



**RASC**

Real Academia  
Sevillana de Ciencias

## Arcillas: del barro a la Nanotecnología

discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

Juan Cornejo Suero

en el acto de recepción como académico numerario  
el día 26 de marzo de 2007

y

contestación del académico numerario

Ilmo. Sr. D.

Emilio Galán Huertos

## **ARCILLAS: DEL BARRO A LA NANOTECNOLOGÍA**

*Discurso pronunciado por el  
Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero,  
en el Acto de su recepción como Académico Numerario  
celebrado el día 26 de marzo de 2007.*

*“No debe haber barreras para la libertad de preguntar. No hay sitio para el dogma en la ciencia. El científico es libre y debe ser libre para hacer cualquier pregunta, para dudar de cualquier aseveración, para buscar cualquier evidencia, para corregir cualquier error” (Oppenheimer)*

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmas. e Ilmos. Autoridades que nos acompañan en este acto, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Señoras y Señores.

El que me encuentre hoy aquí es el resultado de la benevolencia de los Ilmos Sres Académicos que me propusieron y de la aun más benevolente decisión del resto de los miembros de esta Corporación en aceptarme a formar parte de la misma, por lo que les expreso mi gratitud.

Naturalmente, mi presencia aquí se genera mucho antes, cuando mis padres renunciaron generosamente a seguir en su tierra extremeña para trasladarse a Sevilla y que sus hijos puedan estar más cerca de la Universidad. Su ejemplo de sacrificio, honradez y espíritu de superación han guiado siempre mi vida personal y profesional y a quienes hecho especialmente de menos en estos momentos.

A Mari Carmen, esposa, compañera, colaboradora, consejera, crítica y apoyo permanente y a mis hijos a los que les he dedicado menos tiempo del que se merecen.

Al Prof. González García, D. Francisco, quien me brindó la oportunidad de entrar en contacto con el mundo de la investigación en la Cátedra de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y me aconsejó posteriormente en mi futuro profesional.

Al Prof. Trillo, José M<sup>a</sup> y al Prof. Criado, José Manuel quienes guiaron mis primeros pasos en este mundo de la investigación al que he dedicado mi vida.

A los Profesores Pablo Arambarri, José Luis Pérez Rodríguez, Francisco Martín, Guillermo Paneque, y demás compañeros, quienes me ayudaron siempre.

Un agradecimiento muy especial es el que deseo manifestar al Prof. White, Joe, de Purdue University, recientemente desaparecido, quien hizo despertar en mí el interés por el estudio de los mecanismos de interacción entre los minerales de las arcillas y moléculas orgánicas.

Mi más sincero agradecimiento al Profesor Emilio Galán, gran especialista del mundo de las arcillas, por haber aceptado el encargo de la Academia de contestar este discurso.

## **1. INTRODUCCIÓN**

El barro o “arcilla” es la más antigua y noble de las materias primas que han dado lugar a los materiales más diversos conocidos, habiéndose formado millones de años antes de la existencia del hombre sobre la Tierra. Es mas, las religiones monoteístas coinciden en que Dios creó el hombre tomando barro o arcilla de la tierra, soplándole su aliento y dotándolo de vida, como se dice en el Génesis II, 7.

El comienzo hace unos diez mil años de la cultura de la cerámica, supuso el dominio de la arcilla, roca compleja formada, como veremos mas adelante, por silicatos aluminicos hidratados, que posee una cierta naturaleza plástica y que endurece al secar o ser sometida a calentamiento

Al aprender el hombre a trabajar el barro, se inicia la producción de ladrillos y el desarrollo del arte alfarero, que coincide en ciertas civilizaciones con el desarrollo de la agricultura y la edificación de los primeros asentamientos humanos. La ciudad antigua de Jericó, una de las primeras comunidades agrícolas, muestra en su segundo nivel de ocupación, que data del VIII milenio a.C., un gran número de casas de ladrillo de adobe. En el Paleolítico se realizaban estatuillas de arcilla cocida, como la Venus de Dolni en Vêstonice (de 26.000 a.C.) aunque el uso mas frecuente del barro o arcilla desde la existencia del hombre ha sido la fabricación de vasijas para uso doméstico, guardar líquidos o alimentos y posteriormente como artículos decorativos. El origen de la cerámica no fue una consecuencia de la reflexión sino de la curiosidad y el experimento.

La arcilla es además el material elegido por el hombre para transmitir sus primeros escritos, teniendo conocimiento de los primeros ejemplos de escritura en Mesopotamia que pueden no ser, como muchos han supuesto, el resultado de la pura invención. Se sabe que los sumerios descubrieron la escritura ideográfica y que, con el paso del tiempo y mediante el uso de pequeñas tablillas y cilindros de arcilla blanda como material para la escritura que luego se endurecían por cocción, y de estiletes de caña como lápices, se fue transformando en la llamada escritura cuneiforme. No se ha hallado ningún indicio de que los sumerios pudieran aprenderla de otros pueblos. Los inicios de esta escritura se remontan al año 3000 a.C. Sir Austin H. Layard descubrió la antigua Nínive y, entre las ruinas del palacio del rey Asurbanipal (668-626 a.C.), halló una gran biblioteca construida con tablas de arcilla así como muchos diccionarios completos igualmente fabricados con el mismo material y en los que figuraban palabras sumerias con sus significados semítico-asirios. Debido a su ubicuidad y a las especiales propiedades que poseen, el hombre ha utilizado las arcillas para multitud de usos desde la Prehistoria, dado que se encuentran en la mayoría de los suelos y en rocas sedimentarias pelíticas.

Las arcillas son bien conocidas por su uso en la mejora de la salud de plantas, animales y humanos habiéndose empleado por culturas indígenas desde los tiempos prehistóricos. Las arcillas de origen volcánico han sido consumidas por los indios de los Andes, los Amargosianos (predecesores de los Aztecas), tribus de Africa Central, zonas cercanas al lago Chad (Nigeria) y aborígenes de Australia. Estos pueblos las han ingerido para reforzar el sistema intestinal en la eliminación de toxinas y reducir dolores e infecciones externas. Es muy frecuente, hoy en día, observar la ingestión de barro por muchos animales. El uso de minerales con fines terapéuticos es una práctica a la que se hace mención por primera vez en la obra “De Materia Médica” de Dioscórides (60 d.C.).

Desde muy antiguo, el hombre sintió la necesidad de abrillantar los vinos ya que de este modo no sólo son más agradables, sino que además un vino brillante presenta aromas más sutiles y gusto más fino. Los clarificantes minerales no son novedad, pues desde hace siglos se usaban para aclarar vinos productos de yacimientos, como son las tierras de Lebrija. Esta arcilla, en agua, forma una masa pastosa similar a un engrudo que flocula con el vino y lo clarifica. Su descubrimiento como decolorante se remonta a datos que indican que en Oriente, el color del aceite de oliva se lograba mejorar añadiéndole arcilla. En épocas más recientes han surgido clarificantes minerales muy eficaces. Uno de ellos es la arcilla descubierta en Estados Unidos, en Fort Benton, que por ello se llama bentonita. Algunas bentonitas cálcicas que se utilizan como absorbentes y decolorantes de aceites se conocen a menudo como “tierras de batán”. En un sentido amplio, el término de “tierras de batán”, que no tiene significado mineralógico ni composicional, se refiere a cualquier arcilla u otro material terroso de grano fino que sea útil como absorbente y decolorante. Las tierras de batán fueron utilizadas inicialmente para extraer las grasas, aceites y otras sustancias de la lana de las ovejas, esto es abatanar la lana, para la fabricación de tejidos y, por ello, las bentonitas cálcicas utilizadas para fines absorbentes y decolorantes, que se comercializan como un producto granular, reciben este nombre.

Además de todas estas y similares aplicaciones más novedosas o innovadoras de las que luego hablaremos, y que pueden considerarse de carácter industrial o tecnológico, los minerales de la arcilla tienen una enorme importancia como *componentes del suelo*, siendo responsables de numerosas propiedades, características y procesos que ocurren en los mismos.

De una forma sucinta comentaremos que *el suelo* es un sistema abierto, dinámico, constituido por tres fases. La fase sólida está formada por los componentes inorgánicos y los orgánicos, que dejan un espacio de huecos (poros, galerías, grietas, etc.) en el que se hallan la fase líquida y gaseosa. El volumen de huecos está ocupado parcialmente por agua, iones o sustancias en solución o suspensión y aire o atmósfera del suelo, raíces y organismos que viven en el suelo. La fase sólida mineral viene caracterizada fundamentalmente por su tamaño de partícula, esto es, por las fracciones arena, limo y arcilla, clasificándose texturalmente un suelo en función del porcentaje de cada una de estas fracciones. De todas ellas la fracción arcilla es la más importante desde el punto de vista de la reactividad química pues, junto a la materia orgánica del suelo, es la res-

ponsable de la fertilidad de los mismos. La presencia de arcillas en los suelos es además clave a la hora de comprender los procesos de retención y lixiviación de nutrientes y contaminantes en los mismos. El poder de adsorción de iones y moléculas, entre ellas el agua, de algunas arcillas, a lo que se ha hecho mención anteriormente, tiene que ver con su capacidad de expansión-retracción por los procesos de humedecimiento y secado, siendo esta la causa de que construcciones o cualquier infraestructura apoyada en suelos ricos en este tipo de arcillas pueden verse seriamente afectados por los repetidos ciclos de expansión-retracción, sobre todo en zonas como las mediterráneas, donde se presenta alternancia de periodos secos y húmedos.

Hasta aquí hemos indicado algunos hechos y usos ancestrales de las arcillas conocidas como barro o tierras en muchos lugares del mundo. Los conocimientos en el área de las transformaciones físico-químicas de las sustancias que constituyeron conquistas de las civilizaciones del mundo antiguo, como se ha dicho anteriormente, no estuvieron acompañadas de una reflexión teórica, sino más bien de una práctica iluminada por el ensayo-error y no pocas veces asistidas por la casualidad. Esto no niega la existencia de una práctica intencional dirigida a aprovechar todos los elementos naturales o sus modificaciones para bien de la comunidad y que con el descubrimiento de nuevas técnicas, se ha ido comprendiendo y ampliando el conocimiento de estas sustancias.

Así pues, aunque para la mayoría la palabra “arcilla” generalmente significa una sustancia finamente dividida que cuando se mezcla con agua adquiere las propiedades de ser plástica y moldeable, éstas tienen un impacto en nuestras vidas mucho más amplio del que muchos puedan imaginarse.

## **2. ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS**

En la tarde del 8 de Noviembre de 1895 un hallazgo científico abre las puertas a un mundo oculto. Los rayos X son descubiertos por Roentgen dando comienzo al conocimiento de las zonas internas, no visibles por el ojo humano de materia viva e inerte. Más tarde Max von Laue y sus colaboradores desarrollaron un método para medir la longitud de onda de los rayos X, utilizando, por primera vez, cristales salinos delgados como retícula de difracción. Por este trabajo, que hizo posible un mejor estudio de la estructura de los cristales, marcando el origen de la Física del Estado Sólido, fue galardonado con el premio Nobel de Física de 1914. Posteriormente los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913 derivaron la ley que lleva su nombre que permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X a través de un cristal produce interferencias constructivas, lo que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica como son los materiales cristalinos. La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica distribuidas periódicamente, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia, la difracción de rayos X. Los Bragg fueron premiados con el Premio Nobel de Física en 1915 por sus trabajos en la determinación de la estructura cristalina del NaCl, el ZnS y el diamante.

El descubrimiento de los rayos X revolucionó el antiguo campo de la Cristalografía. La interacción de los rayos X con los cristales demostró que los rayos X eran radiación electromagnética de longitud de onda del orden de  $10^{-10}$  metros y que la estructura interna de los cristales era discreta y periódica, en redes tridimensionales, con separaciones de ese orden. Esto hizo que, ya desde el siglo pasado, la Cristalografía se convirtiera en un aspecto básico de muchas ramas científicas y en especial de la Física y Química de la materia condensada, de la Biología y de la Biomedicina. La Cristalografía de rayos X ha permitido conocer cómo son los cristales, entre ellos los minerales de la arcilla, cómo son las moléculas, las hormonas, los ácidos nucleicos, las enzimas, las proteínas, los virus, etc., a qué se deben sus propiedades y cómo podemos entender su funcionamiento en una reacción química, en un tubo de ensayo, o en el interior de un ser vivo. Como veremos, las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades.

Los minerales de la arcilla, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. La unidad estructural básica de los filosilicatos está constituida por tetraedros de silicio y oxígeno  $(\text{SiO})_4^{4-}$ . Los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_2^{2-}$ , que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ . Estas sustituciones, llamadas isomórficas, dan lugar a cargas libres.

Estas capas tetraédricas se unen a otras adyacentes formadas por octaedros de oxígenos y grupos OH. En el interior de esos octaedros existen Al (capa de tipo gibbsita) o Mg (capa de tipo brucita). En ellas algunos  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , pueden estar sustituidos por  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos (OH) de la capa brucítica o gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan 1:1, o T:O, o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina *lámina*.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la capa se denomina *trioctaédrica* (siendo el  $\text{Mg}^{2+}$  dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina *dioctaédrica* (siendo el  $\text{Al}^{3+}$  el catión octaédrico dominante).

En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones isomórficas de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo

en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o una capa octaédrica, como sucede en las cloritas.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. Además algunos de ellos (esmectitas y vermiculitas) son capaces de incluir cationes hidratados, agua y distintos líquidos polares en su espacio interlaminar, dando lugar a una mayor separación de las capas por aumento de su espaciado interlaminar y por tanto, hinchamiento.

También pertenecen a este grupo de minerales la sepiolita y la palygorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso, ya que aunque la capa tetraédrica es continua, los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (palygorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

### **3. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS**

Cuando se conocen las características mineralógicas y texturales de las arcillas se puede entender sus propiedades, lo que constituye el fundamento para comprender su comportamiento tanto en la naturaleza como en sus aplicaciones industriales, y los mecanismos de interacción de las mismas con iones y moléculas tanto inorgánicas como orgánicas, polares o apolares.

La estructura interna y composición química de cada mineral de la arcilla le confiere unas características muy específicas de reactividad química. La mayor parte de las propiedades físico-químicas de las arcillas derivan de: 1) su morfología laminar (filosilicatos) y en otros casos con formas de fibras, 2) pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 micras), y 3) las sustituciones isomórficas en las láminas que dan lugar a la aparición de carga en las mismas. Las dos primeras características producen un valor elevado de la superficie específica de estos materiales (10-800 m<sup>2</sup>/g), y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, entre los que el más importante es el agua. Las consecuencias inmediatas son el comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y el hinchamiento o “swelling”, con el desarrollo de interesantes propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Una propiedad muy importante de las arcillas es la del *intercambio iónico*. Como se ha indicado al hablar de la estructura de los filosilicatos y según demuestran diversas técnicas electrocinéticas, la mayoría de los minerales de la arcilla están cargados negativamente, por lo que la mayor parte del intercambio implica a los cationes que compensan estas cargas negativas. La carga negativa de un mineral de la arcilla se puede originar por sustituciones isomórficas en su estructura y por reacciones superficiales en los bordes y zonas de rotura de los cristales. Las proporciones de carga de

diferente origen varían de un mineral a otro y, así como, las cargas originadas en los bordes de los cristales es la causa principal de la capacidad de cambio catiónico de la caolinita, las sustituciones en la estructura lo son en el caso de las esmectitas. Los valores de esta propiedad medidos en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca, varían desde 3-15 para las caolinitas, a 10-40 para las ilitas y cloritas, y hasta 80-150 para las esmectitas.

