



RASC

Real Academia  
Sevillana de Ciencias

Arcillas: de su papel en el suelo a su  
aplicación medioambiental  
discurso pronunciado por la

Ilma. Sra. D.<sup>a</sup>

María del Carmen Hermosín Gaviño

en el acto de recepción como académica numeraria  
el día 22 de noviembre de 2018

y

contestación del académico numerario

Excmo. Sr. D.

José María Trillo de Leyva

## **ARCILLAS: DE SU PAPEL EN EL SUELO A SU APLICACIÓN MEDIOAMBIENTAL**

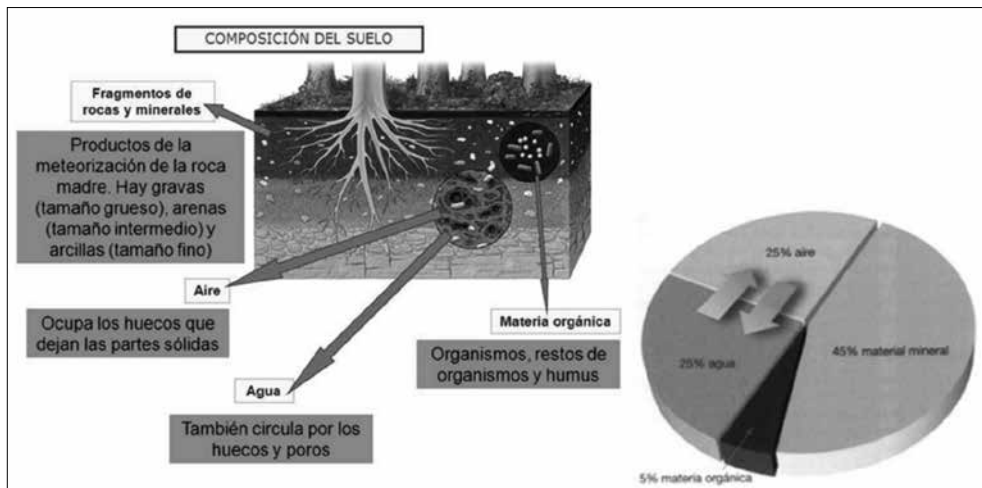
*Discurso pronunciado por la  
Ilma. Sra. D.º María del Carmen Hermosín Gaviño,  
en el Acto de recepción como Académica Numeraria  
de la Real Academia Sevillana de Ciencias  
celebrado el día 22 de noviembre de 2018.*

El suelo, llamado últimamente piel de la tierra, ha sido reconocido desde la antigüedad como algo esencial para la civilización humana, desde ser reconocido como fuente de vida en la misma Biblia hasta ser adorado como algunas divinidades en el antiguo Egipto o en algunas culturas sudamericanas. El estudio del suelo estuvo siempre relacionado con su papel básico en la alimentación humana, hoy ya revalorizado por otras importantes funciones como filtro natural y detoxificador de contaminantes, sumidero de carbono y como parte fundamental en el ciclo del CO<sub>2</sub>, tan importante hoy en el cambio climático, y en general como base de los numerosos biosistemas que componen la diversidad de nuestro planeta, entre muchas otras.

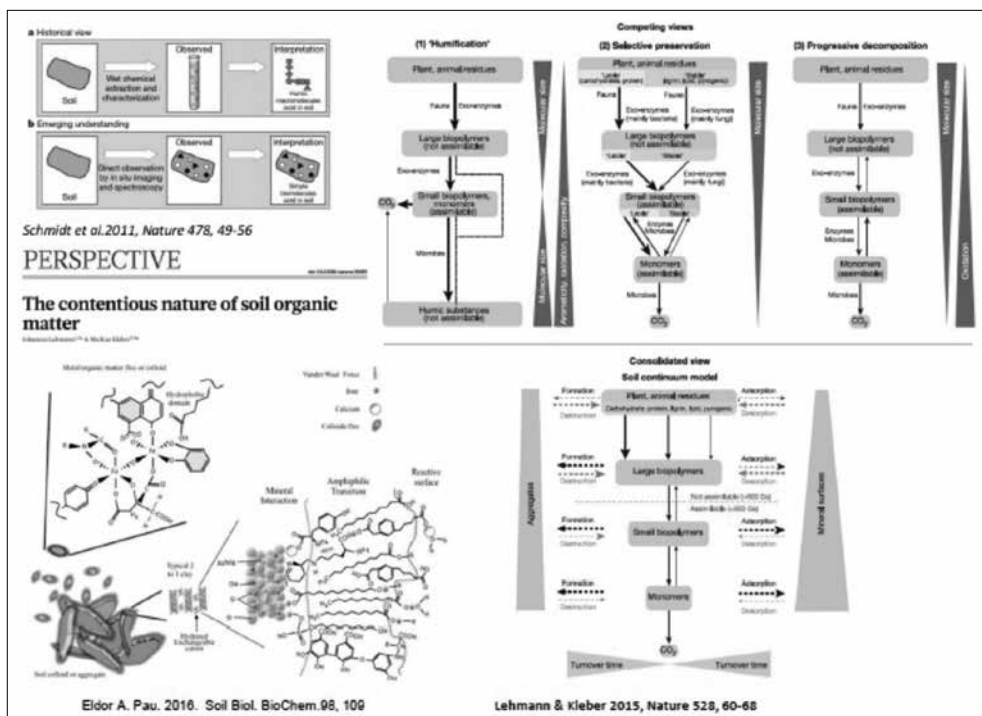
El suelo es un sistema constituido al 50% por material sólido inorgánico o mineral y orgánico y el otro 50% por espacios porosos ocupados de manera variable por aire y agua como se muestra en la Figura 1, que constituye a la vez un sistema dinámico, casi como un ser vivo, donde muchas reacciones individuales transcurren al mismo tiempo, entre ellas las que dan lugar a su propia formación a partir de la roca madre, y las que constituyen sus diferentes funciones y que lo convierten en un auténtico reactor.

De las muchas funciones, nos vamos a fijar en el suministro de nutrientes y, más específicamente, en la dinámica de pesticidas y contaminantes, puesto que mi carrera profesional ha sido en el área de Ciencias Agrarias, más específicamente en que lo últimamente hemos llamado Agroquímica Ambiental, pero que forma parte de la clásica química de suelo. Estas funciones del suelo se corresponden siempre con procesos o reacciones físico-químicas a nivel molecular que ocurren en los espacios porosos de la interfase entre sólido / solución o aire, de ahí la enorme importancia y protagonismo que adquiere la fracción fina, arcilla o coloidal (<2micras) por llevar asociada la mayor parte de esta superficie y que está constituida principalmente por los llamados minerales de la arcilla o más correctamente filosilicatos, óxidos de hierro y aluminio, acompañados de materia orgánica, que suelen estar ligados en el llamado complejo organomineral del suelo principalmente, con una gran cantidad de centros activos y grupos funcionales que potencian su función.

**FIGURA 1**  
**COMPOSICIÓN DE UN SUELO**



**FIGURA 2**  
**CONCEPTOS HISTÓRICOS Y ACTUALES DE LA MATERIA ORGÁNICA DE SUELO (MOS) Y SU ASOCIACIÓN A LOS COLOIDES INORGÁNICOS: COMPLEJO ÓRGANO-MINERAL**



Estos componentes poseen una alta reactividad debida tanto a su enorme área superficial, a su carga negativa permanente y su carga variable y a una gran cantidad de grupos funcionales, que hacen del suelo un gran reactor electrobiogeoquímico natural. La fracción coloidal de los suelos es clave en los procesos de disponibilidad y movilidad de nutrientes, fitoreguladores y contaminantes, así como de otros compuestos de interés biogeoquímico, por asociar la mayor parte de la interfase suelo-rizosfera-microorganismo-agua, donde, a su vez, reside la capacidad o calidad del suelo como soporte de vida de las plantas y microorganismos y su papel detoxificador.

