI CF y SA-HDTMA (Figura 4), achatatándose el pico de lixiviación, con una percolación más gradual de los

herbicidas, excepto en el caso de SW-CISTI para imazetapir. Para ambas formulaciones de simazina, con SW-CISTI y SW-CAR, las concentraciones del herbicida en los lixiviados disminuyeron en el orden: herbicida libre de arcilla > MF > CD, lo que concuerda con los resultados obtenidos en las cinéticas de liberación en agua. De forma similar, las concentraciones de imazetapir en los lixiviados siguió el orden: herbicida libre de arcilla > CD > CF. Por tanto, los datos de lixiviación indican que los herbicidas simazina e imazetapir aplicados al suelo como formulaciones arcillosas lixiviaron menos que al ser aplicados como herbicidas libres de arcilla y que existe la posibilidad de seleccionar el tipo de formulación (forma de preparación y organoarcilla) para obtener diferentes patrones de lixiviación según el comportamiento deseado.

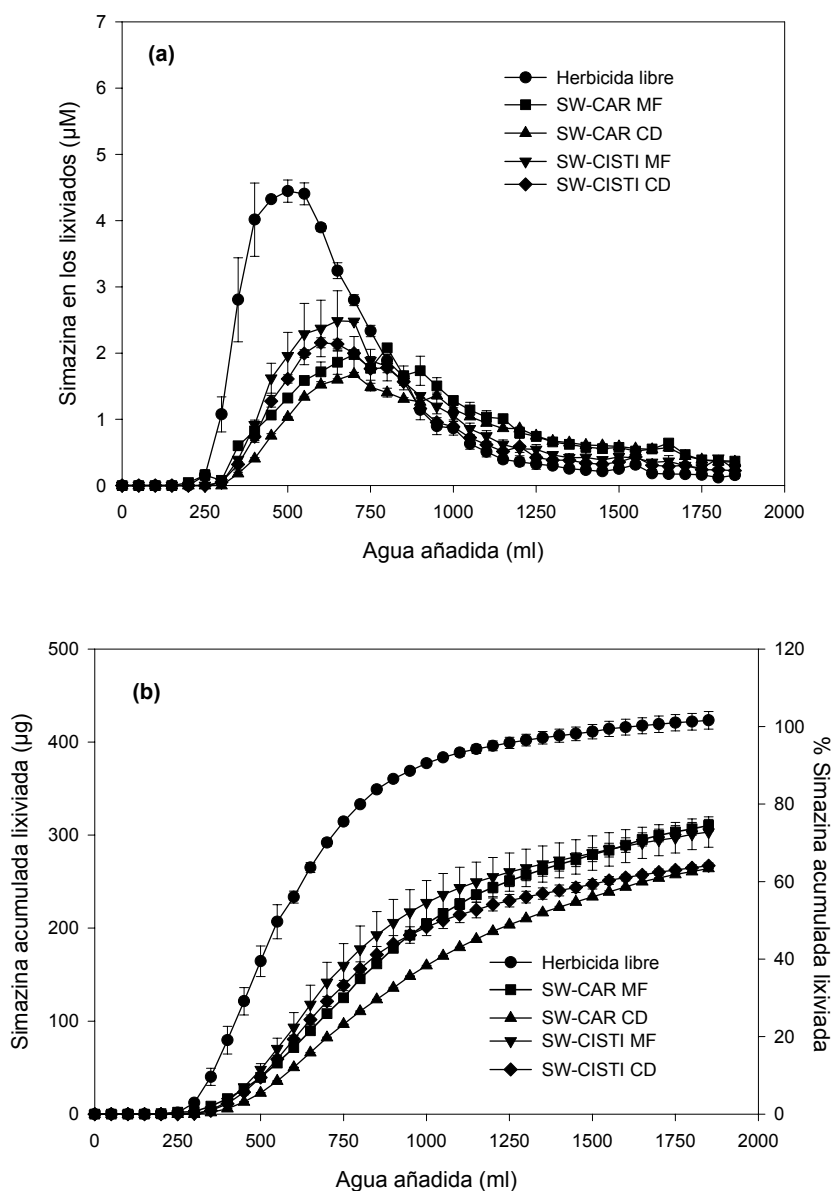


Figura 3. Curvas de lixiviación de simazina en columnas de suelo con las formulaciones organoarcilla-herbicida: a) Curvas relativas, b) Curvas acumuladas.