Una de las características más importante de las esmectitas es que, dependiendo de la energía de hidratación de los cationes interlaminares, éstos pueden estar intercalados con una, dos, tres o más capas de hidratación. La distribución de las capas de agua en las esmectitas puede ser mezclas regulares o irregulares de diferentes formas hidratadas y depende de la humedad relativa a la que está expuesta la muestra y la energía de solvatación del catión. Como la interacción entre las láminas se hace mediante los cationes intercalados, la tendencia de estos materiales es la de presentarse en estructuras de bajo ordenamiento, obteniéndose su estructura normalmente por difracción de rayos X.

Otra propiedad importante de las arcillas es que no sólo pueden fijar cationes sobre sus superficies o en posiciones intracristalinas, sino que a menudo pueden presentar moléculas orgánicas como especies adsorbidas. Esto hace que las arcillas puedan ser vehículos para el transporte de moléculas orgánicas, lo que lleva a aplicaciones de gran interés y actualidad, tales como las relacionadas con problemas farmacológicos y medioambientales. Muchos problemas de contaminación ambiental están determinados por la manera en que interaccionan los contaminantes con las superficies de los componentes de la fracción arcilla. Los minerales de la arcilla pueden actuar como transportadores y reguladores de nutrientes como K, Na, Ca, etc., y contaminantes tales como los metales Zn, Pb, Cd, Cu, etc., a cuyas superficies están frecuentemente adsorbidos. Por ello la dispersión de los contaminantes en el ambiente depende de los procesos que controlan la dispersión y acumulación de los sedimentos de grano fino. Los efectos tóxicos potenciales y la biodisponibilidad de los contaminantes dependen de cómo son retenidos en el material arcilloso y de cómo puede alterarse esta adsorción por cambios en el ambiente químico, tales como los de pH y Eh, ya sea durante el transporte o bien después de su decantación y depósito.

Entre los diversos minerales de la arcilla destacan por la variedad de sus aplicaciones la caolinita, las esmectitas y los minerales fibrosos, sepiolita y palygorskita. Aunque todos ellos poseen las características estructurales comunes a los filosilicatos, tales como la presencia de unidades modulares constituidas por capas tetraédricas y octaédricas ensambladas para formar láminas, presentan diferencias relativas a la organización de estas capas y a su número por unidad estructural laminar, así como en sus composiciones químicas. Como consecuencia de estas diferencias muestran propiedades distintas.

Las características importantes relativas a las aplicaciones de los minerales de la arcilla citados son: el tamaño y la forma de sus partículas, la actividad superficial, el área superficial, la carga superficial y otras propiedades específicas para aplicaciones particulares, tales como la viscosidad de sus suspensiones en agua, el color, la plas-



ticidad, las resistencias de las pastas antes y después de la cocción, la adsorción, la abrasión y el pH. Conviene resaltar que en todas las aplicaciones los minerales de la arcilla desempeñan una función y no son componentes inertes del sistema.

Considerando todas las características descritas podríamos concluir que las arcillas constituye la materia prima perfecta para producir multitud de materiales, debido a que es *abundante, versátil, ubícua, asequible y modificable*.

Dentro del amplio campo de investigación de las aplicaciones de las arcillas vamos a detenernos, por ser al que hemos dedicado gran parte de nuestra actividad investigadora, al de las *interacciones arcilla-compuesto orgánico* y en particular a las interacciones de arcillas con compuestos orgánicos de interés farmacológico y de las arcillas con moléculas usadas como plaguicidas, en este último caso, de su papel en la dinámica de estas moléculas en el medioambiente, y de su uso para recuperación de suelos contaminados y protección tanto de los vegetales como del medioambiente.

#### **4. LAS ARCILLAS EN FORMULACIONES FARMACÉUTICAS**

La formulación de un producto químico en un determinado preparado farmacéutico es un paso clave del que depende la efectividad y seguridad del producto desde el punto de vista comercial. Para conseguir una formulación adecuada es necesario conocer no solo la naturaleza del fármaco sino la de los excipientes, es decir, de aquellos ingredientes que imprimen al producto las propiedades física y químicas deseadas [1].

Las arcillas tienen dos vías preferentes de administración: la oral y la tópica. En cada una de ellas, las arcillas pueden usarse como principio activo “per se”, en protectores intestinales y dermatológicos, ejerciendo su acción en el tracto gastrointestinal, o sobre la piel, debido a su gran capacidad de adsorción, y como co-adyuvante o excipiente inerte en lubricantes, comprimidos, emulgentes, etc., basándose en sus excelentes propiedades reológicas.

Considerando exclusivamente las propiedades adsorbentes de las arcillas, se han utilizado con multitud de fines: laxantes, antidiarréicos, cosméticos, etc. El uso de algunas arcillas en particular, como la palygorskita (atapulgita) ha sido tan amplio que ha llegado a hablarse en círculos médicos de gastropulgita y pulgiterapia, habiéndose utilizado esta arcilla para contrarrestar los efectos secundarios producidos por tratamientos antireumáticos como úlceras, hemorragias, etc., tras el uso prolongado de corticosteroides, aspirina, etc. Por otra parte; la aplicación de arcillas sobre el cuerpo con fines terapéuticos (fangoterapia) es una técnica muy antigua que disfruta actualmente de una amplia difusión. Se habla de “geoterapia” cuando se emplean arcillas mezcladas con agua normal, y el producto se aplica inmediatamente, como ocurre con las mascarillas faciales. Cuando se habla de “peloides” se refiere al producto resultante de la mezcla entre una fase líquida (aguas minero-medicinales, marinas o salobres en general), una fase sólida inorgánica (normalmente minerales de la arcilla) y otra orgánica (algas, diatomeas, protozoos, bacterias, etc.) que se aplica tópicamente en forma de cataplasmas o baños. Una variedad de estos usos son los “parafangos” que consisten en una mezcla

de arcilla y parafina, cuyo uso está muy extendido en los balnearios. Hoy en día se está realizando investigaciones en todo el mundo para ampliar el conocimiento y uso de las arcillas en Farmacia, Cosmética y Balnearios [2-6].

Se ha indicado [1] que las interacciones entre arcilla y fármaco pueden afectar la acción de éste en forma positiva o negativa desde el punto de vista curativo. Es decir, estas interacciones pueden usarse para obtener productos de liberación sostenida (slow-release) o mejorar las propiedades organolépticas del preparado, y en general, para que cumplan unos objetivos deseados. Por otro lado, estas interacciones pueden dar lugar a cambios en las propiedades del producto activo por degradación, bioasimilación, etc., debido a reacciones incontroladas en la superficie de las arcillas empleadas. Cuando se usan las arcillas basándose en sus propiedades físicas, con objeto de mejorar aspectos tales como viscosidad de suspensiones o desintegración de tabletas, se olvida con frecuencia la reactividad superficial de las mismas, produciéndose en muchas ocasiones efectos colaterales indeseables. El conocimiento de la estructura y propiedades físico-químicas de las arcillas es fundamental para entender estas interacciones y prever los efectos positivos o negativos de las mismas en relación con los fines para los que fueron diseñadas las formulaciones.

Las consideraciones anteriores son válidas para los preparados que vayan a administrarse tanto por vía tópica como vía oral. No obstante, existen condiciones fisiológicas distintas según el uso, siendo en las de vía oral donde existen más restricciones para el adecuado uso de las formulaciones.

#### **4.1. Administración por vía oral**

Las formulaciones que se administran por vía oral tienen como primer lugar de residencia el estómago, donde el pH es aproximadamente 2 y un tiempo de 15-60 minutos, conocido como tiempo de residencia gástrico. El pH del intestino, a donde pasará a continuación el preparado, aumenta gradualmente hasta pH 6. Por tanto, las experiencias *in vitro* deberán realizarse teniendo en cuenta estas condiciones. Estas circunstancias son especialmente importantes cuando se emplean arcillas en preparados farmacéuticos, puesto que es bien conocido que las arcillas son generalmente inestables en condiciones muy ácidas. En el caso de la montmorillonita los protones atacan la estructura originando la disolución de cationes magnesio, calcio y aluminio, pudiendo estos cationes proceder de posiciones superficiales de cambio. Similares resultados se han encontrado en caolinita, sepiolita y paligorskita.

#### **4.2. Naturaleza de las interacciones arcilla-fármaco**

Teniendo presente las propiedades superficiales de las arcillas, las interacciones de éstas con productos activos orgánicos pueden dividirse en dos grandes grupos: aquellas en las que la concentración del fármaco en solución disminuye debido a las propiedades

adsorbentes de la arcilla, y otras que tienen lugar como consecuencia de la interacción entre el fármaco y la superficie de la arcilla, después de adsorberse.

El fármaco puede encontrarse al estar en presencia de una arcilla con diferentes situaciones: 1) una alta concentración de protones en la superficie de la arcilla debido a fuerzas electrostáticas entre protones y la carga negativa de la superficie, 2) cationes como Fe (III) presentes debido a sustituciones isomórficas, 3) cationes cambiables, como el calcio, que neutralizan la carga negativa procedente de las sustituciones isomórficas. La presencia de éstos u otros cationes puede catalizar reacciones de degradación del fármaco, o puede dar lugar a la formación de complejos fármaco-arcilla.

#### ***4.3. Estudio in vitro de interacciones fármaco-arcilla***

Una vez caracterizadas las sustancias que van a interaccionar el proceso se estudia, como en los casos compuesto orgánico-arcilla en general, obteniendo la isoterma de adsorción, con objeto de calcular la cantidad de fármaco adsorbido por la arcilla y aproximarse indirectamente al mecanismo de adsorción. Asimismo, es conveniente realizar un estudio cinético de la interacción. En el caso de arcillas hinchables, el estudio por difracción de rayos X puede ayudar a interpretar la posición y número de capas de moléculas que, en su caso, entren en el espacio interlaminar. Por otro lado la espectroscopía infrarroja puede suministrar información del mecanismo de adsorción, observando las posibles perturbaciones en la vibración de los grupos funcionales de la molécula adsorbida.

Si bien el estudio de la interacción del fármaco y la arcilla deben seguirse al menos por las técnicas anteriores, el proceso de desorción es en estos casos de suma importancia. El fármaco debe liberarse de la arcilla en el momento deseado para ejercer su acción farmacológica. Por tanto, el proceso de desorción es el parámetro controlante de la eficiencia de la formulación.

Como se dijo anteriormente, tras una administración oral el complejo fármaco-arcilla se encuentra con un gradiente de pH en la región de absorción del tracto gastrointestinal que varía de pH 2, en el estómago, a pH 6 en el intestino delgado. Además, existirá un efecto de dilución por el fluido gástrico acuoso y un aumento de la fuerza iónica debido al fluido intestinal. Por tanto, la arcilla a usar deberá seleccionarse de forma que adsorba el fármaco por el mecanismo apropiado para que éste, posteriormente, se desorba en la zona deseada del tracto gastrointestinal.

Vamos a ilustrar lo anteriormente expuesto con diversos ejemplos:

La adsorción de especies protonadas de bases débiles por intercambio catiónico y de especies neutras por adsorción física se ha utilizado, como en el caso del sulfato de anfetamina, para la formación de complejos en los que se produzca una absorción sistemática prolongada del fármaco por el organismo, debido a la liberación lenta del fármaco [7].

El antibiótico clindamicina es una base débil que no se desorbe por lavado con agua a pH 2 del complejo que forma con la montmorillonita, pero se desorbe rápidamente

lavando con agua a pH 11, como se ha demostrado por espectroscopía IR [8]. Así pues, una base débil que existe en forma protonada a pH 2 estará fuertemente adsorbida por la arcilla en el estómago, siendo la absorción sistemática muy reducida. No obstante, cuando el complejo abandona el estómago y subir el pH en el intestino, se produce un equilibrio ácido-base que originará la forma neutra del fármaco. Como ésta se adsorbe físicamente a la arcilla se desorberá en el intestino, sobre todo al encontrarse un medio de mayor fuerza iónica en el mismo.

#### **4.4. Efectos superficiales de la arcillas**

Una molécula adsorbida en la superficie de una arcilla se encuentra evidentemente en una situación distinta a la que tiene en solución. La velocidad de disolución de un fármaco puede aumentar cuando se adsorbe en una arcilla si las fuerzas de adsorción son más débiles que las fuerzas de atracción intramoleculares en la estructura cristalina del fármaco. Por tanto, el paso a la solución por desorción desde la arcilla ocurrirá más rápidamente que cuando proviene de los cristales del fármaco, como ocurre en el caso de la griseofulvina sola o en presencia de montmorillonita.

Un aspecto a tener en cuenta es el de la formulación de un fármaco susceptible de degradación oxidativa en presencia de una arcilla con poder oxidante, debido por ejemplo a su contenido en Fe (III). Tal es el caso estudiado por nosotros [9] al preparar una formulación de uso tópico, para inflamaciones dérmicas, con un corticosteroide, la hidrocortisona, molécula que puede degradar por vía oxidativa, y la palygorskita o atapulgita, arcilla usada frecuentemente para mejorar las condiciones de viscosidad de la pomadas.

Con objeto de estudiar el grado de degradación del fármaco en presencia de la palygorskita, se hizo un estudio cinético por cromatografía líquido-líquido, observándose que el fármaco se degrada rápidamente, adsorbiéndose muy débilmente en la arcilla. En el perfil de degradación se observan dos tramos rectos de distinta pendiente, que pueden tratarse como reacciones de primer orden, a diferencia del único tramo encontrado cuando el fármaco se degrada en solución acuosa. Como el fármaco está en contacto con la superficie externa de la arcilla, tiene que ser ésta la única responsable de este perfil cinético. El Fe (III) puede ser el responsable de esta degradación y con objeto de comprobar si hay dos tipos de hierro a los que se puede responsabilizar de esta cinética, se estudió la arcilla por resonancia de spin electrónico (RSE). Los espectros obtenidos indican que contiene dos tipos de hierro, uno superficialmente adsorbido, y otro estructural. Así pues, estos dos tipos de hierro pueden ser los responsables de las dos fases de la reacción de degradación, debiendo actuar ambos, pues disminuye la degradación cuando el potencial oxidante de los sitios más externos se va agotando. La responsabilidad del hierro en esta reacción se confirma al extraer el hierro superficial y disminuir la velocidad de degradación del fármaco. Parece, pues, aconsejable que en la formulación de fármacos cuya estabilidad pueda verse afectada por este tipo de reacciones catalíticas, se usen arcillas libres de hierro. Este hecho fue comprobado por

nosotros [10] utilizando el mismo fármaco y una arcilla muy similar a la palygorskita, pero conteniendo muchísimo menos hierro, como es la sepiolita. Se pudo comprobar, por espectroscopía de RSE, este menor contenido de hierro, no habiendo prácticamente ninguno superficialmente adsorbido. En consecuencia, el perfil de la cinética de degradación, indica una disminución inicial de la concentración de hidrocortisona, debido a la adsorción superficial sobre la arcilla y una degradación pequeña y lenta, como consecuencia del menor contenido en hierro de esta arcilla. Así pues, el efecto negativo que ejerce la palygorskita sobre el fármaco (degradación oxidativa), puede evitarse eligiendo la sepiolita como la arcilla mas apropiada, sin que se vean afectados aspectos positivos como el poder de adsorción, viscosidad, etc.