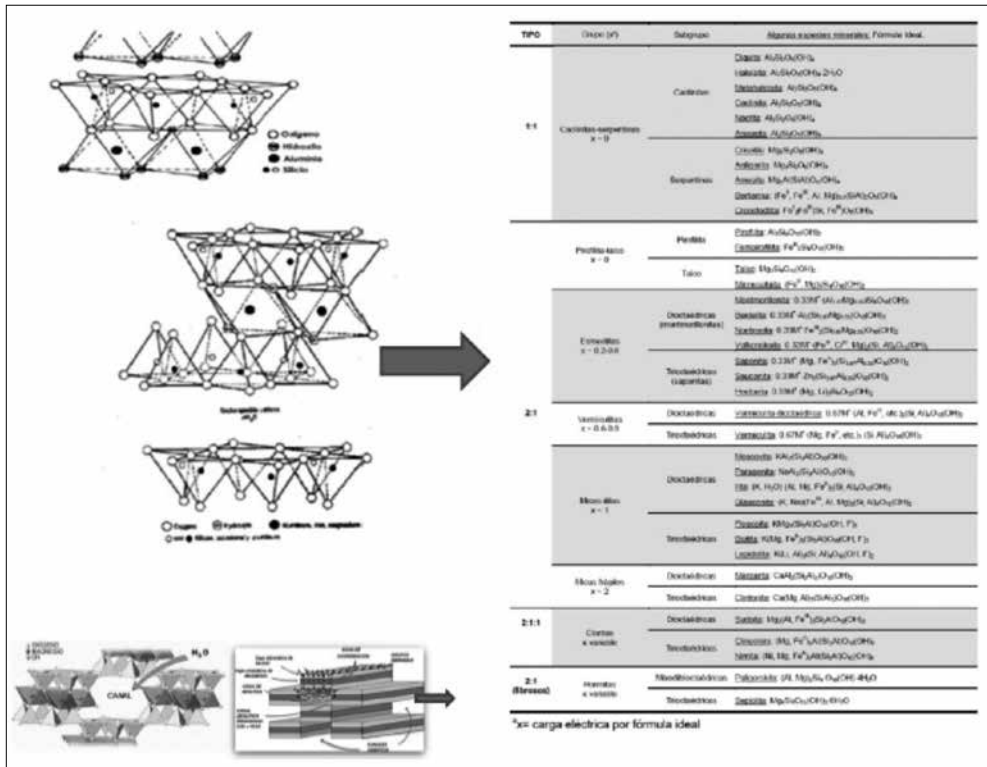
Aunque nuestro centro de atención serán los componentes minerales de la fracción arcilla, vais a dejar que me detenga a hablar un poco de los componentes orgánicos, porque en el suelo están ligados y por el cambio profundo por el que pasa su estudio en la actualidad. Hasta muy recientemente, su naturaleza química o estructural no ha estado clara porque su estudio requería su extracción con soluciones fuertemente alcalinas, ideado en 1786 y que, a pesar de tener detractores casi de inmediato, sigue aun usándose, aunque cada vez menos hasta nuestros días; esta extracción forzada (pH 14) de algo que no existe como tal en los suelos (pH 4-8,5), recibía y recibe el nombre de humus que se definían enormes moléculas poliméricas condensadas ( $10^3$ - $10^6$  Dalton) y estables, no asequibles a posterior degradación, procedentes de la degradación de los restos orgánicos de plantas y organismos del suelo y que, por posterior síntesis secundaria, creaban estas supermacromoléculas: la llamada *teoría de la humificación* (Figura 2). Los datos actuales obtenidos, tanto por avanzadas técnicas de caracterización in situ (isotópicas, microscópicas, cromatográficas, espectroscópicas particularmente la de masas, fluorescencia o la resonancia magnética nuclear RMN...), como avanzados test de biodegradación, indican que lo que se creían grandes moléculas son realmente agregados de moléculas más pequeñas que mimetizan a grandes polímeros y que existen organismos adaptados capaces de degradar material orgánico que se tenía por persistente y que por tanto avalan con mayor peso científico las teorías actuales de conservación selectiva y/o descomposición progresiva que se muestran en la parte central y derecha de la Figura 2. Ambas teorías implican la degradación enzimática por organismos de los residuos de plantas y animales hacia polímeros grandes y posteriormente más pequeños, hasta aumentar su estado de oxidación y se convierten en monómeros que son utilizados por los microorganismos hasta  $\text{CO}_2$ , la diferencia es que la primera supone que queda siempre una parte en cada paso preservada que retroalimenta cada etapa y la segunda todo se va convirtiendo en asimilable. De momento aún conviven las 2 teorías aunque la primera cada vez con menos partidarios por evidencias científicas y recientemente (\*)Lehmann y Kebler (2015) han propuesto un modelo de reconciliación o modelo de suelo continuo en la que introducen el papel de los minerales, ya sugerido anteriormente por (\*)Schmidt et al 2011, en el que cada etapa de degradación-formación de los componentes orgánicos hacia tamaños moleculares más pequeños, más oxidados, con mayor número de grupos funcionales, más polares, solubles y de más fácil interacción con las superficies minerales, que serían los que marcarían en parte su disponibilidad para ser biodegradados y por tanto el volumen de carbono disponible y de producción de  $\text{CO}_2$  y otros nutrientes en cada etapa. En toda esta secuencia de formación-destrucción del

complejo órganomineral, los autores llaman la atención de su relevancia en la liberación-fijación de contaminantes. La formación de estos complejos los entenderemos mejor tras ver los centros activos de los minerales de la arcilla.

Los componentes minerales de la fracción arcilla, a diferencia de los orgánicos, han sido fácilmente identificados y caracterizados por dos razones fundamentales primera porque podían separarse del suelo por simple suspensión en agua y sedimentación y segunda debido al desarrollo que experimentó la técnica de difracción de Rayos (DRX) que, junto al análisis químico, ya en los primeras décadas del siglo XX que permitía identificar su estructura cristalina (\*) (Brady&Weil 2008). Los minerales de la arcilla están constituidos principalmente por filosilicatos o silicatos laminares en el suelo los óxidos y oxohidróxidos de hierro y aluminio y otros más minoritarios, pero yo me voy a referir aquí fundamentalmente a filosilicatos o silicatos laminares porque están formados por láminas a su vez formadas por una capa de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , condensada con otra de octaedros de hidróxido de aluminio  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  o magnesio  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  (dioctaédricas o trioctaédricas, respectivamente) en los de tipo 1:1 o bicapa y en los de tipo 2:1 o tricapa, una lámina de octaedros de aluminio o magnesio se condensa por ambos lados a sendas láminas de tetraedros de silicio según se muestra en el esquema de la Figura 3. Dependiendo de que existan o no sustituciones isomórficas de Si por Al en la capa tetraédrica o de Al por Mg y el número de estas sustituciones que determinan la carga laminar permanente, ya se dividen y clasifican en función de este parámetro principalmente según aparecen en la Figura 3.

En el caso de los minerales bicapa, al estar enfrentados los hidroxilos de la capa octaédrica a los oxígenos de la capa tetraédrica siguiente, forman puentes de hidrógeno y este espacio interlaminar es bastante inaccesible, aunque algunos líquidos polares en condiciones de altas temperaturas pueden romperlo y entrar como el DMSO. Estos minerales bicapa únicamente tienen como centros activos los hidroxilos de los bordes de ruptura y alguna carga muy baja debida a muy escasas sustituciones isomórficas de Al/Mg o Si/Al que se limita a ser compensada por cationes inorgánicos cambiables, generalmente en la superficie externa. Los minerales tricapas, dependiendo del origen y cantidad de sustituciones, así es su carga y reciben diversos nombres recogidos en esta tabla; la carga aumenta de pirofilita a micas y cuanto mas carga tenga en la lámina mas inaccesible es el espacio interlaminar. El papel protagonista que los minerales de la arcilla tienen tanto en la dinámica de nutrientes como en la de contaminantes se debe principalmente a la gran superficie asociada a su pequeño tamaño de partícula, pero también a su estructura y carga laminar, así como los cationes de cambio que la compensan, especialmente las esmectitas, que hace accesible su interlámina y por tanto multiplica su superficie a estos espacios nanométricos con gran reactividad para cationes, moléculas polares o moléculas hidrófobas, y es en estas las que particularmente vamos a fijarnos. Pero no podemos dejar atrás otros componentes minerales como son los oxohidróxidos metálicos, principalmente de hierro y aluminio y que al igual que la caolinita o haloisita, cuentan con sus hidroxilos, en este caso mucho más abundantes, como únicos centros activos y que confieren al suelo una carga variable.