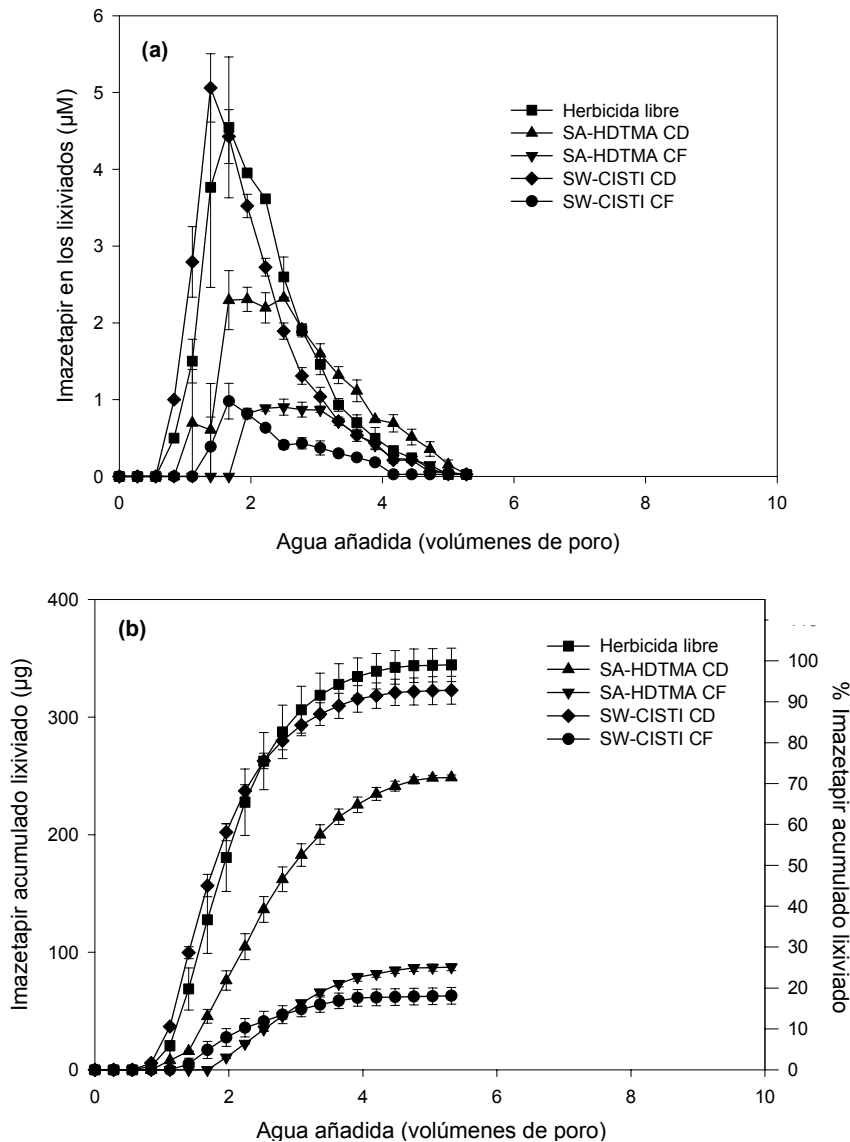


Figura 4. Curvas de lixiviación de imazetapir en las columnas de suelo con las formulaciones organoarcilla-herbicida: a) Curvas relativas b) Curvas acumuladas.