Estos procesos se han visto corroborados por otros trabajos de nuestro grupo [11] al estudiar la estabilidad de otro corticosteroide, la dexametasona, por estas mismas arcillas. Además se ha incluido un nuevo factor en esta complicada reacción, como es el interaccionar un fármaco degradable por oxidación como éste y una arcilla que puede degradarlo y adsorberlo al mismo tiempo, como es la montmorillonita. En el perfil cinético se observa un comportamiento mixto entre sepiolita y palygorskita, es decir, una adsorción instantánea y una degradación en dos etapas.

Se puede concluir pues, que las arcillas pueden suministrar a las formulaciones farmacéuticas propiedades deseables y únicas. No obstante, es absolutamente necesario el examen cuidadoso de la composición de la arcilla y del fármaco, con objeto de obtener los resultados deseados evitando reacciones negativas.

## **5. INTERACCIÓN ARCILLA-PLAGUICIDA**

La otra línea de investigación que hemos desarrollado durante los últimos 25 años es la relacionada con el conocimiento de los mecanismos de interacción de las arcillas con los plaguicidas con objeto de dar una respuesta a los problemas derivados del uso de estas sustancias en agricultura y sus consecuencias medioambientales.

Durante la última década se ha puesto de manifiesto tanto en la literatura especializada como en los medios de comunicación que se ha detectado la presencia de plaguicidas en diversos compartimentos como el suelo, aguas subterráneas y superficiales, sedimentos, aire, alimentos e incluso en tejidos animales. Esta situación se ha visto con gran preocupación debido a los problemas medioambientales originados por el uso de enormes cantidades de plaguicidas y especialmente por aquellas moléculas persistentes y móviles que afectan a los ecosistemas suelo-agua, que entran posteriormente en la cadena trófica. La producción y usos de los plaguicidas siguen creciendo hoy en día a pesar de los esfuerzos realizados por la Administración como son los incentivos a incrementar la Producción Integrada y la Producción Ecológica y las diversas limitaciones de uso que permiten evitar situaciones de riesgo. La ciencia ha contribuido de forma significativa a una cierta disminución de estos impactos negativos, por ejemplo: se ha observado una disminución significativa en la cantidad de herbicidas necesarios para el control de malas hierbas desde 1940, debido al diseño de nuevas moléculas más efectivas usando dosis más bajas [12].

El suelo es el principal sumidero de los agroquímicos que se emplean en la protección de las plantas para controlar o destruir las malas hierbas, insectos, hongos y otras plagas de una forma intencionada. Algunas veces el suelo recibe estos productos químicos de forma accidental como derrames por rotura de sus contenedores, vertidos de residuos industriales, etc. En consecuencia, el suelo juega un papel predominante en el destino final en el medioambiente de estos productos y en la protección de aguas superficiales y subterráneas. El suelo se comporta como un filtro donde muchas de estas moléculas son retenidas, evitando o limitando su arrastre hacia aguas superficiales y su lixiviado a horizontes más profundos y capas freáticas, mientras que son degradadas química o biológicamente. No obstante, el suelo no debe considerarse un sumidero de compuestos químicos o un compartimento con ilimitada capacidad de almacenamiento o como un recurso natural de ilimitado poder de atenuación.

Una vez que el plaguicida es aplicado al objetivo seleccionado (malas hierbas, plagas de plantas, suelo, etc.) la mayoría de estas moléculas alcanza finalmente el suelo directa o indirectamente, por deposición desde las hojas o del aire. Tras entrar en el suelo, los plaguicidas sufren diferentes procesos, fundamentalmente adsorción-desorción, transporte y degradación química y/o biológica [13].

Los procesos mencionados anteriormente son, sin lugar a dudas, dependientes de tres grandes grupos de factores que están asociados, 1º) a las propiedades del suelo (estructura, textura, pH, porcentaje de materia orgánica (MO), contenido en arcillas, actividad microbiológica, etc.), y al manejo del mismo (tradicional, o conservación, mínimo laboreo, sistema de riego, etc.), 2º) a las propiedades del plaguicida (solubilidad en agua, estabilidad al pH y radiación UV, formulación, etc.) y 3º) a las condiciones climáticas (lluvia, temperatura, radiación UV, etc.).

La fracción orgánica del suelo es frecuentemente considerada la predominante en la interacción de los plaguicidas y el suelo. Esta consideración es asumida por los modeladores y especialmente en estudios relacionados con suelos ricos en MO, pero la superficie de los minerales de la arcilla determina, en gran parte el destino de las moléculas orgánicas que llegan al suelo, y por tanto, tienen un importante papel en el comportamiento de los plaguicidas. Los suelos de zonas mediterráneas, áridas y semiáridas son muy pobres en MO, siendo en estos casos la fracción mineral la responsable de las interacciones superficiales de sus partículas coloidales con los plaguicidas. Incluso en suelos y subsuelos normales se pueden esperar importantes contribuciones de la fracción mineral a la interacción de moléculas orgánicas polares o débilmente polares, como algunos plaguicidas, debido al alto porcentaje de la fracción mineral respecto a la fracción orgánica. Es también necesario considerar que ambas fracciones del suelo no se encuentran generalmente aisladas en el mismo, sino formando asociaciones organo-minerales con superficies muy diferentes de las que tienen por separado, en cuanto a su contribución a los procesos de adsorción se refiere. [14-16].

Así pues, vamos a considerar las interacciones arcilla-plaguicida en el sistema suelo-agua-sedimento desde dos aspectos: las arcillas como componente de los suelos y las arcillas como base de formulaciones para una mejora agronómica y medioambiental del uso de los plaguicidas.

### **5.1. Plaguicidas**

Los plaguicidas de uso agrícola se detectan con frecuencia en aguas naturales y por tanto, son un grupo de contaminantes orgánicos cuya producción y usos debe ser controlado para minimizar problemas ambientales y de salud. Existe una gran correlación entre la cantidad de plaguicida aplicado y la cantidad detectada de los mismos en suelos y aguas. Por otro lado, se ha observado la disminución de la cantidad de nuevos plaguicidas necesaria para controlar algunas plagas. No obstante, es también verdad, que la cantidad de plaguicidas producida no ha disminuido debido al cambio de las prácticas agrícolas que comenzaron en los 90, como son el no laboreo y la agricultura de conservación usadas ampliamente en los países desarrollados y en nuestro país por el aumento de la agricultura intensiva.

Plaguicida es un nombre genérico que se usa como sinónimo de control de plagas, usándose la mayoría de ellos en prácticas agrícolas. Desde un punto de vista de mercado, la agricultura es el mayor usuario de los plaguicidas (77%) siendo el resto adquirido para usos industriales y actividades comerciales (16%) y para usos domésticos y jardinería (6%). Los tres grupos más importantes son insecticidas, para controlar insectos, herbicidas para el control de malas hierbas y fungicidas para enfermedades de plantas. Existen otros grupos pequeños de moléculas con objetivos específicos como rodenticidas, nematocidas, fumigantes, moluscicidas, y reguladores del crecimiento de plantas. En todo ellos sus propiedades fisicoquímicas son las que determinan su comportamiento en el medio ambiente, principalmente: tamaño molecular, grado de ionización, solubilidad en agua, lipofilia, polarizabilidad y volatilidad [17].

El estudio de la interacción de arcillas y plaguicidas comenzó en la década de los 60 del siglo pasado por investigadores americanos y europeos [18-22], que han sido los verdaderos pioneros en crear las bases científicas del actual conocimiento de este nuevo mundo de la Ciencia Aplicada de las Arcillas.

### **5.2. El proceso de retención de plaguicidas**

El proceso natural de adsorción por las partículas del suelo, fundamentalmente por los constituyentes de su fracción coloidal, es el determinante de la cantidad de plaguicida que puede alcanzar al organismo a eliminar y la cantidad disponible para otros procesos como volatilización, degradación y lixiviado [23-25]. La retención de plaguicidas por las partículas coloidales del suelo es de gran importancia en los procesos de transporte de estos compuestos por escorrentía y aguas superficiales e incluso por agua subterráneas debido a que esta materia particulada puede actuar como medio de transporte de contaminantes orgánicos desde los puntos de aplicación. [13,23,26-28]. Como se mencionó anteriormente, la materia orgánica ha sido considerada como el factor primordial en relación con la adsorción de plaguicidas orgánicos no polares en sistemas suelos o sedimento/agua [29,30], pero para plaguicidas orgánicos polares el comportamiento no es el mismo [31,32], especialmente en suelos y sedimentos con bajo contenido en carbón orgánico [33-40].

La adsorción de plaguicidas por diversos materiales es también un método usado para su eliminación del agua o su inmovilización en suelos contaminados [41,42] y como base para la preparación de formulaciones de liberación controlada, que puede disminuir su potencial contaminador [43] y puede ser más económico que descomponer plaguicidas no biodegradables en diversos ecosistemas [44]. Recientemente se ha mostrado un creciente interés en el uso de arcillas naturales y modificadas como soporte o vehículos para reducir el lixiviado de herbicidas e insecticidas aplicados al suelo [45-51].

A continuación vamos a comentar en primer lugar las interacciones arcilla-plaguicida y en segundo lugar cómo estas interacciones pueden usarse en la preparación de formulaciones.

### **5.3. Mecanismos de interacción arcilla-plaguicida**

La fracción arcilla del suelo considerada totalmente esto es, como fracción orgánica y mineral, se ha indicado como responsable de la adsorción de muchos plaguicidas polares [32, 39,52-56]. Sin embargo, los minerales de la fracción arcilla del suelo aumentan su importancia en la adsorción de plaguicidas por suelos, cuando el contenido en materia orgánica es bajo y cuando los plaguicidas son iónicos, ionizables o polares [31]. Para este tipo de plaguicidas hemos encontrado [57] que los coeficientes de variación decrecen cuando se considera la adsorción en función a su fracción arcilla, indicando un comportamiento más homogéneo de la adsorción de plaguicida que cuando se considera el suelo completo,

Para todos los plaguicidas considerados en este estudio los coeficientes de variación fueron mas altos en el caso del coeficiente de adsorción  $K_d$  ( $K_d = \text{plaguicida adsorbido/plaguicida en solución}$ ) que en el caso del coeficiente  $K_{\text{clay}}$  ( $K_{\text{clay}} = K_d / \% \text{clay} \times 100$ ). Para todos los plaguicidas considerados, la arcilla fue la característica del suelo que correlacionaba con la adsorción de plaguicidas mejor o igual que el contenido en carbón organico o materia orgánica

Los plaguicidas catiónicos pueden adsorberse en las arcillas por intercambio catiónico y el proceso de sorción está dirigido por la interacción entre los cationes y las superficies cargadas de los minerales. [55,58-60]. Los plaguicidas aniónicos, aunque pueden también interaccionar con las arcillas mediante las cargas positivas de los bordes, denominada carga variable, en general están débilmente retenidos por la mayoría de los componentes de suelos o sedimentos debido a la repulsión entre las cargas negativas superficiales de los minerales y los aniones orgánicos [56,61,62]. La capacidad de adsorción de los minerales de la arcilla por los plaguicidas hidrofóbicos se ve considerablemente reducida debido al ambiente altamente hidrofílico creado por el agua de hidratación de los cationes de cambio [21,63]. No obstante, los minerales de la arcilla poseen también “micrositios hidrofóbicos” donde las moléculas de plaguicidas pueden adsorberse, como se ha comprobado con moléculas altamente hidrofóbicas, como el fenantreno [64]. Esta situación ha sido propuesta para el herbicida atrazina que se



adsorbe inicialmente en las esmectitas como especies moléculares en estos micrositios hidrofóbicos en la superficie de siloxanos del mineral [65]]. A la misma conclusión llegamos nosotros [15-16] estudiando la adsorción de simazina y atrazina en componentes coloidales modelo del suelo, habiéndose usado también la teoría de termodinámica de superficies para demostrar la hidrofobicidad de los minerales de la arcilla [66].

La naturaleza de los cationes de cambio de los minerales de la arcilla influye notablemente en el proceso de adsorción. El tipo de catión de cambio adsorbido a la superficie de siloxano de la caolinita determina la adsorción de compuestos nitroaromáticos por su superficie: se ha observado una adsorción significativa en presencia de cationes débilmente hidratados como  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{NH}_4^+$ , mientras que cationes fuertemente hidratados como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ , impedían una interacción específica [67]. Los ligandos oxígeno en la superficie externa de siloxanos de la caolinita son solo accesibles en presencia de cationes débilmente hidratados. La misma observación fué realizada en estudios de adsorción con otros minerales de la arcilla, como illita y montmorillonita [68]. Por otro lado, se ha comprobado que la adsorción de moléculas polares en el espacio interlaminar de la montmorillonita por sustitución de moléculas de agua de hidratación de los cationes de cambio se ve facilitada por el pequeño potencial iónico de estos cationes [54,69,70,71,72], puesto que la apertura de las láminas del silicato es mucho más fácil y en consecuencia se facilita la sustitución de las moléculas de agua de hidratación de los cationes de cambio por las moléculas de plaguicida.

Una excepción a esta situación se presenta en el caso de metales como  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , cuya presencia aumenta la capacidad de adsorción de la montmorillonita a través de enlaces coordinados entre los grupos donadores de electrones de la molécula orgánica y los iones metálicos, y a través de la protonación de grupos tales como  $\text{NH}$ . Esto último fue observado para el herbicida triazínico simazina [15] o con la molécula polar del insecticida imidacloprid [73]. La alta adsorción de estos plaguicidas en la montmorillonita saturada en Fe se ha atribuido al medio ácido creado por los cationes suturantes, que permiten la protonación de las moléculas de metamitrón, simazina e imidacloprid cerca de la superficie de la montmorillonita y así las moléculas protonadas pueden fácilmente adsorberse en el espacio interlaminar de la montmorillonita por un mecanismo de cambio catiónico. La acidez superficial también induce una posterior hidrólisis de la simazina adsorbida, al facilitarse un ataque nucleofílico por las moléculas de agua [15]. Los óxidos de hierro y ácidos húmicos que suelen recubrir la montmorillonita en suelos parecen favorecer este proceso, puesto que ellos pueden actuar como donadores de protones [15].