**FIGURA 3**  
**ESQUEMA BÁSICO DE LAS ESTRUCTURAS DE LOS FILOSILICATOS LAMINARES O**  
**ARCILLAS Y SU CLASIFICACIÓN**

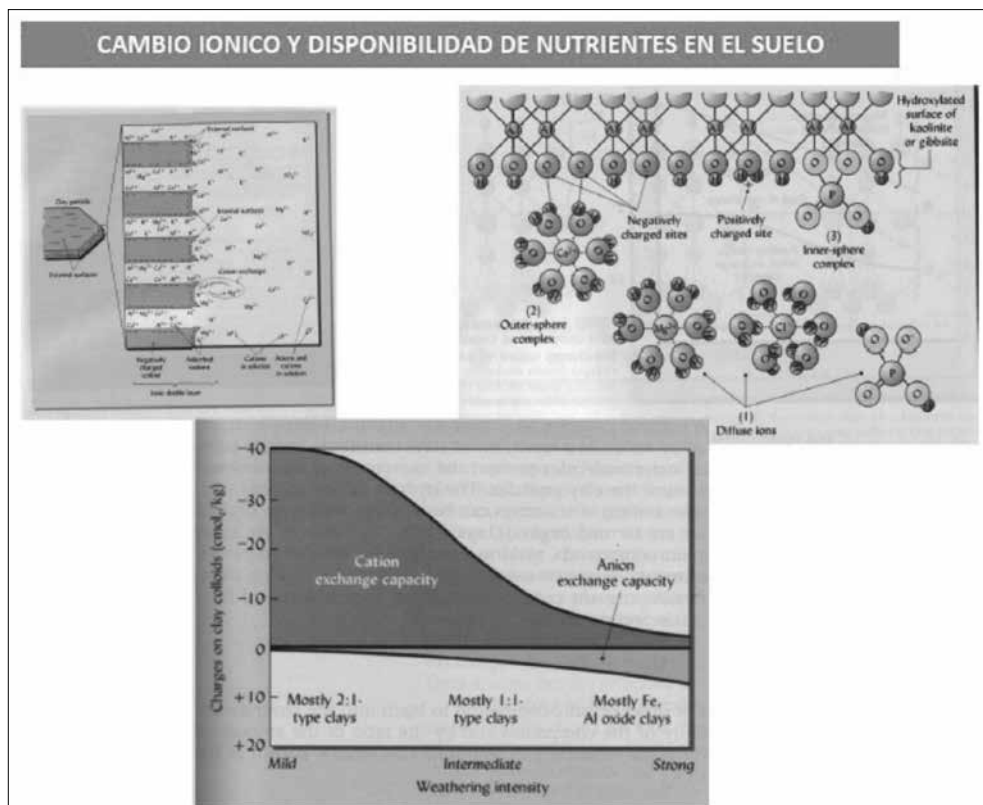


Ambos tipos de minerales tanto los filosilicatos como los oxohidróxidos son los que proporcionan al suelo su capacidad de cambio iónico, fundamental en la dinámica de los macronutrientes (fosfatos, nitratos, potasio, sodio, calcio, magnesio...etc.) para el sustento de las plantas, que son suministrados por los centros de cambio iónico de estos minerales que contribuyen a su disponibilidad, como vemos en la Figura 4. Estos oxohidróxidos en sus primeras etapas de formación suelen ser de tipo amorfo y como hemos visto, tienen una enorme importancia en el proceso de formación –destrucción del complejo órgano-mineral del suelo.

### **SUMINISTRO DE NUTRIENTES Y AGREGACIÓN EN SUELOS: ENTORNO RADICULAR**

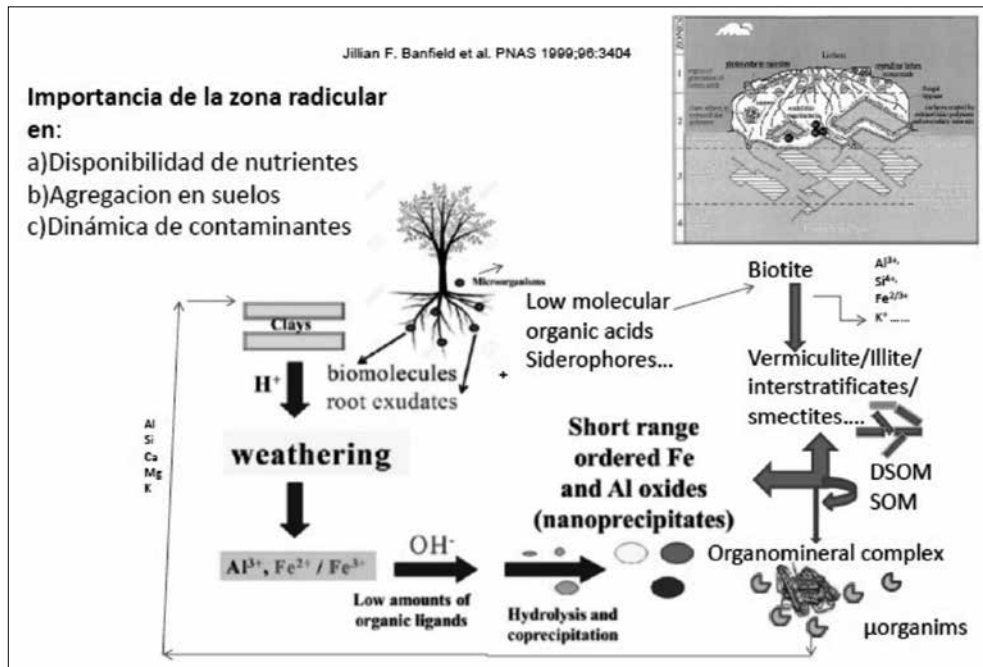
Sin perder de vista, pues, que los componentes orgánicos e inorgánicos de la fracción arcilla se encuentran asociados en el suelo, vamos a fijarnos en el entorno radicular o rizosfera de la planta donde ocurren los procesos básicos o moleculares que dan lugar

**FIGURA 4**  
**CAMBIO IÓNICO Y DINÁMICA DE NUTRIENTES EN EL SUELO (BRADY & WEIL, 2008)**



a la liberación y suministro de nutrientes minerales que pasan a estar disponibles y ser adsorbidos por las plantas, así como la interacción órgano-mineral, que en su continua formación-destrucción, conlleva la agregación de partículas para constituir la estructura del suelo e implica la retención liberación de contaminantes, todo ello ocurre en la interfase solución-superficie de los componentes coloidales. La erosión o deterioro de las rocas producidos por los exudados de los líquenes propuesto por (\*) Banfield et al. (1999), como importante contribución biótica a la formación del suelo, sigue también ocurriendo a nivel del suelo en los microespacios de contactos de los minerales con las raíces, de forma que los ácidos liberados por estas, van disolviendo a los minerales más resistentes tipo biotitas, liberando elementos de su estructura (Si, Al, Fe, Mg, K..) y óxidos, a la vez se van produciendo los filosilicatos tipo vermiculita, illita, esmectita, con mayor reactividad que a su vez asocian cationes de cambio, se liberan y floculan oxohidróxidos de Fe y Al, se asocian a materia orgánica de pequeño tamaño va produciendo pequeños agregados de partículas que otros microorganismos pueden destruir metabolizando la MOS asimilable y produciendo CO<sub>2</sub> y todo esto ocurre a la vez, como se muestra en el esquema de la Figura 5.