Las curvas acumulativas (Figuras 3b y 4b) muestran cantidades de simazina e imazetapir lixiviadas (Tabla 1) que siguen la tendencia observada en las liberadas en las cinéticas en agua (Figura 2). Debido a que no se detectó la presencia de herbicida en las columnas de suelo al final de los experimentos de lixiviación, las cantidades no lixiviadas corresponden a la suma del herbicida degradado y al unido irreversiblemente al suelo o a las partículas arcillosas en la formulación. Debido a que se recuperó el 90% del herbicida aplicado libre de arcilla, la cantidad de herbicida degradado e irreversiblemente adsorbido al suelo fue muy pequeña, por lo que cabe pensar que al aplicarlo como formulación arcillosa la mayor parte del herbicida no lixiviado corresponde al herbicida irreversiblemente retenido por las partículas de

organoarcilla. El descenso en la concentración de simazina e imazetapir en los lixiviados y el retardo del herbicida en la columna de suelo fueron significativos para ambos herbicidas y para todos los complejos, excepto para imazetapir en el caso de SW-CISTI CD (Figura 4).

Tabla 1. Porcentajes de simazina e imazetapir lixiviados en los experimentos con columnas de suelo para las diferentes formulaciones empleadas.

| Herbicida | Tipo de formulación | Cantidad lixiviada (%) |
|------------|---------------------|------------------------|
| Simazina | Simazina libre | 100 |
| | SW-CAR MF | 75 |
| | SW-CAR CD | 65 |
| | SW-CISTI MF | 74 |
| | SW-CISTI CD | 65 |
| Imazetapir | Imazetapir libre | 100 |
| | SW-CISTI CD | 95 |
| | SW-CISTI CF | 15 |
| | SA-HDTMA CD | 70 |
| | SA-HDTMA CF | 25 |

Bioensayo. Todas las formulaciones arcillosas de simazina e imazetapir resultaron tan efectivas como el herbicida aplicado libre de arcilla en el control de *Lepidium sativum*. Esto confirma que las formulaciones arcillosas de simazina e imazetapir pueden utilizarse a dosis de aplicación similares a las recomendadas para los herbicidas libres, reduciendo la lixiviación de los mismos y a la vez manteniendo su eficacia en el control herbáceo.

Conclusiones

Los resultados de los diferentes experimentos realizados con formulaciones plaguicidas-organoarcillas sugieren la utilidad de las organoarcillas preparadas a partir de cationes funcionalizados naturales como soportes en formulaciones de liberación lenta, de forma similar a la ya conocida utilidad de las organoarcillas preparadas a partir de cationes sintéticos del tipo alquilamonio. La especificidad de las organoarcillas funcionalizadas y el uso de cationes orgánicos naturales, no tóxicos, en la preparación de estas organoarcillas constituirían dos ventajas importantes con respecto al uso de organoarcillas tradicionales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto del MCYT REN2001-1700-C02-01/TECNO y por el grupo RNM-124 de la Junta de Andalucía.

Referencias

- [1] Boyd S.A., Shaobai S., Lee J.F. y Mortland M.M.,1988. *Clays Clay Min.* **36**, 125-130.
- [2] Hermosín M.C. y Cornejo J., 1992. *Chemosphere* **24**, 1493-1503.
- [3] El-Nahhal Y., Nir S. Polubesova T., Margulies L. y Rubin B. 1998. *J. Agric. Food. Chem.* **46**, 3305-3313.
- [4] Celis R., Hermosín M.C., Carrizosa M.J. y Cornejo J. 2002. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 2324-2330.
- [5] Worthing C.R. y Hance R.J. 1991. *The Pesticide Manual*. BCPC, Surrey, U.K.
- [6] Cruz-Guzmán M., Celis R., Hermosín M.C. y Cornejo J. 2004. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 180 *Food Chem.* **53**, 7502-7511.-186.
- [7] Cruz-Guzmán M., Celis R., Hermosín M.C., Koskinen W.C. y Cornejo J. 2005. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 7502-7511.