#### ***5.4. Interacciones de plaguicidas y arcillas modificadas***

Debido al carácter hidrofílico y carga negativa de la superficie de las arcillas y en particular de los filosilicatos 2:1, se ha comprobado que son muy buenos sorbentes de plaguicidas catiónicos o altamente polares, pero su capacidad de adsorción de plaguicidas no iónicos y polares poco solubles es normalmente muy baja [21,74,63,75]. La

fuerte hidratación de los cationes de cambio naturales crea un ambiente hidrofílico en la superficie de la arcilla que reduce considerablemente la capacidad de adsorción de las arcillas de compuestos hidrofóbicos. La simple y fácil sustitución de los cationes metálicos de cambio naturales por cationes orgánicos permite el cambio de naturaleza de la superficie del mineral de hidrofílica a hidrofóbica y así se utiliza para mejorar las propiedades adsorbentes de los minerales de la arcilla por compuestos orgánicos hidrofóbicos, incluidos los plaguicidas de esta naturaleza [76,77].

Los cationes orgánicos mas frecuentemente usados para la modificación de las arcillas son los iones de amonio cuaternario  $[(CH_3)_3NR]^+$  o  $[(CH_3)_2NR_2]^+$ , donde R es un hidrocarburo aromático o alifático. La incorporación de grandes cationes alquilamonio como el octadeciltrimetilamonio (ODA), dioctadecilamonio (DODA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) en los espacios interlaminares de las esmectitas ha dado origen a organoarcillas con una elevada afinidad por plaguicidas neutros [49,78,79] e incluso ácidos [74,76,80-83]. Nosotros [49] hemos encontrado que la adsorción del fungicida no cargado triadimeform por la montmorillonita de Arizona aumenta de 0 a mas del 90% después de modificarla con cationes HDTMA. Así mismo hemos encontrado aumentos en la adsorción de montmorillonita tras su modificación con cationes grandes de alquilamonio de plaguicidas ácidos como el 2,4-D [74,75], imazamox [83], bentazona [80], dicamba [81,82] y picloran [84], especialmente a pH bajos a los que predomina su forma molecular o protonada [83]. Parece que la fase interlaminaar formada por los grandes grupos catiónicos alquilamonio funciona como un medio de partición para compuestos orgánicos no iónicos y extraen con gran eficacia estos compuestos del agua [63,76,85].

Las características adsorbentes de las organoarcillas formadas usando cationes de amonio cuaternario pequeños, como el tetrametilamonio, son muy diferentes de los anteriores, puesto que los cationes orgánicos existen como especies discretas en la superficie del mineral y no forman una fase de partición [85-88]. En estas organoarcillas, los cationes orgánicos actúan como pequeños pilares no hidratados que propician la apertura de las láminas de la arcilla exponiendo una cantidad importante de area superficial de siloxanos [88]. La montmorillonita de baja carga modificada con pequeños cationes alquilamonio es particularmente efectiva en la eliminación de moléculas como alaclor, norflurazona y hexazinona de suspensiones acuosas [89,90]. Además del tamaño de la cadena hidrocarbonada, se ha comprobado que la carga superficial del mineral y la cantidad de catión orgánico en la interlámina son los factores que mas influyen en las propiedades de adsorción de las arcillas cambiadas con alquilamonios, por que estos parámetros determinan el agrupamiento de los cationes orgánicos en el espacio interlaminaar de la arcilla y por consiguiente el espacio disponible para las moléculas huéspedes de plaguicida [43,63,83,85].

Recientemente hemos avanzado en el estudio de las organoarcillas y su uso como adsorbentes de plaguicidas al modificar selectivamente las arcillas mediante cationes orgánicos con grupos funcionales específicos para maximizar la afinidad del adsorbente por un plaguicida dado. Aunque este concepto ha sido utilizado por nosotros y otros autores [91,92] para desarrollar organoarcillas con mayor afinidad y selectividad que

las arcillas naturales por los cationes metálicos, no existía información sobre como ciertos cationes orgánicos con diferente funcionalidad influían en la adsorción de plaguicidas por organoarcillas. Esta propuesta surgió tras comprobar cómo las moléculas de 2,4-D tras ser adsorbidas en forma molecular, establecían un puente de hidrógeno entre su grupo carbonilo y el protón del catión orgánico, lo que hacía más específica esta interacción [93]. Así pues, cationes orgánicos naturales con grupos funcionales apropiados permiten modificar [94] selectivamente la superficie de la arcilla correspondiente para maximizar su afinidad por el plaguicida seleccionado. Por ejemplo, usando L-carnitina y tiamina en la interlámina se modifica la adsorción de simazina probablemente a través de una combinación de efectos estéricos y de funcionalización. Esto sugiere la posibilidad de que mediante la selección de cationes orgánicos funcionalizados se puedan crear un microambiente apropiado en la interlámina para mejorar la afinidad de la arcilla por el plaguicida seleccionado, permitiendo un diseño “dirigido” de la organo arcilla. La conveniencia del uso de cationes orgánicos naturales para este fin puede considerarse particularmente interesante para minimizar el impacto medioambiental del adsorbente.

### **5.5. Formulaciones arcilla-plaguicida**

Los problemas ambientales asociados al uso de plaguicidas, especialmente con el uso de plaguicidas muy móviles, han dado lugar a una preocupación en la sociedad debido al aumento a la presencia de estos agroquímicos en aguas superficiales y subterráneas. Para compensar las pérdidas de plaguicida por fenómenos de transporte y degradación, algunos agricultores aplican dosis mucho mayores que las recomendadas para asegurar el control adecuado de plagas durante un periodo determinado, aumentando de esta forma la posibilidad de contaminación de las aguas por escorrentía y lixiviado [95,96]. Este problema se ve magnificado en el caso de plaguicidas muy solubles, porque en ambos casos aumenta el riesgo de movimiento desde el sitio de aplicación a otros compartimentos [97] o cuando la lluvia ocurre inmediatamente después de su aplicación como es frecuente en el olivar en Andalucía.

La mayoría de las formulaciones comerciales hoy en día, liberan en gran parte, el producto activo en una especie fácilmente disponible que es rápidamente liberada al medioambiente [98]. En el caso de plaguicidas muy móviles estas formulaciones pueden originar grandes pérdidas del producto activo inmediatamente después de su aplicación, tras eventos de fuerte lluvia, antes incluso que las moléculas tengan tiempo para difundirse en los agregados del suelo y alcancen los sitios de adsorción en las superficies activas de las partículas del suelo [50,99]. Como consecuencia de estos hechos, recientemente ha aumentado el interés por reducir las pérdidas de plaguicidas por transporte mediante el desarrollo de formulaciones menos problemáticas, como son las formulaciones de liberación lenta o controlada (slow release), en las que sólo una parte del ingrediente activo está en forma inmediatamente disponible: las moléculas del plaguicida quedan atrapadas o adsorbidas en un soporte o matriz “inerte” y se libera

gradualmente con el tiempo [100]. Los efectos beneficiosos derivados del uso de las formulaciones de liberación lenta incluyen la reducción de la cantidad de plaguicida requerido para el control de la plaga, disminución del riesgo de contaminación ambiental como resultado de las pérdidas por transporte de los mismos (p.e. volatilización y lixiviado), ahorro en mano de obra y energía, al reducirse el número de aplicaciones necesarias en comparación con las formulaciones convencionales, aumento en la seguridad del aplicador y en general disminución de efectos colaterales [96].

Entre los diversos materiales propuestos como matrices en formulaciones de plaguicidas [101] y debido al mejor conocimiento de las propiedades de los componentes del suelo, se han propuesto el uso de compuestos naturales como arcillas, óxidos de hierro y ácidos húmicos, entre otros [45,46,95,97,98,102-104].

Las arcillas, como ya hemos indicado anteriormente, tienen unas propiedades únicas que las hacen ser, como para otros muchos usos, las candidatas preferidas para estos fines.

Nosotros hemos preparado y ensayado una gran variedad de ellas. Por ejemplo, hemos ensayado [45] el uso de la montmorillonita de Wyoming saturada con Fe (III) para aumentar la afinidad de este mineral por los herbicidas simazina y 2,4-D, preparando complejos que mostraban un reducido nivel de lixiviación del plaguicida comparada con la forma libre del correspondiente herbicida y mantenían su nivel de eficacia. Asimismo, hemos realizado ensayos similares con los herbicidas picloran y hexazinona, este último se ha ensayado en parcelas experimentales [84,90].

No obstante, se ha prestado mucha atención a los tipos de interacción y poca a los factores que controlan la velocidad de liberación y la cantidad liberada de las formulaciones. En particular son muy pocos los estudios validados del efecto de las formulaciones de plaguicidas en organoarcillas bajo condiciones reales de campo.

Uno de los mayores obstáculos de muchas formulaciones arcilla-plaguicida ensayadas ha sido el observar la gran cantidad de plaguicida que no se liberaba de la formulación, lo que no parecía muy adecuado y hubo que reconsiderar. Esto es, hay que considerar conjuntamente la naturaleza de la arcilla, la cantidad y naturaleza de los cationes de cambio, la relación arcilla: plaguicida y el procedimiento seguido para preparar la formulación. Bajo estas consideraciones hemos comprobado [104] que la liberación de fenurón de organoarcillas era inversamente proporcional al poder de adsorción de la organoarcilla y el tiempo de contacto organoarcilla-fenurón. De forma similar hemos preparado formulaciones de hexazinona con hexadeciltrimetilamonio-montmorillonita débilmente unida, que han mostrado una mayor liberación del herbicida de la formulación que cuando se unían fuertemente [90]. Los ensayos posteriores que hemos realizado [105], tanto en el laboratorio como en el campo, con esta formulación han demostrado reunir las condiciones necesarias para retardando la lixiviación del herbicida se mantenga una eficacia herbicida similar a la de su forma libre, mientras que si se preparaba la formulación en las mismas condiciones pero usando montmorillonita cambiada con feniltrimetilamonio el herbicida se liberaba instantáneamente no mostrando propiedades de liberación lenta. Por otro lado, cuando se utilizan proporciones altas de organoarcilla/herbicida la interacción del herbicida con la organoarcilla se

hace más íntima y por tanto se reduce su velocidad de liberación y lixiviación en el suelo. Por tanto, existen posibilidades de seleccionar adecuadamente todas las variables mencionadas con el fin de optimizar el comportamiento de las formulaciones para usos reales.

## 6. “ARCILLAS ANIÓNICAS”

En la última década se han generado un gran número de publicaciones acerca de la estructura y propiedades de los hidróxidos dobles laminares (HDL). Estos compuestos muestran unas propiedades físicas y químicas sorprendentemente similares a las de las arcillas. Su estructura laminar, su amplia composición química, debido a las diferentes sustituciones isomórficas de los cationes metálicos, su densidad de carga laminar variable, sus propiedades de cambio iónico, su espacio interlaminar muy reactivo, su agua interlaminar y las propiedades reológicas y coloidales, hacen de esta familia de compuestos que se consideren “arcillas aniónicas”. Su estructura laminar está íntimamente relacionada con la estructura de la brucita en la que los átomos de Mg están octaédricamente unidos a seis grupos hidroxilos uniéndose estas unidades octaédricas a otras produciendo láminas bidimensionales [106].

Los HDL tienen una fórmula genérica  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2] X_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  representan iones metálicos en sitios octaédricos y X representa el anión interlaminar. Las láminas de estos compuestos están positivamente cargadas debido a la sustitución parcial de los cationes divalentes originales  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc., por otros trivalentes como  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , etc. La carga positiva está compensada por aniones inorgánicos como  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc., localizados en el espacio interlaminar asociados a cantidades variables de moléculas de agua de hidratación. Tanto la fórmula general como la carga laminar dependerán de la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  y en consecuencia la capacidad de cambio aniónica de la misma. Precisamente, por esta propiedad y la estructura laminar de estos cristales es por lo que hacen recordar a la arcillas, y por ello se conoce en la bibliografía internacional a estos compuestos como “arcillas aniónicas”. La mayoría de estos compuestos no son minerales, puesto que son productos de síntesis, siendo la hidrotalcita el representante mejor conocido de ellos, y en el que los aniones de cambio son iones  $CO_3^{2-}$ , de tal forma que a todos los demás miembros de esta gran familia se les denomina HDL tipo hidrotalcita [107]. Una propiedad adicional que presentan la hidrotalcita y sus análogos, a diferencia de las arcillas, es el llamado “efecto memoria”, que consiste en que cuando ésta se calienta a 500°C pierde su estructura laminar pero la mezcla de óxidos resultante, en presencia de agua y especies aniónicas, recupera la estructura original a través de una reacción simple de reconstrucción. Esta reacción ofrece una de los aspectos más atractivos de la hidrotalcita como adsorbente de contaminantes orgánicos, pues permite el reciclado y reutilización del adsorbente y la eliminación del contaminante orgánico como  $CO_2$  y agua simultáneamente. Como resultado de lo expuesto anteriormente, los compuestos tipo hidrotalcita actúan como adsorbentes de especies aniónicas mediante dos reacciones

distintas: intercambio aniónico y reconstrucción. Estas propiedades, junto al bajo coste y facilidad de síntesis de estos compuestos laminares, hacen de los mismos uno de los absorbentes inorgánicos más atractivos existentes hoy en día, junto a las arcillas naturales, para la retención y transporte de especies químicas inorgánicas y orgánicas.

Sólo para establecer un paralelismo con aquellas, vamos a tratar brevemente dos aplicaciones de estos compuestos: farmacológicas y medioambientales.

Las aplicaciones farmacológicas de la hidrotalcita y sus análogos tienen, no obstante, hoy en día menos desarrollo que las arcillas en este terreno, debido fundamentalmente a su reciente y menor conocimiento de sus características. Estas aplicaciones dependen fundamentalmente del efecto búffer en medio ácido y la propiedad de cambio aniónico. Las primeras investigaciones sobre estos compuestos se realizaron para comprobar sus propiedades como antiácidos y antipépticos así como absorbentes de fosfatos presente en el intestino [108]. Además de estas propiedades, también se ha sugerido el uso de hidrotalcita como barrera similar a la de la mucosa gástrica. Los recientes avances en técnicas de hibridación están dotando a estos compuestos de un aumento impresionante en sus aplicaciones farmacológicas.

Recientemente [109] se ha mostrado la intercalación reversible de un buen número de agentes de acción cardiovascular y antiinflamatorio en HDL y los resultados muestran como pueden diseñarse estos materiales híbridos fármaco-inorgánico como un nuevo sistema de dosificación del fármaco. Estos estudios se han basado en la presencia en estas moléculas de grupos carboxílicos o derivados carboxilatos que pueden intercalarse por cambio aniónico en los HDL. Como compuesto laminar se ha usado uno de Li-Al, conteniendo Cl<sup>-</sup> como anión interlaminar, y como fármacos: diclofenac, ibuprofen, y otros. Se comprobó la estabilidad de estos aniones intercalados y su liberación a pH 4 ó pH 7, con tiempos de residencia medio de 1 min a 35 min. para la liberación del 50% ó 90% respectivamente, comprobándose su eficacia como formulados de liberación controlada.

Además de las aplicaciones que los HDL pueden tener en el mundo de la Farmacología es fácil entender las múltiples aplicaciones que tienen y pueden tener en Agricultura y Medioambiente. Estos compuestos pueden retener un gran número de contaminantes de los efluentes industriales, aguas residuales y suelos contaminados por procesos de cambio aniónico, adsorción, etc., usando los HDL sin modificar o modificados o los DHL calcinados.