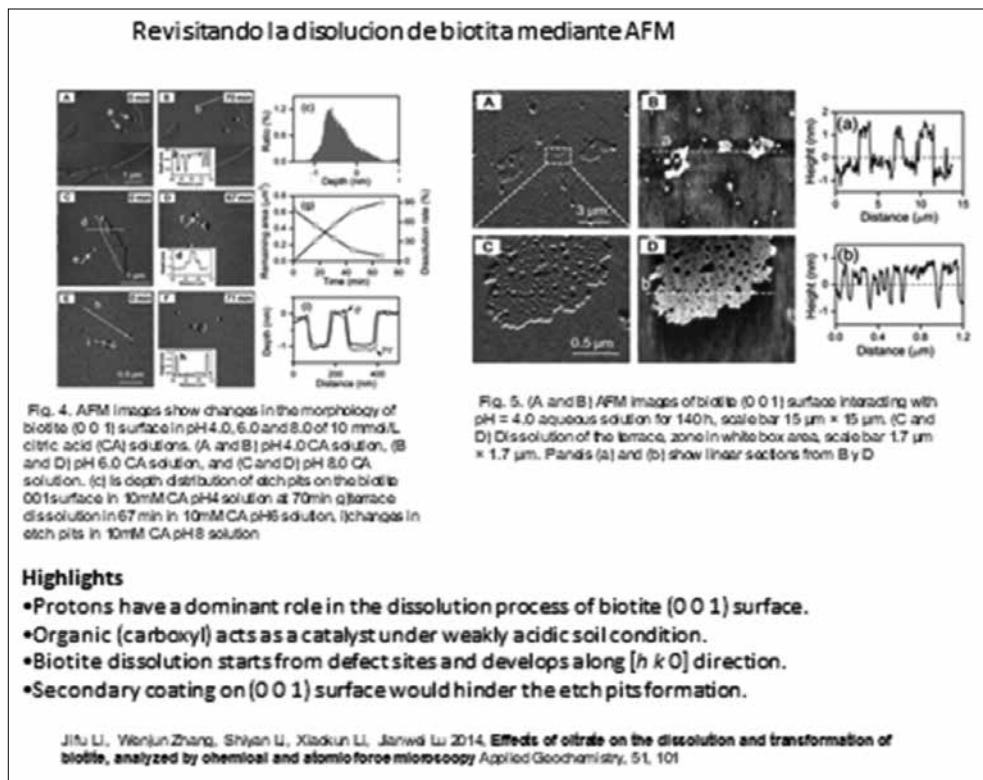
**FIGURA 5**  
**ESQUEMA DE REACCIONES Y PROCESOS EN EL ENTORNO RADICULAR QUE**  
**IMPLICAN LA DESTRUCCIÓN FORMACIÓN DEL COMPLEJO ÓRGANO-MINERAL Y**  
**LA DISPONIBILIDAD DE LOS NUTRIENTES EN EL SUELO (MODIFICADO *BANFIELD***  
***ET AL. 1999 Y VIOLANTE Y CORPORALE, 2016*)**



Las técnicas microscópicas actuales como la de fuerza atómica han permitido observar “in vitro” como estos ácidos débiles exudados por la planta, atacan a un mineral resistente como es la biotita o mica y que estos ataques ocurren tanto en los bordes de las láminas donde los enlaces están rotos (plano  $h,k,0$ ), como en los planos basales ( $0,0,l$ ), observándose como picaduras y a su vez liberando Si, Al y K, que en parte forman depósitos de sales orgánicas en los puntos de ataque, que impide el avance de la reacción, y confirma el fenómeno de precipitación/asociación inorgano-orgánicas de partículas aún más pequeñas y el efecto protector que estas ejercen (\*) (Li et al. 2014), como se muestra en la Figura 6

Pero igualmente, esto se ha podido comprobar in situ recientemente en microespacios de suelos mediante combinación de diversas técnicas no destructivas tanto analíticas (elemental, isotópico y de DNA/RNA) como microscópicas, de imágenes (fluorescencia) y espectroscópicas (LDSI o STMX/NEXAFS) en el artículo de Kieluweit et al. En *Natura Climate Change* en el 2015. Estos autores recrean el espacio rizosférico del suelo en sendos recipientes con caras transparentes de vidrio, donde colocan suelo arenolimoso y limoarcilloso y mediante una “raíz” artificial de plástico inerte inyectan una solución con nutrientes inorgánicos (control) y otras en las que además se añaden

**FIGURA 6**  
**IMÁGENES DE AFM MOSTRANDO LOS PUNTOS DE DISOLUCIÓN DE BIOTITA**  
**EN PRESENCIA DE ÁCIDO CÍTRICO EMULANDO CONDICIONES ÁCIDAS DÉBILES**  
**EN LOS SUELOS, EN PUNTOS CERCANOS A LAS RAÍCES**



compuestos orgánicos que componen el exudado de las raíces, como glucosa y ácidos, como acético y oxálico, los 3 por separado. A los 7-10 días los cambios ya son visibles en los recipientes con los componentes orgánicos y más pronunciados en el caso del oxálico. Tras 35 días de incubación en oscuridad, los recipientes se desmontaron y cuidadosamente se tomaron muestras de suelo, a distinta distancia de la raíz y separaron en cada uno el sólido y el líquido, para su análisis por técnicas microscópicas y espectroscópicas no destructivas, cuyos resultados más relevantes se muestran en la figura 8. A la izquierda observamos como los exudados radiculares aceleran la respiración consumiendo oxígeno tanto más cuanto más cercano a las raíces, indicando aumento y cambio en la población microbiana, que sin duda está metabolizando parte del C y este cambio es distinto según el suelo, pero siempre más acentuado en el caso del oxálico, estas medidas se hacían in situ sin desmontar los en microcosmos.

**Libración de nutrientes del complejo organo-mineral asociada a entorno radicular**

Rehner et al. 2013, Nature Reviews, 1, 2013280

**Exudate solutions**  
 Milli-Q water containing inorganic nutrients (330  $\mu\text{M}$  KCl, 70  $\mu\text{M}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and 70  $\mu\text{M}$   $\text{MgSO}_4$ ). The concentrations of each exudate were normalized on a C-basis at 25  $\mu\text{mol}$  and supplied at 1 ml d $^{-1}$  exudate through the root, over 350 incubation period. The pH of D-glucose, oxalic acid, and oxalic acid solutions was then buffered to pH 7, 4, 7.5 and 4.27, respectively. Control microcosms received inorganic nutrient solution only.

**Exudate-induced changes in total SC and protective mineral phases**  
 • UV/vis spectroscopy  
 • Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of inorganic constituents

**Exudates effect on metal-organic association in pore water**  
 • UV/vis spectroscopy (Core-conc.)  
 • Inductively coupled plasma mass spectrometry (Fe conc.)  
 • STXM/NEXAFS: organo-mineral association  
 • NanoSIMS: tipode materia orgánica

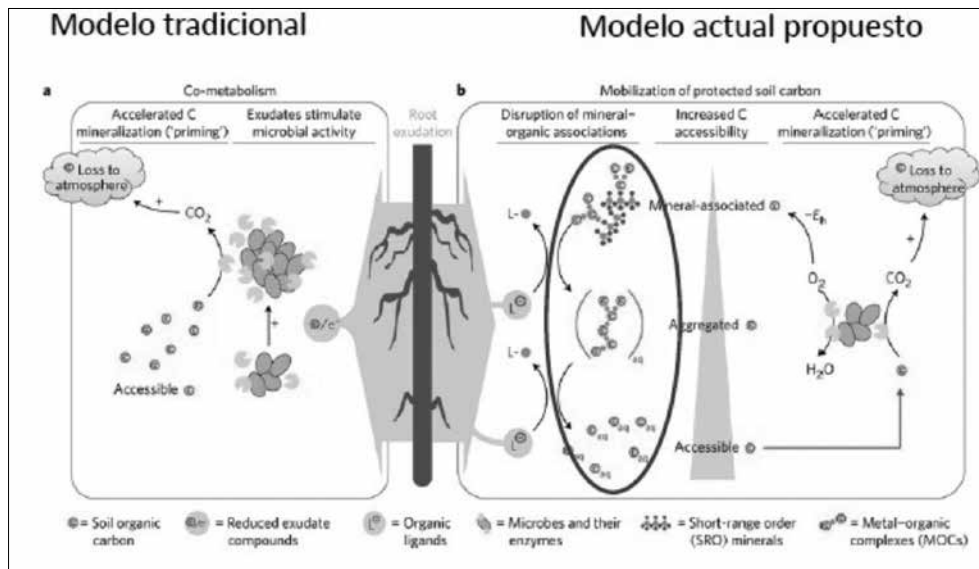
**Table 1: Physical-chemical properties of soils used in this study**

| Characteristic                     | Controlled soil | Forest soil |
|------------------------------------|-----------------|-------------|
| Location                           | Germany         | Germany     |
| Texture and sampling depth         | 0-10 cm         | 0-10 cm     |
| Total carbon (%)                   | 1.24            | 1.04        |
| Total nitrogen (%)                 | 0.08            | 0.07        |
| pH (1:5)                           | 5.4             | 5.3         |
| WRC (%)                            | 23              | 19.5        |
| WRC (1:5)                          | 2.3             | 2.2         |
| Blank C-glycine                    | 0.7             | 0.7         |
| 150 $\mu\text{M}$ KCl              | 0.04            | 0.04        |
| Soluble water (100 $\mu\text{M}$ ) | 0.06            | 0.08        |
| Cationic                           | 0.04            | 0.04        |

WRC: water retention capacity; 150  $\mu\text{M}$  KCl: 150  $\mu\text{M}$  KCl solution; Blank C-glycine: 150  $\mu\text{M}$  KCl solution; Soluble water (100  $\mu\text{M}$ ): 100  $\mu\text{M}$  KCl solution; Cationic: 100  $\mu\text{M}$  KCl solution.

Estas reacciones que liberan por una parte nutrientes minerales debido a la acción de los exudados de las raíces y por otra van liberando pequeñas moléculas orgánicas del complejo órganomineral del suelo, ha llamado últimamente la atención por ser responsables de la degradación de un carbono orgánico que se creía protegido en el complejo órganomineral, con la consiguiente disponibilidad para ser metabolizado y mineralizado por microorganismos del suelo hasta  $\text{CO}_2$ , lo que se ha llamado primingeffect o aceleración de la mineralización del C cercano a las raíces, con las consiguientes consecuencias climáticas de este proceso hasta ahora no contabilizado (Keiluweit et al. 2015) como ya vimos en el trabajo comentado al principio. Otras consecuencias importantes de las asociaciones de coloides orgánicos e inorgánicos es sin duda, que en la destrucción de estos complejos órganominerales se liberan contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos que se creían inmovilizados como boundresidues o los llamados residuos recalcitrantes y que vuelven a estar disponibles en el sistema suelo-agua. Esto ya fue sugerido por nosotros (Celis et al. 1998, 1999) mediante la obtención y estudios de sistemas-modelos de asociación coloidal óxido-arcilla-materia orgánica y vamos a ver la importancia que los minerales de la arcilla tienen en esta dinámica de contaminantes en el sistema suelo-agua

**FIGURA 8**  
**MECANISMOS PROPUESTOS ACTUALMENTE PARA LA METABOLIZACIÓN ACCELERADA DEL CARBONO ORGÁNICO (PRIMINGEFFECT) POR PARTE DE LOS MICROORGANISMOS E INDUCIDA POR LOS EXUDADOS RADICULARES EN EL ENTORNO RIZOSFÉRICO DEL SUELO**

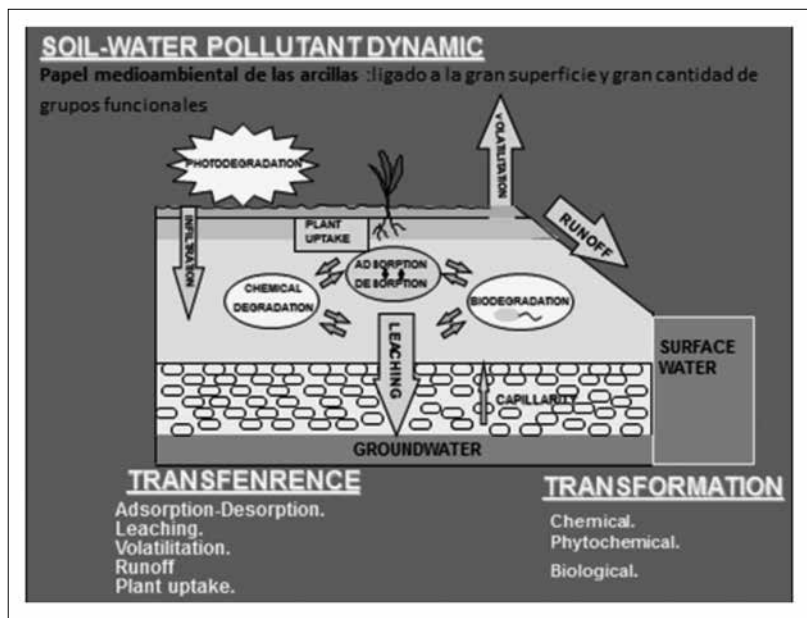


## ***PAPEL DE LAS ARCILLAS EN LA DINÁMICA DE CONTAMINANTES***

Antes de entrar en materia señalaremos lo que creo que todo el mundo conoce, y es que la contaminación que nos rodea se debe a que tanto a nuestra atmosfera como al suelo y las agua llegan cantidades crecientes de compuestos producidos por la actividad humana, que los diversos ciclos bióticos y abióticos de nuestro planeta no son capaces de digerir y se van acumulando en sus distintos compartimentos; y estos compuestos son muy diversos desde pesticidas a nutrientes, metales y sustancias sintéticas o derivados de industria y la propia actividad urbana, como drogas, cosméticos y un largo etcétera que no hace más que aumentar continuamente el listado de contaminantes prioritarios tanto a nivel europeo como mundial

El papel fundamental de los componentes de la fracción arcilla del suelo, tanto orgánicos como inorgánicos como su asociación organomineral en la dinámica de contaminantes, algo sabido desde principio de los 70, porque los procesos implicados que aparecen reflejados en la Figura 9, ocurren en la interfase partícula sólida de suelo o sedimento/agua, en su mayor parte asociada a las partículas finas o coloidales, esto es a la arcilla (Bayley & White 1970). Precisamente el proceso de adsorción-desorción, representado en la parte central, el proceso fundamental por regular la cantidad de contaminante disponible en la solución del suelo para todos los demás procesos, que en el caso de los pesticidas incluye su propia acción, ya que los herbicidas y muchos otros

**FIGURA 9**  
**PROCESOS IMPLICADOS EN LA DINÁMICA DE PLAGUICIDAS EN EL SISTEMA**  
**SUELO-AGUA-PLANTA (MODIFICADO DE WEED & WEBER 1972)**



pesticidas sistémicos han de ser absorbidos por las raíces para actuar en o desde la planta. De hecho la capacidad de adsorción de un suelo para un pesticida o contaminante fue objeto de los primeros y los numerosos trabajos que después durante las décadas de los 60, 70 e incluso bien entrados los 80, y su relación con los componentes y propiedades de los mismos fue lo que ha establecido y sigue estableciendo las bases de esta dinámica de contaminantes y su posible manejo por parte del hombre. En general se mide por un coeficiente de adsorción que relaciona, a través de diversos modelos matemáticos, la cantidad adsorbida con la concentración de la disolución, y que en su forma más simple recibe el nombre de *Coeficiente de distribución*  $K_d$ . De la medida de este coeficiente para un compuesto por un número adecuado de suelos con diversidad de propiedades y componentes, se puede inferir cuál de ellos es relevante en esta retención por parte del suelo y como inicialmente la mayoría de los pesticidas eran compuestos orgánicos muy hidrófobos, (DDT, cíclicos clorados, piretrinas y piretroides....etc.), al igual que los primeros contaminantes reconocidos como tal (hidrocarburos pesados y clorados, policíclicos aromáticos, dioxinas) y que estos estudios se realizaron en países con suelos ricos en materia orgánica su adsorción se relacionaba primeramente con la materia orgánica del suelo. Tanta importancia tuvo el papel de la MO de suelo en la adsorción de pesticidas y contaminantes que en todos los handbooks viene definido un parámetro  $K_{oc}$ , que es el la capacidad de adsorción referido en base al contenido en carbono orgánico del suelo o sedimento, de forma que se define casi como un coeficiente de partición del

pesticida o contaminante entre la solución y la MO del suelo o sedimento, sugiriéndose incluso su identificación con el coeficiente de distribución agua/octanol  $K_{ow}$  de estos compuestos (Kharikoff et al 1979, 1986, Chiou 1979, 1983, 1989) y que aún por comodidad o simplificación se sigue usando hoy en día.