Como ejemplo, comentaremos el papel que juegan en el caso de ciertos contaminantes orgánicos y plaguicidas.

Los fenoles han sido clasificados por la EPA (Environmental Protection Agency) de los EEUU como contaminantes prioritarios debido a su alta toxicidad y su amplio uso. Los nitrofenoles se utilizan en la obtención de colorantes, pigmentos, conservantes, plaguicidas, medicamentos, etc., y el trinitrofenol se encuentra en aguas residuales de fabricación de explosivos. Los fenoles cloro y nitro sustituidos se encuentran en aguas naturales como aniones fenolato solubles. Nuestro grupo ha sido pionero en el estudio de la adsorción del triclorofenol (TCP) y trinitrofenol (TNP) por compuestos tipo hidrotalcita y sus derivados calcinados a 500°C [110,111-115] en diversas con-

diciones de pH, a distintas concentraciones y relación sólido/líquido, consiguiendo un conocimiento lo bastante amplio como para abordar estos problemas en diferentes condiciones mediambientales.

Respecto a la retención de plaguicidas por “arcillas aniónicas” se ha estudiado la retención de herbicidas de la familia de los fenoxiacéticos (MCPA, 2,4-D y 2,4,5-T) [116]. La adsorción de MCPA ocurre en dos etapas: la primera en la superficie externa y la segunda en el espacio interlaminar, siendo la capacidad de adsorción una función del anión interlaminar originalmente presente. El ión  $\text{CO}_3^-$  muestra muy baja capacidad de intercambio tanto para el MCPA como para el Imazamox [83]. La adsorción de plaguicidas no polares o hidrofóbicos como triadimeform, linurón, atrazina, acefato y diazinón en estos compuestos es muy baja [117,118]. En el caso de compuestos anfóteros como el glifosato se han observado dos mecanismos diferentes de interacción: adsorción electrostática y cambio de ligando. La adsorción se limita a la superficie y el coeficiente de distribución  $K_d$  depende del pH de la solución [119]. La modificación de los HDL por intercalación de surfactantes aniónicos o por reacciones de reconstrucción cambia totalmente sus propiedades adsorbentes, resultando materiales similares a las organoarcillas.

## 7. NANOTECNOLOGÍA

Desde hace unos años se habla cada día mas frecuentemente de Nanotecnología, denominándose así a los procesos que involucran el control y manipulación de materiales a escala de nanometro, para crear nuevos materiales y estructuras que tienen nuevas propiedades debido a su pequeño tamaño. Los materiales multifuncionales convencionales requieren un especial tratamiento para considerar conjuntamente sus propiedades mecánicas y físicas, coste y procesado. No obstante, la combinación de propiedades derivadas de la nanoescala puede obviar estas dificultades tradicionales. La transición de micropartículas a nanopartículas conlleva un cambio en propiedades físicas. Uno de los mayores cambios es el aumento en la relación área superficial/ volumen. Como, evidentemente, el área superficial de la partícula aumenta, la porción de los átomos expuestos en su superficie o cerca de misma, aumenta exponencialmente, creándose muchos mas sitios de enlace, de reacción con moléculas próximas, incrementándose sus propiedades o creándose nuevas.

Un aspecto importante de la nanotecnología es la formación de estructuras ordenadas a nivel de tamaño nano. Los procesos estructurales, como el autoensamblaje y la auto organización originan estructuras complejas, como ocurre en el proceso de la cristalización en la naturaleza. Estos procesos están siendo usados en la nanoestructuración de compuestos laminares

El mundo de los materiales híbridos basados en compuestos laminares inorgánicos como las arcillas y, más recientemente, con los Hidróxidos Dobles Laminare, y compuestos orgánicos, han sido estudiado con gran interés como resultado de las propiedades excepcionales que pueden generarse de los mismos, tambien conocidos como nanocomposites.

La definición de material nanocomposite tiene un amplio significado comprendiendo una gran variedad de sistemas monodimensionales (cadenas de átomos y clusters), bidimensionales (minerales de la arcilla, óxidos metálicos, etc.), tridimensionales (zeolitas) y amorfos, hechos de componentes distintos y mezclados a escala nano. Las propiedades de estos materiales dependen no sólo de las propiedades de los componentes individuales sino también de su morfología y características de interfases.

Los nanocomposites laminares representa un caso extremo de un composite en el que la interacción de interfase entre las dos fases se optimiza. La ruta de síntesis de un nanocomposite basada en un compuesto inorgánico mineral, depende de que se necesite en su forma final como un híbrido intercalado o exfoliado. En el caso del intercalado, el compuesto orgánico se inserta entre las láminas del mineral de la arcilla de forma que el espacio interlaminar se expande, aunque las láminas mantienen una relación espacial adecuada entre ellas en las que las cadenas poliméricas se alternan con las láminas inorgánicas en una proporción fija en el espacio interlaminar. En una estructura exfoliada las láminas del mineral de la arcilla se han separado completamente y las láminas individuales se distribuyen en la matriz orgánica. En los nanocomposites exfoliados el número de cadenas poliméricas entre láminas son variables. Una tercera alternativa consiste en la dispersión de las partículas de arcilla (tactoides) dentro de la matriz polimérica, aunque este proceso sólo se usa para utilizar la arcilla como filtros convencionales.

Como el espesor de una lámina o plaquita de algunas arcillas es del orden de 1 nm y su tamaño de 75nm a 150nm, éstas se pueden considerar verdaderas nano partículas. La montmorillonita es la arcilla mas usada en la formación de nanocomposite, aunque se usan otras dependiendo de las propiedades finales requeridas, como la hectorita que posee tamaños más pequeños de láminas, y las llamadas arcillas aniónicas sintéticas, tipo hidrotalcita.

En los últimos años se han estudiado intensamente los factores que controlan si un híbrido organo-arcilla en particular puede sintetizarse como estructura intercalada o exfoliada, dado el cambio de propiedades que se experimenta tras estas transformaciones. Estos factores incluyen la capacidad de cambio de la arcilla, la polaridad del medio de reacción y la naturaleza química de los iones de cambio. El aspecto fundamental consiste en la modificación del carácter hidrofílico natural de las arcillas en lipofílico. Estos mecanismos los hemos comentado ampliamente con anterioridad. Así pues, la elección del ión orgánico para formar el híbrido es determinante para obtener su máxima capacidad de almacenamiento. En el caso de hidrotalcitas el compuesto modificante puede ser un surfactante aniónico comercial.

El primer ejemplo de polimerización in situ fue la síntesis del nanocomposite arcilla-nylon. Otros polímeros usados han sido poliolefinas como el polipropileno, poliestireno, poliuretanos poliimidas, etc.

En el caso particular del uso de los Hidróxidos Dobles Laminares en la obtención de nanocomposites se pueden hacer consideraciones similares a las realizadas con las arcillas. Estos nanocomposites, además de los procedimientos de síntesis enumerados para las arcillas, hay que añadir una ruta adicional que es la que se basa en "efecto



memoria" de los HDL, comentada anteriormente, mediante la cual se reconstruye la estructura laminar sobre el polímero

Así, se ha comprobado la inmovilización de penicilina G en HDL calcinados [120].

Un híbrido hidrotalcita-polietileno se ha empleado como aislante térmico como un film al exhibir más absorción de luz IR que los tradicionales usando talco, encontrando aplicación en los invernaderos

Hasta el día de hoy no se han incorporado muchos biopolímeros en el espacio interlaminar de los HDL. Uno de ellos ha sido la incorporación del  $\alpha$ ,  $\beta$ - aspartato, mediante la condensación del ácido aminosucínico via el intermediato polisuccinimida que se reagrupa para formar el poliaspartato a 220°C [121].

También se han incorporado biomoléculas y grandes macromoléculas relacionadas con los monofosfatos nucleósidos AMP, CMP, GMP, ATP [122-125]. Los estudios más recientes en este sentido [124] muestran por microscopía confocal de laser de barrido que las nanopartículas neutralizadas pueden introducirse en las células eucariotas mediante fagocitosis o endocitosis. Se ha demostrado el excelente potencial de los HDL como reservorio y medio de transporte de genes y fármacos mediante hibridación con ADN, oligonucleótidos (As-myc), etc. Los monofosfatos nucleósidos como el monofosfato de adenosina AMP, entre otros, y el ácido desoxiribonucleico ADN son biomoléculas negativamente cargadas que pueden incorporarse al espacio interlaminar de los HDL sustituyendo, por ejemplo, a los aniones  $\text{NO}_3^-$  originales. En ensayos realizados "in vitro" se ha comprobado que estos nanohíbridos atraviesan la pared celular y liberan el ADN, al ser cambiado éste por los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  que se formen por presencia de  $\text{CO}_2$  en medio ácido. También se ha estudiado la intercalación de derivados del ácido fólico tales como el ácido folínico y el metotrexato (MTX), ambas molécula usadas en tratamientos cancerosos [126]. Se ha comprobado que la proliferación inicial de células cancerosas se ve muy grandemente suprimida con tratamiento del híbrido HDL-MTX que con el MTX sólo, demostrándose la eficiencia del HDL no sólo como transportador de la biomolécula sino también en su liberación controlada dentro de la célula, con un comportamiento totalmente distinto a los vectores no virales existentes [126].

A la vista de todo lo expuesto, de todo lo que se conoce y no da tiempo de exponer aquí, y de lo que se conocerá en el futuro acerca de las propiedades de las arcillas, no parece una locura pensar que las arcillas tuvieron que ver con el origen de la vida, como se ha argumentado en otras ocasiones.

No podía terminar sin dar las gracias a todas las personas que se han formado y han colaborado o siguen colaborando en nuestro grupo de investigación, en especial a Lucia Cox, Rafael Celis y M<sup>a</sup>Jesús Calderón y al grupo de la Prof. M<sup>a</sup>Angeles Ulibarri de la Universidad de Córdoba, cuyo esfuerzo, ideas y discusiones me han ayudado durante años y a estar hoy aquí.

Agradezco a todos los asistentes a este Acto la atención prestada. He dicho.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] WHITE J.L. & S.L. HEM (1983). Pharmaceutical aspects of Clay Organic Interactions. *Ind.Eng. Chem.Prod.Res.Dev.* 22: 665-671.
- [2] GALÁN E. (1987) *Proc.Ini.Clay Conf.* Denver 1985. (Schultzet al.eds). The Clay Mineral Soc. Bloomington.
- [3] GALÁN E., M.J. LISO & M. FORTEZA (1985). Minerales utilizados en la industria farmacéutica. *Bol.Soc.Esp. Mineralogía* 8: 369-378.
- [4] CORNEJO J. (1990). Las Arcillas en Formulaciones Farmacéuticas. En E. Galán & M. Ortega (eds.) *Conferencias de la IX y X Reuniones de la Sociedad Española de Arcillas*: 51-68.
- [5] CARRETERO M.I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Appl.Clay Sci.* 21: 155-163.
- [6] LOPEZ-GALINDO, A. & C. VISERAS (1994). Pharmaceuticals and cosmetic application of clays. En Wypych & Satyanarayana (eds) *Clay Surfaces: Fundamerntals and Applications*: 267-289. Elsevier. London.
- [7] MCGUINITY, J.W. & J.L. LANCH (1977). Sustained release applications of Montmorillonite interactions with Amphetamine Sulfate. *J.Pharm.Sci.* 66: 63-66.
- [8] PORUBCAN, L.S., C.SERNA, J.L.WHITE & S.L. HEM (1978). Mecahnisms of adsorption of Clyndamicine and Tetracycline by Montmorillonite. *J.Pharm.Sci.* 67: 1081-1087.
- [9] CORNEJO, J., M.C. HERMOSIN., J.L. WHITE., G.E. PECK & S.L. HEM (1980). Oxidative degradation of Hydrocortisone in the presence of Attapulgit. *J.Pharm.Sci.* 69: 945-948.
- [10] CORNEJO J, M.C. HERMOSIN, J.L. WHITE, J.R. BARNES & S.L. HEM (1983). Role of Ferric Iron in the oxidation of Hydrocortisone by Sepiolite and Attapulgit. *Clays and Clay Minerals* 31:109-112.
- [11] FORTEZA, M., E. GALÁN & J. CORNEJO (1989) Interaction of dexamethasone and montmorillonite: Adsorption-desorption. *Applied Clay Sci.* 4:437-448.
- [12] NASH, R.G. & A.R. LESLIE (1991). *Groundwater Residues Sampling Design*, American Chemical Society, Washington D.C.
- [13] CORNEJO, J., P. JAMET & F. LOBNIK (2000). Introduction. En J. Cornejo & P. Jamet (eds.) *Pesticide/soil interactions: Some current research methods*. INRA, Paris.
- [14] CORNEJO, J. & M.C. HERMOSÍN (1996). Interaction of humic substances and soil clays. En A. Piccolo (ed.) *Humic Substances in Terrestrial Ecosystem*: 595-624. Elsevier, Amsterdam.
- [15] CELIS, R., J. CORNEJO, M.C. HERMOSIN & W.C. KOSKINEN (1997). Sorption of Atrazine and Simazine by Model Soil Colloidal Components: Sorption on Single model sorbents. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 436-443.
- [16] CELIS, R., J. CORNEJO, M.C. HERMOSIN & W.C. KOSKINEN (1998).Sorption of Atrazine and Simazine by Model Associations of Soil Colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 165-171.
- [17] B. GEVAO, K.T. SEMPLE & K.C. JONES (2000). Bound Pesticides residues in soils: a review. *Environ. Pollution* 108: 3-14.
- [18] CRUZ, M., J.L. WHITE & J.D. RUSSELL (1968). Montmorillonite-s-triazines interactions. *Israel J. Chem.* 6: 315-325.
- [19] J.B. WEBER (1970). Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. *Res. Rev.* 32: 93-180.
- [20] BAILEY, G.W. & J.L. WHITE (1970). Factors influencing the adsorption,desorption and movement of pesticides in soils. *Res. Rev.* 32: 92. 29.
- [21] MORTLAND, M.M. (1970). Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agronomy.* 22: 75-117.
- [22] WHITE, J.L. (1970). Bound and Conjugated Pesticide Residues: Clay-particle interactions, Kaufman et al. (eds.), ACS Symposium Series. Washington.