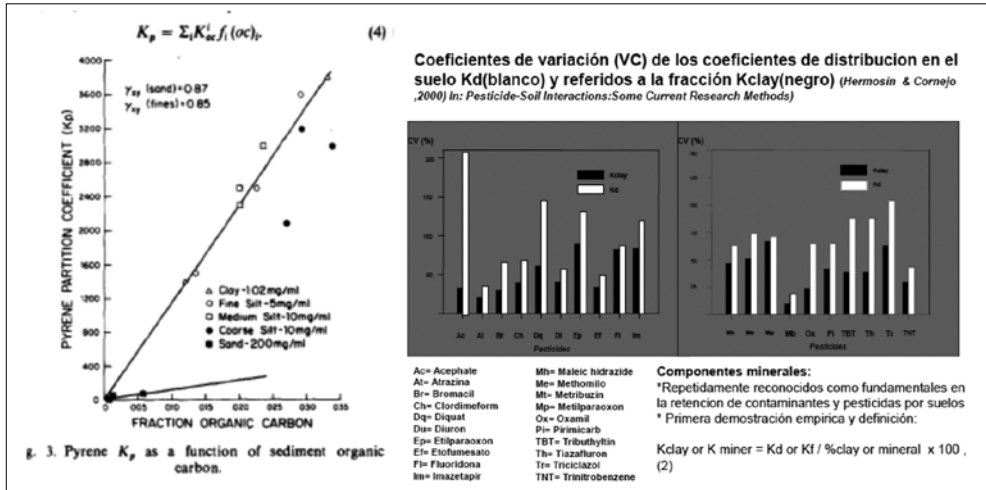
Pero ya a finales de los 90 esta afirmación casi categóricamente aceptada, empezaba a cuestionarse por nuestros datos, (Hermosín et al. 1988, 1989, 1991, 1993, Cox et al. 1993, 1995, 1998) que estaban señalando que en el caso de pesticidas catiónicos, polares o aniónicos, que nosotros estudiamos, la fracción arcilla de los suelos, a veces supeditada a su propia mineralogía, aparecía mejor correlacionada con la adsorción de pesticidas que la propia materia orgánica, lo que además se corroboraba por las medidas de adsorción de las fracciones arcillas separadas de los suelos y por los minerales puros que la constituían. Tras realizar estudios de adsorción con 7 pesticidas todos iónicos o polares sobre 22 suelos del Valle del Guadalquivir, nos dimos cuenta que su capacidad de adsorción se correlacionaba mejor o igual con la fracción arcilla que con la materia orgánica y esta relación a su vez dependía de la mineralogía de la fracción arcilla, estuvieran presentes los óxidos o solo fueran fundamentalmente filosilicatos, o que de estos fueran o no expandibles, aspecto hasta ahora no considerados de forma explícita en la bibliografía al respecto. Tras analizar los casos bibliográficos en los que la fracción arcilla de los suelos también era un factor altamente relacionado con la adsorción de pesticidas, llegamos a establecer empíricamente la relevancia de la fracción arcilla de los suelos y sedimentos en la adsorción de 20 pesticidas iónicos o polares de distinto grado de polaridad y se demostraba la utilidad del factor  $K_{clay}$ , particularmente en suelos o sedimentos con contenidos de bajo a medio en MO. Prácticamente en casi todos los casos el coeficiente de variación de la capacidad de adsorción del pesticida en los suelos disminuía y se homogeneizaba considerablemente al transformarlo en  $K_{clay}$  y es más, era posible realizar una validación de este parámetro empírico mediante la separación de las fracciones arcillas de algunos suelos y su medida experimental directa. La causa estaba sin duda en que el contenido en MO de los suelos de nuestra región, y en otras como Castilla y parte baja del valle del Ebro, tienen un contenido en MO por debajo del 4%

Poco después Renner en el 2002 cuestionaba duramente el empleo generalizado de Koc. Realmente este resultado nuestro, aparte de su novedad e interés científico de poner de manifiesto de forma empírica la importancia de la fracción arcilla de los suelos en la retención de los plaguicidas, demostraba que el empleo del Koc no podía ser generalizado como se venía haciendo, pero sobre todo nos sirvió para demostrar que el estudio simultáneo de la adsorción de plaguicidas por minerales modelos, incluida su interacción a nivel molecular, de la que ya visualizábamos aplicaciones, eran relevantes tanto en Ciencias Agrarias como en Ciencias Medioambientales.

### ***¿POR QUÉ SON TAN REACTIVAS LAS ARCILLAS?***

Porque no solo tienen una gran superficie externa debido a su pequeño tamaño, sino que en una gran mayoría de los filosilicatos poseen una enorme superficie interlaminar

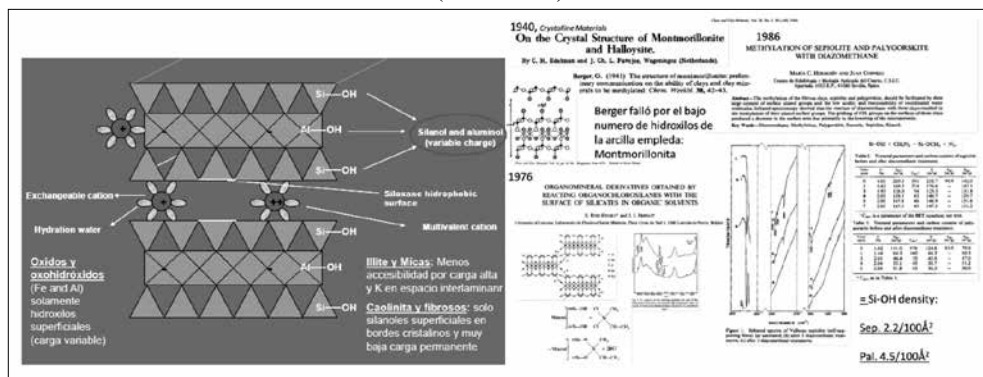
**FIGURA 10**  
**RELACIÓN DEL COEFICIENTE DE ADSORCIÓN DE PESTICIDAS Y CONTAMINANTES**  
**CON EL CONTENIDO DEL SUELO EN MATERIA ORGÁNICA (OC) O EN ARCILLA (CLAY)**



accesible, bien directamente en los de media-baja carga laminar o esmectitas, o en otros casos, tras la apertura asistida por compuestos orgánicos como ocurre en la caolinita, haloisita, vermiculitas y algunas micas y sobre todo en la cantidad de centros activos que poseen para interaccionar y casi reaccionar con numerosos tipos de compuestos, y que en nuestro caso siempre consideraremos pesticidas y contaminantes. En la Figura 11 se muestra la estructura de un filosilicato 2:1 tipo esmectita, su alta reactividad reside tanto en su carga variable que reside en los grupos aluminos y silanos de los bordes de ruptura del cristal, que en el caso de óxidos u oxohidróxidos son los únicos, como en su carga laminar permanente creada por las sustituciones isomórficas, ya anteriormente aludidas, y en los cationes hidratados que la compensan. En esta estructura mostramos una esmectita, por ser la más reactiva, y que por tanto ofrece más posibilidades de aplicaciones medioambientales. Sus centros activos más numerosos y reactivos se encuentran en la interlámina y son los cationes de cambio, su agua de hidratación asociada y la superficie hidrófoba correspondiente a la base de los octaedros. Este espacio interlaminar en las esmectitas por no tener carga muy alta, es un espacio que podríamos llamar singular por su accesibilidad a que ocurran en el reacciones que ofrecen numerosas posibilidades de interacción, adsorción y modificación que transforman al mineral, variando la dimensión y carácter del propio espacio, a la vez que conserva su estructura y estos cambios que es observable tanto por difracción rayos X, por espectroscopia IR, microscopia de transmisión, RMN e incluso ESR. Todos estos centros reactivos constituyen puntos de anclaje o interacción tanto para la formación del complejo órganomineral del suelo al que ya hemos aludido, como para adsorber o retener contaminantes neutros, polares e iónicos, tanto orgánicos como inorgánicos, que le confieren no solo su

papel adsorbente en el suelo, sino que también permite modificarlas de forma adecuada para potenciar o regular este poder adsorbente y es la base del diseño de sus aplicaciones. Y vamos a ir viendo algunos ejemplos.