- [23] MCARTHY, J.F. & J.M. ZACHARA (1989). Subsurface transport of contaminants: Mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23: 496-502.
- [24] BECK, A.J., A.E.J. JOHNSTON & K.C. JONES (1993). Movement of nonionic organic-chemicals in agricultural soils. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 23: 219-248.
- [25] CORNEJO, J. & P. JAMET (2000). *Pesticides/soil interactions: Some current research methods*, INRA, Paris.
- [26] HERMOSÍN, M.C., J. CORNEJO, J.L. WHITE & F.D. HESS (1982). Bioavailability of triazines adsorbed on montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* 30: 728-733.
- [27] HERMOSÍN, M.C., P. MARTÍN. & J. CORNEJO (1993). Adsorption mechanisms of Monobutyltin in Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 27: 2606-2611.
- [28] COX, L., M.C. HERMOSÍN, W.C. KOSKINEN & J. CORNEJO (2001). Interaction of imidacloprid with organic and inorganic exchanged smectites. *Clay Miner.* 36: 267-274.
- [29] KARICKHOFF, S.W., D.S. BROWN & T.A. SCOTT (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13: 241-248.
- [30] CHIOU, C.T. (1989). *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. B.L. Sawney et al. (Eds.), SSSA Special Publication 22, ASA and SSSA, Madison.
- [31] MINGELGRIN, U. & Z. GERST (1983). Reevaluation of partitioning as a mechanism of non-ionic chemical adsorption in soils. *J. Environ. Qual.* 12: 1-11.
- [32] BRINKMAN, U.A.T. (1995). On-line monitoring of aquatic samples. *Environ. Sci. Technol.* 29: 79-84.
- [33] REDDY, K.S. & R.P. GAMBRELL (1987). Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments. *Agric. Ecosyst. Environ.* 18: 231-241.
- [34] CALVET, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.* 88: 145-177.
- [35] ROY, W.R. & I.G. KRAPAC (1994). Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *J. Environ. Qual.* 23: 549-556.
- [36] LAIRD, D.A., P.Y. YEN, W.C. KOSKINEN, T.R. STEINHEIMER and R.H. DOWDY (1994). Sorption of atrazine on soil clays components. *Environ. Sci. Technol.* 26: 1054-1061.
- [37] ROLDÁN, I., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1993). Tricyclazol retention by soils. *Sci. Total Environ.* 132: 217-228.
- [38] COX, L., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1995). Adsorption and desorption of the herbicide thiazafluron as a function of soil properties. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 58: 305-314.
- [39] L. COX, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1996). Sorption of Metamitron on Soils with Low Organic Matter Content. *Chemosphere* 32: 1381-1400.
- [40] FERNANDES, M.C., L. COX, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2003). Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pest Manag. Sci.* 59: 545- 552.
- [41] YELVERTON, F.H., J.B. WEBER, G. PEEDIN & W.D. SMITH (1990), Pub. AG-442 *Agricultural Extension Service North Carolina State University*, Raleigh, NC.
- [42] WAGNER, J., H. CHEN, B.J. BROWNAWELL & J.C. WESTALL (1994). Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 28: 231-237.
- [43] PARK, D.J., W.R. JACKSON, I.R. MCKINNON & M. MARZBALL (1999). *Controlled-Release Delivery Systems for Pesticides*. H.B. Scher (eds.), Marcel Dekker Inc, New York.
- [44] LAGALY, G. (2001). Pesticide-clay interactions and formulations. *Appl. Clay Sci.* 18: 205-209.
- [45] MARGULIES, L., T. STERN & B. RUBIN (1994). Slow-release of s-ethyl depropyl carbamothioate from clay surfaces. *J. Agric. Food Chem.* 46:1223-1227.

- [46] GONZÁLEZ-PRADAS, E., M. FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, F. MARTÍNEZ-LÓPEZ & F. FLORES-CÉSPEDES (1999). Use of bentonite and humic acid as modifying agents in alginate-based controlled release formulations of imidacloprid. *Pestic. Sci.* 55: 546-552.
- [47] M.C. HERMOSÍN, J.P. AGUER, J. CORNEJO & M.J. CALDERÓN (2000). The 11th International Clay Conference "Clays for our future". Book of Abstracts, Ottawa, 1997.
- [48] EL-NAHHAL, Y., S. NIR, T. POLUBESOVA, L. MARGULIES & B. RUBIN (1998). Leaching phytotoxicity and weed control of new formulations of alachlor. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3305-3313.
- [49] CELIS, R., W.C. KOSKINEN, M.C. HERMOSÍN, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (2000). Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 36-43.
- [50] COX, L., R. CELIS, M.C. HERMOSÍN and J. CORNEJO (2000). Use of natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. Food Chem.* 48: 93-99.
- [51] NENNEMANN, A., Y. MISHAEL, S. NIR, B. RUBIN, T. POLUBESOVA, F. BERGAYA, H. VAN DAMME & G. LAGALY (2001). Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. *Appl. Clay Sci.* 18: 265-3313.
- [52] HERMOSÍN, M.C. & J. CORNEJO (1989). Assessing soil factors related to pesticide adsorption by soils. *Toxicol. Environ. Chem.* 25: 45-55.
- [53] COX, L., M.C. HERMOSIN & J. CORNEJO (1993). Adsorption of methomyl by soils of Southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27: 837-849.
- [54] COX, L., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1995). Adsorption mechanisms of thiazafurion in mineral soil clay components. *Europ. J. Soil Sci.* 46: 431-438.
- [55] BARRIUSO, E., P. BENOIT & V. BERGHEAUD (1994). *Environmental Behavior of Pesticides and Regulatory Aspects: Role of soil fractionation in retention and stabilisation of pesticides in soils*, A. Copin et al.(eds), COST 66 ACTION, European Study Service, Belgium.
- [56] SANCHEZ-MARTIN, M.J., L.R. LORENZO, T. CRISANTO, M. ARIENZO, & M. SANCHEZ-CAMAZANO (1995). Influence of soil properties in the adsorption and mobility of metamitron. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26: 3243-3259.
- [57] HERMOSÍN, M.C., J. CORNEJO & L. COX (2000). Calculation and validation of K<sub>clay</sub> as predictor for polar or ionic pesticides. En J. CORNEJO & P. JAMET (eds.), *Pesticide/soil interactions: Some current research methods*. INRA, Paris.
- [58] HERMOSÍN, M.C. & J.L. PÉREZ-RODRIGUEZ (1981). Interaction of chlordimeform with clay minerals. *Clays & Clay Miner.* 29: 143-152.
- [59] G. LAGALY (1986). Development of ionic polymers, vol. 2: Smectitic clays as ionic macromolecules. A.D. Wilsom & H.J. Prosser (eds.), Elsevier, London.
- [60] SEZER, G.A., A. G. TÜRKMENOLU & E. H. GÖKTÜRK (2003). Mineralogical and sorption characteristics of Ankara clay as a landfill liner. *Appl. Geochem.* 18: 711-717.
- [61] FONTAINE, D.D., R.G. LEHMANN & R.J. MILLER (1991). Soil adsorption of neutral and anionic forms of a sulfonamide herbicide flumatsulam. *J. Environ. Qual.* 20: 759-762.
- [62] WAUCHOPE, R.D., T.M. BUTTLER, P.W.M. HORNSBY, A. BECKERS, A. & J.P. BURT (1992). The SCS ARS CES pesticides properties database for environmental decision making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123:1-155.
- [63] JAYNES, W.F. & G.F. VANCE (1996). BTEX sorption by organo-clays. Cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:1742-1749.
- [64] HUNDAL, L.S., M.L. THOMPSON, D.A. LAIRD & A.M. CARMO (2001). Sorption of phenantrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.* 35: 3456-3461.
- [65] LAIRD, D.A. (1996). Interaction between atrazine and smectites surfaces. *ACS Symp. Ser.* 630: 86-100.

- [66] VAN OSS, C.J. & R.F. GIESE (1995). The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals. *Clays & Clay Miner.* 43: 474-477.
- [67] HADERLEIN, S.B., S.B. & R.P. SCHWARZENBACH (1993). Adsorption of substituted nitrobenzenes nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 27: 316-326.
- [68] HADERLEIN, S.B., K.W. WEISSMAHR & R.P. SCHWARZENBACH (1996). Specific adsorption of nitroaromatics: Explosives and pesticides to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30: 612-622.
- [69] SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J. & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (1987). Adsorption of chloridazone by montmorillonite. *Chemosphere* 16: 937-944.
- [70] COX, L., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1994). Interaction of Methomyl with montmorillonite. *Clay Minerals* 29: 767-774.
- [71] FUSI, P., M. FRANCI & G.G. RISTORI (1989). Interactions of isoxaben with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 4: 235-245.
- [72] BOSETTO, M., P. ALFAIOLI & P. FUSI (1993). Interaction of alachlor with homoionic montmorillonite. *Soil Sci.* 155:105-113.
- [73] COX, L., W.C. KOSKINEN, R. CELIS, P.Y. YEN, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (1998). Sorption of Imidacloprid on soil clay mineral and organic component. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 911-915.
- [74] HERMOSÍN, M.C. & J. CORNEJO (1993). Binding mechanism of 2,4-dichloro phenoxy acetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* 22: 325-331.
- [75] HERMOSÍN, M.C. & J. CORNEJO (1992). Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere* 24:1493-1504
- [76] BOYD, S.A., S. SHAOBAI, J.F. LEE & M.M. MORTLAND (1988). Pentachlorophenol sorption by organoclays. *Clays Clay Miner.* 36: 125-130.
- [77] LEMKE, S.L., P.G. GRANT & T.D. PHILLIPS (1998). Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3789-3796.
- [78] AGUER, J.P., M.C. HERMOSÍN, M.J. CALDERÓN & J. CORNEJO (2000). Fenuron sorption on the homoionic natural and modified smectites. *J. Environ. Sci. Health B* 35: 279-296.
- [79] COX, L., W.C. KOSKINEN, M.C. HERMOSÍN, J. CORNEJO & E.L. ARTHUR (2002). Sorption of two new sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides and their metabolites or organic and inorganic exchanged smectites. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 82: 553-560.
- [80] CARRIZOSA, M.J., M.J. CALDERÓN, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2000). Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazon. *Sci. Total Environ.* 247: 285-293.
- [81] CARRIZOSA, M.J., W.C. KOSKINEN, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2001). Dicamba adsorption-desorption on organoclays. *Appl. Clay Sci.* 18: 223-231.
- [82] ZHAO, H., W.F. JAYNES & G.F. VANCE (1996). Sorption of the ionizable organic compound dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) by organoclays. *Chemosphere* 33: 2089-2100.
- [83] CELIS, R., W.C. KOSKINEN, A.M. CECCHI, G.A. BRESNAHAN, M.J. CARRIZOSA, M.A. ULIBARRI, I. PAVLOVIC & M.C. HERMOSÍN (1999). Sorption of ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *J. Environ. Sci. Health B* 34: 929.
- [84] CELIS, R., M.C. HERMOSÍN, L. CORNEJO, M.J. CARRIZOSA & J. CORNEJO (2002). Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 82: 503-517.
- [85] JAYNES, W.F. & S.A. BOYD (1991). Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbons adsorption from water. *Clays & Clay Miner.* 39: 428-436.
- [86] LEE, J.F., J.R. CRUM & S.A. BOYD (1989). Enhanced retention of organic contaminants by soil exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.* 23: 1365-1372.
- [87] LEE, J.F., M.M. MORTLAND, C.T. CHIOU, D.E. KILE & S.A. BOYD (1990). Adsorption of benzene, toluene and xylene by 2-tetramethylammonium smectites having different charge densities. *Clays & Clay Miner.* 38: 113-120.

- [88] BRIXIE, J.M. & S.A. BOYD (1994). Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce the leachable pentachlorophenol. *J. Environ. Qual.* 23: 1283-1290.
- [89] NIR, S., T. UNDABEYITIA, D. YARON-MARCOVICH, Y. EL-NAHHAL, T. POLUBESOVA, C. SERBAN, G. RYTWO, G. LAGALY & B. RUBIN (2000). Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cations: interaction between phenyl rings. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1269-1274.
- [90] CELIS, R. M.C. HERMOSÍN, M.J. CARRIZOSA & J. CORNEJO (2002). Inorganic and organic clays as carriers for slow release of the herbicide hexazinone. *J. Agric. Food Chem.* 50: 2324-2330.
- [91] MERCIER, L. & C. DETELLIER (1995). Preparation, characterization and application as heavy metals sorbents of covalents grafted thio functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1318-1323.
- [92] CELIS, R., M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2000). Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4593- 4599.
- [93] HERMOSIN, M.C. & J. CORNEJO (1993). Binding mechanism of 2,4-dichloro phenoxy acetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* 22: 325-331.
- [94] CRUZ-GUZMÁN, M., R. CELIS, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2004). Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonite Modified with Natural Organic Cations. *Environ. Sci. Technol.* 38,180-186.
- [95] GERSTL, Z., A. NASSER & U. MINGELGRIN (1998). Controlled release of pesticides into soils from clay-polymer formulations. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3797-3802.
- [96] GERSTL, Z., A. NASSER & U. MINGELGRIN (1998). Controlled release of pesticides into water from clay-polymer formulations. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3803-3809.
- [97] FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., E. GONZÁLEZ-PRADAS, M. VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, F. FLORES-CÉSPEDES & M.D. UREÑA-AMATE (2000). Bentonite and humic acid as modifying agents in controlled release formulations of diuron and atrazine. *J. Environ. Qual.* 29:304-310.
- [98] JOHNSON, R.M. & A.B. PEPPERMAN (1998). Release of atrazine and alachlor from clay-oxamide controlled release formulations. *Pestic. Sci.* 53: 233-240.
- [99] GISH, T.J., M.J. SCHOPPET, C.S. HELLING, A. SCHIRMOHAMMADI, M.M. SCHNECHER & R.E. WING (1991). Transport comparison technical grade and starch-encapsulated atrazine. *Trans. ASAE* 34:1738-1744.
- [100] FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., E. GONZÁLEZ-PRADAS, M.D. UREÑA-AMATE, R.M. WILINS & I. LINDRUP (1998). Controlled release of imidacloprid from a lignite matrix: water release kinetics and soil mobility study. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3828-3834.
- [101] SCHER, H.B. (1999) *Controlled-Release Delivery Systems for Pesticides*, Marcel Dekker Inc., New York.
- [102] CARR, M.E., R.E. WING & W.M. DOANE (1994). Clay as a carrier in starch emulsified herbicides prepared by extrusion processing. *STARCH/STAERKE* 46: 9-13.
- [103] EL-NAHHAL, Y., S. NIR, C. SERBAN, O. RABINOVITCH & B. RUBIN (2000). Montmorillonite-phenyltrimethylammonium yields environmentally improved formulations of hydrophobic herbicides. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4791-4801.
- [104] HERMOSÍN, M.C., M.J. CALDERÓN, J.P. AGUER & J. CORNEJO (2001). Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest. Manag. Sci.* 57: 803-809.
- [105] CELIS, R., G. FACENDA, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO (2005). Assessing factors influencing the release of hexazinone from clay- based formulations. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 85: 1153-1164.
- [106] CAVANI, F., F. TRIFIRO & A. VACCARI (1991). Hydrotalcite-type anionic clays. Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 11:173-301.
- [107] MIYATA, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays & Clay Minerals* 3: 305-311.