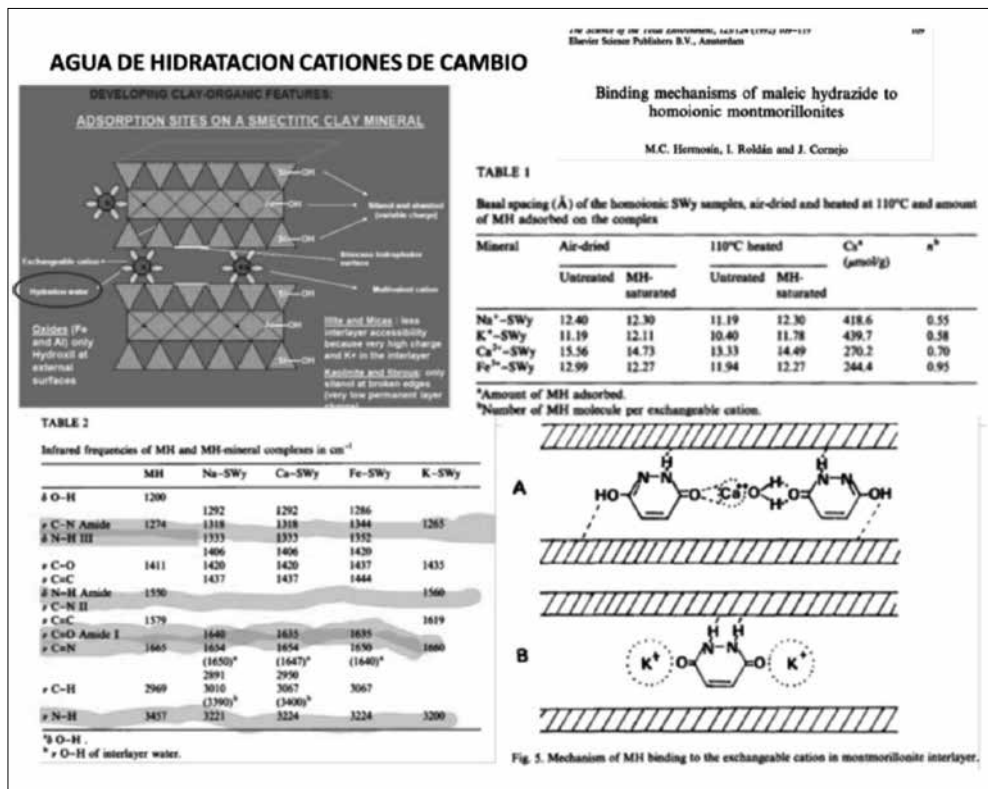
**FIGURA 12**  
**CENTROS ACTIVOS UNA ESMECTITA (IZQUIERDA) Y METILACION DE SILANOS (DERECHA)**



En primer lugar vamos a referirnos a los grupos silanoles externos, cuya reactividad potencial inicialmente se abordó para demostrar la estructura cristalina de la esmectita propuesta por (Edelman and Favejee 1940), en la que algunos tetraedros de silicio se colocaban con el ápice hacia arriba y por tanto deberían existir más silanoles en la estructura y trataban de esterificarlos con diazometano, pero la esterificación fracasó porque la estructura no era así y su bajo contenido en hidroxilos superficiales, no logró poner de manifiesto la reacción. En cambio, en los minerales fibrosos sepiolita y atapulgita con mayor abundancia de estos grupos silanoles si ha sido posible realizar reacciones de esterificación o funcionalización primero con organoclorosilanos lo hicieron Ruiz-Hitzky y Fripiat 1979 demostrando la formación de enlaces covalentes que permitía la inserción de grupos orgánicos funcionales en su superficie y posteriormente por nosotros que en los 80 volvimos a intentarlo con diazometano para ambos tipos de minerales fibrosos, sepiolita y atapulgita, (Hermosín & Cornejo 1986) y efectivamente la esterificación de los grupos silanoles era fácilmente observable por espectroscopia Infrarroja, disminuía la banda a 3720cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos silanoles mientras aparecían las correspondientes a los grupos metoxilos alrededor de 2900y 2800 y 1400 y 1300 cm<sup>-1</sup>, la sustitución de estos grupos por los más voluminosos metoxilos modificaba la superficie tanto en su porosidad, y por tanto en su dimensión, como en su carácter que cambiaba de hidrófilo a hidrófobo al cubrirse de grupos metilos, que también afectaba a la agregación de partículas. Del contenido en C de las muestras totalmente metiladas, se calculó la densidad de grupos silanoles por unidad de superficie y coincidía con la estructura definitiva propuesta por el grupo de J.M. Serratos (Ahlich et al. 1975 y Serna et al. 1977) al final de los 70.

Un punto de interacción importante para moléculas polares en las esmectitas es precisamente el agua de hidratación de los cationes, que debido a su estado polarizado ejercen de puente o pueden ser sustituidas por moléculas de pesticidas. Este grado de interacción y de sustitución depende del catión de cambio y de la carga laminar de la arcilla. Veamos a considerar el ejemplo de la hidracidamaleica, un regulador del crecimiento de plantas a veces utilizado como herbicida.

FIGURA 13  
ESQUEMA CENTROS ACTIVOS EN ESMECTITA E INTERACCIÓN DE  
HIDRACIDAMALEICA

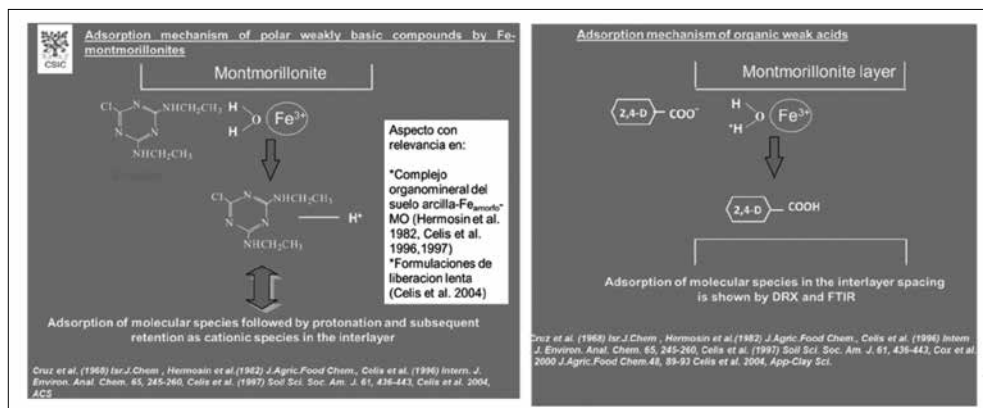


La cantidad adsorbida y por tanto la expansión interlamina depende del catión, disminuyendo del K>Na>Mg>Ca>Fe, a excepción del potasio este aumento coincide con el tamaño de la esfera de hidratación que facilita la accesibilidad a la interlámina y, pero el aumento poder polarizante también dificulta la sustitución. Por espectroscopia IR, Roldán et al. 1991 muestran que el tipo de enlace o interacción de la hidracidamaleica depende del catión interlamina, de forma que los cambios observados en bandas Amida I, II y III de esta molécula de herbicida sugieren en el caso de los tres cationes hidrata-

dos coexisten la interacción directa al catión y a través de puente de agua de la forma fenólica de la molécula de ahí el desdoblamiento de las bandas de amida subiendo o bajando de frecuencia, según el enlace afectado como se muestra en el esquema de la Figura 13, mientras en el caso del potasio la interacción es directa a través de los grupos carbonilo de la forma dienólica del herbicida, bajando de frecuencia de todas las bandas del herbicida, salvo la respiración del anillo, indicando todo ello la debilitación de los enlaces implicados en las interacciones mostradas en el esquema B. Esto es bastante relevante a la hora de tener en cuenta estos adsorbentes como portadores posibles en formulaciones de liberación lenta, y al utilizarlos como adsorbentes en suelos, ya que de la mayor o menor fuerza de interacción dependerá su idoneidad.