- [108] WHITE, J.L. & S.L. HEM (1975). Effect of carbonate in aluminum hydroxide gel established by Raman and IR analysis. *J. Pharm. Sci.* 64: 468-469.
- [109] KHAN, A.I., K. LEI, A.J. NORQUIST & D.O'HARE (2001). Intercalation and controlled release of pharmaceuticals active compounds from layered double hydroxide. *Chem. Commun.* 2342-2343.
- [110] ULIBARRI MA & M.C. HERMOSIN (2001). Layered Double Hydroxides in Water Decontamination, In V. Rives (ed.) *Layerd Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers, NY, 251-284.
- [111] HERMOSIN M.C., I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (1993). Trichlorophenol Adsorption Layered Double Hydroxides: A potential Sobent. *J. Environ. Sci. Health A.* 28: 1875-1888.
- [112] HERMOSIN MC, I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (1995). Removal of trinitrophenol from water by a layered double hydroxide. *Fresenius Environ. Bull.* 4: 41-46.
- [113] HERMOSIN M.C., I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (1995). Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of TCP and TNP from water. *Applied Clay Sci.* 10: 131-145.
- [114] CORNEJO J., R. CELIS, I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI & M.C. HERMOSIN (2000). Heating and Textural changes in Phenols intercalated Hydrotalcite. *Clay Minerals* 35: 771-779.
- [115] BARRIGA, C., M. GAITÁN, I. PAVLOVIC, M.A. ULIBARRI, M.C. HERMOSIN & J. CORNEJO (2002). Hydrotalcites as sorbent for 2,4,6-trinitrophenol: influence of the layer composition and interlayer ion. *J. Mat. Chem.* 12: 1027-1034.
- [116] INACIO, J., C. TAVIOT-GUÉHO, C. FORAZO & J.P. BESSE (2001). Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Applied Clay Sci.* 18: 255-264.
- [117] VILLA, M.V., M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (1999). Hydrotalcites and organohydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water. *J. Environ. Sci. Health B.* 34: 509-525.
- [118] CELIS, R., W.C. KOSKINEN, M.C. HERMOSIN, M.A. ULIBARRI & J. CORNEJO (2000). Triadimeform interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 36-43.
- [119] SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J., M.V. VILLA & M. SÁNCHEZ-CAMAZANO (1999). Glyphosate-hydrotalcite interactions as influenced by pH. *Clays & Clay Minerals*, 47: 777-783.
- [120] REN, LHE., D.G. EVANS, X. DUAN & R. MA (2001). Some factors affecting the immobilization of penicillin G acylase on calcined layered double hydroxides. *J. Mole. Catalysis B: Enzymatic*, 16: 65-71.
- [121] WHILTON, N.T., P.J. VICKERS & S. MANN (1997). Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides. *J. Mater. Sci.* 7: 1623-1629.
- [122] CHOY, J.H., S.Y. KWAKPARK, J.S. & Y.J. JEONG (2001). Cellular uptake behavior of [gamma-P-32] labelled ATP-LDH nanohybrids. *J. Mater. Chem.*, 11: 1671-1674.
- [123] CHOY, J.H., KWAK, S.Y., PARK, J.S., JEONG, Y.J. & PORTIER, J. (1999). Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxides. *J. Am. Chem. Soc.* 121: 1399-1400.
- [124] CHOY, J.H., S.Y. KWAK, Y.J. JEONG & J.S. PARK (2000). Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39: 4042-4045.
- [125] CHOY, J.H., J.S. PARK, S.Y. KWAK, Y.J. JEONG & Y.S. HAN (2000). Inorganic layered double hydroxides as gene reservoir. *Mol. Crystals and liquid Crystals*, 341: 1229-1233.
- [126] CHOY, J.H., J.S. JUNG, J.M. OH, M. PARK, Y.J. JEONG, Y.K. KANG, & O.J. HAN (2004). Layered double hydroxides as an efficient drug reservoir for folate derivatives. *Biomaterials* 25: 3059-3064.

## **DISCURSO PRONUNCIADO POR EL ILMO. SR. D. EMILIO GALÁN HUERTOS**

*Académico Numerario,  
en contestación al leído por el  
Ilmo Sr. D. Juan Cornejo Suero,  
en el Acto de su recepción como Académico  
Numerario celebrado el día 26 de marzo de 2007.*

Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades que presiden este Acto.  
Académicos de la Real Academia Sevillana de Ciencias.  
Señoras y Señores.

En la Junta General Extraordinaria de la Real Academia Sevillana de Ciencias celebrada el 26 de Enero de 1993, se aprobó la creación de dos nuevas secciones con los nombres de “Ciencias de la Tierra” y “Tecnología”. El 15 de Junio de ese mismo año se procedió a la votación de los primero tres nuevos Académicos para la sección de Ciencias de la Tierra, que habían sido propuestos, de acuerdo con los Estatutos vigentes, el 25 de Mayo. Realizada la votación, los profesores Galán Huertos, Paneque Guerrero y Ruiz Berraquero fueron elegidos Académicos de Número para formar el núcleo inicial de la nueva Sección. Hasta finales del año 1995 no toman posesión los dos primeros Académicos, los profesores Paneque y el que les habla. Mucho más tarde, por motivos justificados, en 1999 toma posesión el Prof. Ruiz Berraquero.

Hoy, más de diez años después de la primera incorporación, toma posesión un nuevo Académico para la Sección de Ciencias de la Tierra. Es para mí un honor el haber sido designado por la Academia para contestar en nombre de la Corporación al Discurso de ingreso del nuevo Numerario. A este honor se añaden tres motivos de satisfacción. El primero que la Sección de Ciencias de la Tierra incorpora por fin a un nuevo miembro. El segundo, que se trate del Prof. Juan Cornejo Suero, un investigador de reconocido prestigio internacional, con el que me une una antigua amistad, y con el que he colaborado y trabajo actualmente en temas de investigación relacionados con el Medio Ambiente. Y el tercero por el tema que ha elegido, que tiene como eje central las arcillas y sus aplicaciones como adsorbentes.

La entrada en la Academia del Prof. Cornejo aumenta la nómina de la Sección de Ciencias de la Tierra, y éste debe ser el comienzo de un crecimiento esperado y necesario para que esta Sección pueda cumplir los objetivos para los que fue creada, llenando espacios propios de las diversas materias que se agrupan bajo



esa denominación y generando un cuerpo de conocimientos que la Real Academia Sevillana de Ciencias necesita.

Parece habitual que en los Discursos de contestación leídos por los Ilustres Académicos de ésta y otras Academias se glose especialmente el currículum del nuevo académico. Permítanme que en esta ocasión no sea exactamente así, porque entiendo que el currículum científico del Prof. Cornejo Suero ya es de sobra conocido en el seno de nuestra Academia y fue valorado positivamente por su calidad científica y trayectoria investigadora. Prefiero entonces abundar más en su dimensión humana y científica, y en la línea de investigación que ambos compartimos desde hace años.

Como decía antes, el Prof. Cornejo ha elegido un tema para su Discurso, que trata sobre las arcillas. Ningún tema podría serme más próximo y querido. Con arcillas empecé a trabajar hace ahora casi cuarenta años, y con arcillas continuo trabajando.

No conozco ningún material tan versátil como las arcillas. Su definición no es fácil. Se trata de una roca compuesta esencialmente por minerales con tamaño de partícula muy fino (del orden de la micra), que es normalmente plástica cuando se mezcla con una cierta cantidad de agua y endurece con el secado y el calor. Aunque los minerales mayoritarios en las arcillas son filosilicatos, pueden contener otros minerales que imparten también esas mismas propiedades, como los oxi-hidróxidos de hierro. A este conjunto de minerales se les denomina Minerales de la Arcilla (Guggenheim et al. 2006). Los “minerales asociados” son otros minerales diferentes de los anteriores que no presentan estas propiedades, como la calcita, el cuarzo, o los feldespatos. También están las “fases asociadas”, fases no cristalinas independientemente de que impartan o no plasticidad, y la materia orgánica.

El pequeño tamaño de partícula de los minerales de la arcilla, del orden de los nanómetros, confiere a las arcillas una alta superficie específica de la que deriva sus propiedades de adsorción y catálisis. Además le proporciona unas propiedades plásticas singulares, que facilitan el moldeo y su aptitud cerámica. Por otra parte, sus características impermeabilizantes las hacen útiles para el revestimiento de pozos y para el sellado de depósitos y el enterramiento de residuos de todo tipo (incluido los radiactivos), como bien documentó en esta Academia el Prof. Trillo en su Discurso de recepción como Académico Numerario en 1994.

Gran parte de la vida se desarrolla sobre materiales arcillosos y, como el Dr. Cornejo ha dicho, probablemente jugó un importante papel en la formación de la materia primigenia. Bernal (1949) fue quien primero sugirió la participación de las arcillas en el origen de la vida, debido a que estos materiales reunían una serie de propiedades, tales como su gran capacidad de adsorción, la habilidad para captar compuestos orgánicos y para polimerizar estructuras, y por absorber la radiación solar y la ultravioleta. Cairn-Smith (1982) razonablemente escribió en su ya clásico libro “Genetic Takeover”, que no hay ninguna razón para suponer que necesariamente los orígenes de la vida tuvieran que partir de moléculas orgánicas. Este autor propone que los primeros sistemas vivientes y su evolución química podía haber estado basada en una química diferente a la que conocemos, y propone como candidatos

Las arcillas especiales son aquellas constituidas esencialmente por un mineral de la arcilla: caolines, por minerales del caolín, bentonitas, por esmectitas, sepiolita y palygorskita. Su producción no llega al 10% del total, pero su valor supone el 70%. Son las arcillas empleadas en la industria del papel, para la fabricación de porcelana, de refractarios aluminicos, de lodos de sondeos, de filtros para la decoloración y purificación de vinos, cervezas y zumos, y el tratamiento de aguas residuales, para la pelletización de menas de hierro, moldes de fundición, cosméticos y fármacos, emulgentes, estabilizantes, detergentes, cargas en plásticos y caucho, pigmentos en pinturas, alimentación animal, soportes de catalizadores y de plaguicidas, camas de gatos, absorbentes industriales, aislamiento de vertidos, estabilidad de suelos, pantallas aislantes en ingeniería civil, etc.

A todos estos usos ya clásicos se unen las nuevas tecnologías desarrolladas a partir de la posibilidad de usar arcillas como verdaderos nanomateriales naturales y económicos. Recientemente (2006) ha aparecido un libro, "Handbook of Clay Science", cuyos editores científicos han sido Faïza Bergaya, Benny Theng y Gerhard Lagaly, y en el que hemos participado más de sesenta investigadores en arcillas de todo del mundo, que reúne en sus más de 1.200 páginas todos los usos industriales de las arcillas, desde los clásicos a los más novedosos, aportando una nueva visión de la importancia presente y futura de estos nanomateriales.

Pero nuevos retos esperan a la investigación de arcillas. Los hallazgos en Marte de minerales de la arcilla (Bish et al., 2006; Bibring y Poulet, 2006)) demuestran la existencia de agua líquida sobre Marte en algún momento y el cómo se formaron estos minerales es uno de los nuevos temas para investigar. Por otra parte, la fijación de carbono por suelos, y el secuestro de CO<sub>2</sub> por arcillas y el sellado de reservorios, es otro de los temas emergentes y con gran futuro en los próximos años. Las arcillas además pueden ser nanomateriales útiles para poder preparar materiales con capacidad de autoreplicado, un campo de posibilidades impredecibles, cuyos resultados enlazan con lo anteriormente comentado sobre el papel de las arcillas en el origen de la vida.

\* \* \*

El discurso que acabamos de oír pronunciar al Prof. Cornejo se centra en la utilización de arcillas para la formulación de fármacos, como soporte de plaguicidas, y en la preparación de nanocomposites. Estos tres centros de interés del discurso no son casuales, sino que responden a su evolución en la investigación que ha desarrollado a lo largo de más de treinta años.

El nuevo Académico, natural de Almendralejo (Badajoz), reside desde los catorce años en Sevilla, a donde se trasladó su familia buscando particularmente un ambiente universitario para sus hijos. Su vocación por la Química le viene desde las clases particulares de Química que recibió del farmacéutico de su pueblo, cuando durante un verano le preparó para el nuevo curso de Bachillerato en el que debería cursar esa asignatura por primera vez. El atractivo que siente por esta materia le hace matricularse años más tarde en la Facultad de Ciencias de Sevilla. Al mismo tiempo Juan descubre Sevilla y como a tantos otros que un día llegamos a estas tierras, Sevilla

lo seduce, lo secuestra sin darse apenas cuenta, con sus costumbres, su cultura, su olor, su paisaje y la forma de vida, y ya nunca pensará en dejarla, convirtiéndose en un autentico sevillano, participando y comprometiéndose en muchas de las facetas sociales y culturales de Sevilla y de Alcalá de Guadaíra, donde ha residido muchos años.

Cuando Juan Cornejo termina la Licenciatura en Química entra en el Dpto. de Química Inorgánica, atraído por la fuerte personalidad del Prof. D. Francisco González García. Las dotes pedagógicas del Prof. González García que de forma clara y precisa explica la Química Inorgánica, haciendo que resulte fácil de comprender hasta los temas más complicados, le convencen de que su futuro puede estar en el grupo del Prof. González García.

En ese Dpto. ya están trabajando algunos amigos y compañeros que le animan además a solicitar la realización de la Tesina y posteriormente a pedir una plaza de Ayudante de Clases Prácticas, que sería de Química General, primero, y de Química Inorgánica, un año después. Entre las alumnas a las que imparte docencia práctica está María del Carmen Hermosín, y este encuentro marcará de nuevo su vida, tanto en lo afectivo y familiar, como también en lo científico, porque ambos formarán el núcleo del grupo de investigación que actualmente dirige.

La Tesina la prepara bajo la dirección del entonces Profesor Adjunto, José M. Trillo de Leyva, sobre la actividad catalítica de óxidos metálicos, investigación que continua en su Tesis Doctoral, con el tema "Actividad catalítica de óxidos de la primera serie de transición en la descomposición del ácido acético", trabajo que dirigen los Drs. Trillo y Criado. Es el año 1973 cuando defiende su Tesis Doctoral, que obtiene la Calificación de Sobresaliente "cum laude" por unanimidad, y ya un año antes había logrado una plaza de Colaborador Científico del CSIC.

La plaza de Colaborador Científico marca un nuevo camino en la vida investigadora del Prof. Cornejo que será definitivo, ya que su entrada en el Consejo con dedicación exclusiva le obliga a abandonar la docencia universitaria. Sin embargo su vocación docente la ha mantenido siempre con la participación en distintos cursos de postgrado. De hecho, en la actualidad, es Profesor del Programa "Medio Ambiente y Tecnología de la Producción" que está a cargo del Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Universidad Hispalense.

Cuando se incorpora como Colaborador al Instituto de Edafología y Biología Vegetal de El Cuarto en Sevilla, empieza a trabajar con arcillas y óxidos naturales, componentes propios del suelo, y para profundizar en estos temas realiza una estancia en el Instituto de Química Inorgánica de la Universidad de Munich, con una Beca Postdoctoral de la Deutsche Forschungsgemeinschaft de la República Federal Alemana. En Munich trabaja durante el curso 1973-74 con Prof. M.H.P. Böehm sobre la adsorción de fosfatos en óxidos, investigación que luego continuará en Sevilla con óxidos de titanio y hierro como adsorbentes para distintos compuestos orgánicos.

En 1978 se marcha a la Universidad de Purdue en W. Lafayette, Indiana, acompañado por Mary Carmen con quien se había casado el año anterior. Juan va con una beca Fulbright y como profesor visitante, y en Indiana ambos trabajan con el

Prof. Joe L. White, uno de los pioneros de la mineralogía de arcillas, recientemente fallecido, y con el Dr. Hem, farmacólogo, con los que se inicia en la investigación de arcillas con moléculas orgánicas de interés biológico. Sus investigaciones ponen de manifiesto el papel de la arcilla en las formulaciones farmacéuticas, que actúa sobre el principio activo y no es un mero componente inerte en el preparado. Hasta tal punto puede interaccionar con el principio activo que lo puede degradar haciéndolo inocuo o incluso nocivo. El tema es de gran interés y novedoso. En las investigaciones que realizan comprueban también que en otros casos las interacciones arcilla-fármaco pueden conducir a formulaciones de liberación lenta o retardada del principio activo. El Dr. Cornejo en su Discurso ha ilustrado con detalle estos procesos y su interés actual, con investigaciones que realizó básicamente en los años 80.

Paralelamente, ya en esa década, comienza a trabajar en Química Agrícola y en particular en problemas ambientales derivados de la utilización de los plaguicidas en los suelos. Sus investigaciones más importantes y reconocidas a nivel internacional tratan de la adsorción-desorción de plaguicidas por minerales de la arcilla e hidrotalcita, así como su comportamiento en suelos. El control de plaguicidas y el suministro controlado de los plaguicidas soportados en arcillas, es una de las principales aportaciones del Prof. Cornejo a este tema. Con las experiencias obtenidas se prueba que se puede suministrar al suelo sólo las cantidades necesarias de plaguicidas y de forma ralentizada.

Finalmente en el brillante discurso del Dr. Cornejo se aborda la formulación de nanomateriales con minerales de la arcilla e hidrotalcitas, aprovechando su tamaño nanométrico y su estructura laminar, lo que permite la obtención de nanocomposites sintetizados como híbridos intercalados o exfoliados. Este es uno de los nuevos campos de investigación de las arcillas (nanomateriales naturales) y de sus futuras aplicaciones.

La vida científica del Prof. Cornejo es la de un investigador nato, que ha pasado administrativamente por todos los puestos que el escalafón tiene actualmente en el CSIC, hasta llegar a Profesor de Investigación a la edad de 45 años. Podría citar que tiene numerosos trabajos de investigación publicados en las mejores revistas de su especialidad, participaciones en congresos, conferencias, etc. o sea todo lo que es, era, habitual en la carrera de un investigador. Pero no voy a hacer un currículo en cifras, porque para mí no hay nada más anticientífico y reduccionista que describir la importancia de una persona por números y fechas. Por el contrario quiero resaltar del Dr. Cornejo sus méritos de forma cualitativa. Diré en primer lugar que es una persona dotada para la investigación. Plantea un trabajo con racionalidad y metodología, dejando siempre espacio para los resultados sorprendentes, que son en todo caso los que pueden abrir nuevos horizontes a la Ciencia y sabe discutir con espíritu crítico sus propios datos. Se está formando continuamente. Sabe trabajar en equipo y enseña y aprende de sus discípulos. Hace Ciencia básica y aplicada, y es un buen divulgador científico.

Y todo ello lo hace creando un clima de confianza y de respeto con los compañeros, y ofreciéndoles si es el caso su amistad y ayuda. Porque Juan Cornejo es una persona

afable, atractiva, dialogante, culta, demócrata. En Juan Cornejo hay además de un científico un humanista. Es una persona que se adapta fácilmente a un ambiente determinado sin perder su identidad. Muy al contrario puede llegar a llenarlo con su personalidad y espontaneidad. Su afición por las Bellas Artes le hacen conocedor de la pintura clásica y la vanguardista, de la ópera o la música sinfónica y el canto jondo, del teatro y la literatura actual, etc.

Conocí a Juan Cornejo personalmente en 1982 en Torremolinos durante un Congreso Iberoamericano de Arcillas y desde el primer momento empatizamos. Yo estaba a punto de trasladarme a Sevilla, y desde entonces me ofreció su amistad y ayuda para que la llegada a Sevilla pudiera resultar más fácil. Desde aquel momento en que también conocí a Mary Carmen, entonces embarazada de su segundo hijo, fomentamos unas relaciones que trascendían lo meramente profesional.

Entre los años 84 y 87 codirigimos la Tesis Doctoral de Matilde Forteza sobre la interacción de dexametasona con montmorillonita, palygorskita y sepiolita. Su aporte y experiencia fueron fundamentales. En las discusiones que teníamos probablemente era yo el que más aprendía. En 1984 cuando preparé mi candidatura para Presidente de la Sociedad Española de Arcillas, le pedí que me acompañara como Tesorero. Juntos, y con José Luís Pérez Rodríguez como Secretario, fuimos la base del Comité Organizador de la EUROCLAY'87. El congreso Europeo de Arcillas reunió en Sevilla a más de quinientas personas y fue un gran éxito, aún recordado por muchos de los asistentes. El tiempo que pasamos juntos trabajando en jornadas interminables, nos hizo conocernos mejor, y descubrí la gran calidad humana de Juan Cornejo. Posteriormente hemos seguido nuestras relaciones, participando además en varios proyectos sobre temas de contaminación, y siempre me he sentido cómodo trabajando o en cualquier reunión, por el clima positivo y sereno que crea.

Yo creo por otra parte que los investigadores del tipo de Juan Cornejo se están acabando. Las generaciones posteriores están más funcionarizadas, con lo que de peyorativo tiene esta expresión al aplicarla a un investigador. Hoy los jóvenes investigadores sólo están pendientes del número de publicaciones que son capaces de producir por año en Revistas de alto impacto, intercolaborando en los trabajos más dispares con otros investigadores para multiplicar el número, sin apenas importarles demasiado cuál es su participación, y sin enterarse a veces de los objetivos y aportes del trabajo. Saben que éste es criterio básico para lograr una plaza o un ascenso en su carrera, y abandonan cualquier otro tipo de actividad. Es difícil encontrar a una persona en formación que quiera colaborar en otras tareas que no sean en aquellas que les proporcionen un trabajo que esté publicado en una Revista recogida en el SCI. Nadie quiere ya organizar congresos, dar conferencias divulgativas, publicar en Revistas nacionales, montar una nueva técnica, dar una clase extra, corregir exámenes, revisar un trabajo, formar parte de comisiones, etc. Todo ello se considera una pérdida de tiempo que le distrae de esa carrera dislocada por publicar. Quizás a todo esto hemos contribuido los que hemos tenido responsabilidades en la política científica y formamos parte de tribunales, aunque yo siempre he discrepado de este criterio como base para medir la capacidad de un investigador.

El Prof. Cornejo es todo lo contrario del modelo que acabo describir. Siempre se le encontrará para participar en discusiones y foros científicos, organizar reuniones científicas, escribir artículos en Revistas locales y españolas no incluidas en el SCI, formar parte de tribunales, actuar de editor científico, dar conferencias, preparar proyectos, etc. y a pesar de ello, ha sabido crear un grupo de investigación de excelencia al lado de María del Carmen Hermosín, en cuyo seno hay ya formados colaboradores de una gran valía.

Inclusive el Prof. Cornejo ha tenido también tiempo para ejercer labores administrativas en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla como Sub-Director, primero entre 1989 y 1990 y 1994-1997, y como Director, después, entre 1998 y 2002.

Por todo ello, ilustres compañeros, creo que la Real Academia Sevillana de Ciencias ha hecho una buena elección con el nuevo Académico. En el Prof. Cornejo encontrará a un Científico de excelencia, a un humanista y a un buen colaborador en las tareas propias de la Institución. Debo finalmente felicitar al Profesor Cornejo Suero porque ha entrado en la Academia y por la altura científica del Discurso que ha pronunciado, y a la Academia por el acierto en esta designación. Agradezco además a todos los asistentes a este Acto la atención con que me han escuchado. He dicho

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. (2006). Handbook of Clay Science. Elsevier. 1224pp.
- BERNAL, J.D. (1949). The physical basis of life. The Proceedings of the Physical Society, Section A, 62, 537-558.
- BIBRING, J.P., POULET, F. (2006). Martian clays detected by the Omega/Mars express instrument: clues for the past aqueous history of Mars. Joint Meeting of the Clay Minerals Society and the French Clay Group. Book of Abstract, pp. 37.
- BISH, D.L., CAREY, J.W., CHIPERA, S.J., VANIMAN, D.T. (2006). Stability of hydrous minerals under the low-pressure, low temperature of Mars. Joint Meeting of the Clay Minerals Society and the French Clay Group. Book of Abstract, pp. 39.
- BLATT, H., MIDDLETON, G.U., MURRAY, R.C. (1980). Origen of Sedimentary Rocks. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- BRACK, A. (2006) Clay minerals and the origin of life. In: Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G. (Eds) "Handbook of Clay Science". Elsevier, 379-391.
- CAIRNS-SMITH, A.G. (1982). Genetic Takeover. Cambridge University. Press Cambridge.
- CALLEN, R.A. (1984) Clays of the palygorskite-sepiolite group: Depositional environment, age and distribution. In: Singer A. and Galán E. (Eds.) "Palygorskite-sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses". Elsevier, 1-37.
- ESLINGER, E., PEVEAR, D. (1988). Clay minerals for Petroleum Geologist and Engineers. SEPМ Short Course nº 22.
- GALÁN, E. (1986). Las arcillas como indicadores paleoambientales. Boletín de la Sociedad Española de Arcillas, 9, 11-22.
- GALÁN, E. (1995). La Mineralogía. Algunas cuestiones epistemológicas, estado actual de la investigación y enseñanza en la Universidad de Sevilla. Real Academia Sevillana de Ciencias. Memorias 1995, 157-214.

- GALÁN, E. (1996) Algunas consideraciones sobre las arcillas y los problemas medioambientales. En: Sanfeliú T., Boix A. y Jordán M.M. (Eds.) "Ciencia y Tecnología de Recursos Naturales y Medio Ambiente". Consejo Municipal de Cultura. Ayuntamiento de Castellón, 9-29.
- GALÁN, E. et al. (1989). Geología de Sevilla y Alrededores y Características Geotécnicas de los SUELOS DEL ÁREA URBANA. AYUNTAMIENTO DE SEVILLA. 255 PP.
- GALÁN, E., GONZÁLEZ-LÓPEZ, M., FERNÁNDEZ-NIETO, C., GONZÁLEZ, I. (1985). Clay minerals of Miocene-Pliocene materials at the Vera basin, Almería, Spain. Geological interpretation. *Mineralogia et Petrographica Acta*, 29A, 259-266.
- GUGGENHEIM, S., ADAMS, J.M., BAIN, D.C., BERGAYA, F., BRIGATTI, M.F., DRITS, V.A., FORMOSO, M.L.L., GALÁN, E., TOGURE, T., STANJEK, H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the AIPEA Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals* 54, 761-772; *Clay Minerals*, 41, 863-877.
- KUZVART, M., KONTA, J. (1968). Kaolin and lateritic weathering crust in Europe. *Acta Universitatis Carolinae, Geol* 1-2, 1-19.
- MEYBECK, M. (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from the river dissolved loads. *American Journal Science*, 287, 401-428.

## ***ALOCUCIÓN DEL EXCMO. SR. D. BENITO VALDÉS CASTRILLÓN, PRESIDENTE DE LA ACADEMIA***

La incorporación de un nuevo Académico es siempre motivo de satisfacción para esta Academia, que poco a poco ve como se van cubriendo sus plazas de Académico Numerario. Hoy se incorpora el Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo Suero, incorporación que era deseada y esperada por nuestra Institución por varios motivos.

En primer lugar, la Academia va a contar desde ahora con un notable investigador, cuyo excelente curriculum ha sido glosado de una manera breve por el Ilmo. Sr. D. Emilio Galán Huertas en su magnífico Discurso de contestación al no menos magnífico del recipientario. El nuevo Académico cubre un área del saber a caballo entre la Química, la Biología y las Ciencias de la Tierra, lo que por una parte demuestra el carácter interdisciplinar de la Ciencia, lo que trata muy particularmente de potenciar la Academia, y por otra parte garantiza que el nuevo Académico podrá participar de una manera directa en muchas de las actividades de la Academia, como lo hizo ya cuando el año pasado contribuyó con una magnífica ponencia al Simposio Internacional sobre Superficies, Interficies y Membranas, organizado por la Academia en colaboración y con el soporte económico de la Fundación Ramón Areces.

Por otro lado, el nuevo Académico se incorpora a la Sección de Ciencias de la Tierra. Hay que celebrar especialmente este hecho, y felicitar a los componentes de esta Sección por lo acertado de su propuesta. Hasta hoy la Sección tenía cubiertas tres de las ocho plazas de las que puede disponer de acuerdo con los Estatutos. Pero se reducía de hecho a sólo dos miembros activos. No por eso ha dejado de contribuir muy positivamente a las actividades de la Academia. Los Ilmos. Sres. D. Guillermo Paneque y D. Emilio Galán se cuentan entre los Académicos que más asiduamente participan en Juntas, conferencias y otras actividades de la Academia y son además responsables de la organización de conferencias, cursos y ciclos de conferencias de los que no faltan al menos uno anual, lo que aprecia la Academia y agradece muy sinceramente su Presidente. La incorporación del nuevo Académico contribuirá sin duda a que las tareas de la Sección sean más ampliamente compartidas, además de que sus iniciativas harán a su vez aumentar y diversificar las propuestas de actividades de esta Sección. Verá, Ilmo. Sr. D. Juan Cornejo, que la satisfacción por su incorporación a nuestra Institución no es del todo desinteresada, sino que entra de lleno en lo que la Academia espera de sus miembros, que es su participación activa, lo que no me cabe ninguna duda de que así será en su caso, dada su manera de ser y las excelentes relaciones que mantiene desde hace muchos años con muchos de sus compañeros de Academia, relaciones que extenderá sin duda en breve a los demás miembros e la Institución con los que no ha tenido tanto trato a lo largo de su larga vida profesional.



La Academia lo recibe con los brazos abiertos, como bien ha puesto de manifiesto el abrazo que ha recibido de los que desde hoy son sus compañeros en esta Real Institución.

Para mi es una satisfacción personal el que por ostentar en estos momentos el cargo de Presidente de la Academia me haya correspondido imponerle en nombre de su Majestad el Rey la Medalla de la Institución y confirmar su nombramiento de Académico Numerario. Conozco a Juan Cornejo desde hace varias décadas; nos profesamos una franca amistad, y lo admiro por sus conocimientos y por la calidad de sus investigaciones. Pero además por su carácter abierto, franco, sincero y espontáneo, que garantiza que su relación con los demás miembros de la Academia será de sincera amistad, ya que así es su carácter y así lo transferirá a la Academia.

En nombre de la Institución y en el mío propio, reitero la más calurosa bienvenida, que le ha dado ya el Ilmo. Sr. D. Emilio Galán. La Academia gana un notable investigador, una gran persona y un excelente compañero, que contribuirá con el suyo a aumentar el prestigio de la Institución.

Y solo me queda cerrar estas breves palabras agradeciendo al Ilmo. Sr. D. Emilio Galán por haber aceptado el encargo de la Institución de contestar el discurso de entrada del nuevo Académico y a las autoridades que nos acompañan y a todos Vds. Sras. y Sres. que han querido honrarnos con su presencia.

Muchas gracias.