Otro caso especial de herbicidas que interaccionan con el agua polarizada de hidratación son las bases y ácidos, que se pueden protonar en el caso de que el catión interlaminar sea el Fe, cuya agua de hidratación está fuertemente polarizada, casi ionizada y de hecho produce en el espacio interlaminar una bajada del pH, que llega a incluso los bordes de la interlámina, favoreciendo en los casos de bases débiles la protonación y en los casos ácidos la permanencia de la forma molecular. Así se ha comprobado mediante isothermas de adsorción, preparación de complejos y caracterización mediante DRX y espectroscopia IR que los herbicidas básicos simazina y atrazina y ácidos como el 2,4-D e imazamox se adsorben en esmectitas saturadas en Fe(III).

FIGURA 14  
INTERACCION DE BASES DEBILES Y ÁCIDOS CON ESMECTITAS FÉRRICAS



El herbicida básico se protona y pasa a desplazar algún catión de cambio, en este caso protones, quedando más fuertemente retenido como ocurre en el caso de las triazinas (Celis et al. 1996) y el anión del ácido pasa de anión a su forma molecular neutra adsorbiéndose formando puente con o sustituyendo al agua (Cox et al. 2000). El papel del hierro en estos casos es fundamental, como ya lo habíamos también señalado nosotros al estudiar la retención de 2,4-D por un grupo de 22 suelos, cuyo comportamiento



Hundal et al. 2001, empleando 3 esmectitas de carga creciente demostró mediante la adsorción de fenantreno, un contaminante perteneciente a los llamados policíclicos aromáticos o PAHs, que la accesibilidad de esta superficie hidrófoba dependía tanto de la carga laminar, que cuanto mayor sea menos superficie hidrófoba permite, tal cual se representa a la derecha de acuerdo con el esquema de Laird et al. 1996, pero también depende del catión de cambio, ya que cuanto mayor sea su esfera de hidratación esta cubre de polaridad parte de esa superficie hidrófoba, impidiendo el acceso a estas moléculas hidrófobas, pero esto es menos importante que la carga, puesto que como observamos en la tabla la única esmectita potásica que adsorbe más que la sódica es la hectorita por su carga más baja.

Y por último vamos a describir el centro activo más importante de este atractivo espacio interlaminar, que son los propios cationes de cambio, que como su nombre indican, se pueden intercambiar casi siempre por otros cationes, y en el suelo como vimos esta reacción es básica en la dinámica y disponibilidad de los nutrientes catiónicos para las plantas y microorganismos. El cambio catiónico puede llevarse a cabo tanto por otros cationes inorgánicos como orgánicos y es así como se adsorben los pesticidas catiónicos como el diquat, paraquat, chlodimeform y monobuyiltin como pesticidas, estos dos últimos estudiados por nosotros (Hermosín & Pérez-Rodríguez 1981, Hermosín et al. 1993) que se adsorben en una extensión y disposición molecular que depende de la carga laminar de la arcilla o lo que es lo mismo su capacidad de cambio catiónico o CEC. Generalmente como se observa en el caso del MBT estos cationes orgánicos son atraídos fuertemente por fuerzas iónicas a las que se unen fuerzas hidrófobas y su adsorción en muchos casos supera la CCC y suele ser irreversible.

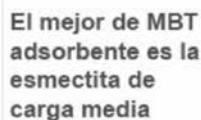
Esta adsorción interlaminar es fácilmente identificable por DRX, por el cambio en la distancia o espaciado entre las láminas, unas veces disminuye debido al desplazamiento del agua interlaminar y otras aumenta en el caso de cationes orgánicos voluminosos, dependiendo de la carga laminar y por espectroscopia infrarrojas, ya que los cationes orgánicos no están hidratados y la aparición de las bandas del catión va acompañada de la desaparición del agua de hidratación de los cationes desplazados ( $3200$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) como fue patente en el caso del clordimeform y metilbutilestaño.

### **MODIFICACIÓN: ARCILLAS PILAREADAS Y ORGANO ARCILLAS**

Esta reacción de cambio catiónico interlaminar es la que permite, transformando y agrandando este espacio, obtener materiales que sin dejar de ser naturales se pueden modificar para potenciar su papel o aplicación medioambiental. Así pueden ser intercambiados por cationes orgánicos monómeros o polímeros constituyendo las organoarcillas o por policationes metálicos hidroxilados que tras calentamiento constituyen pilares interlaminares sólidos de óxidos y las arcillas reciben el nombre de pilareadas.

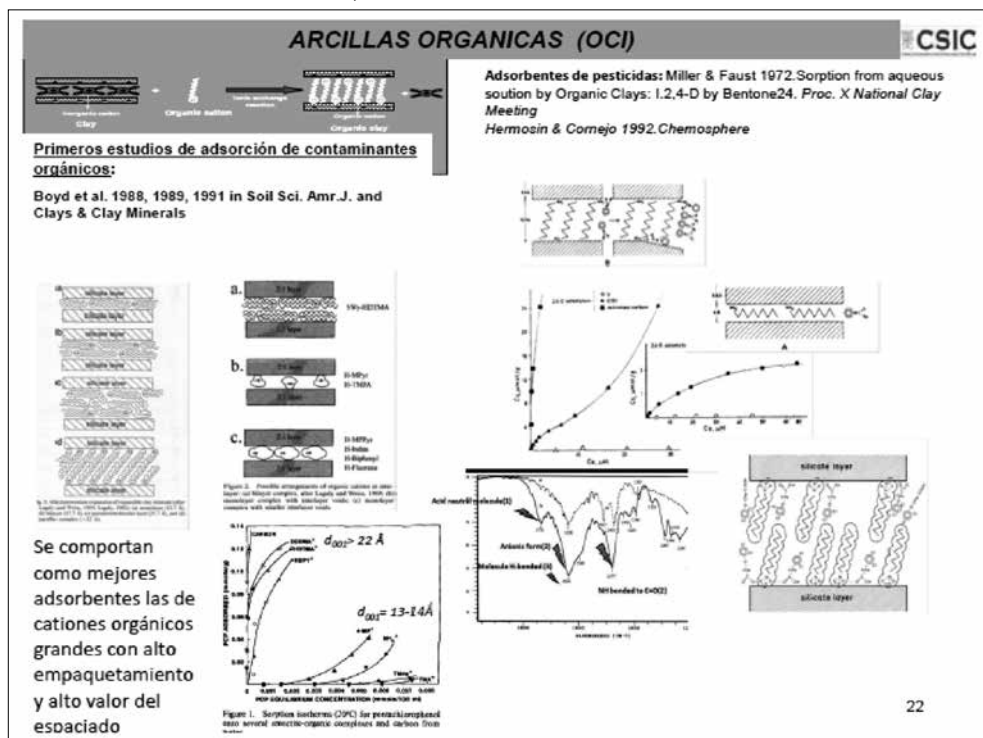
En 1934 Smith reconocía las organoarcillas como el producto de sustituir sus cationes de cambio inorgánicos por cationes alquil- o arilamonio y ya Cowan y Hardwell apuntan en un *Natura* del año 61, su posible empleo como relleno adsorbente para sepa-

**CATIONES DE CAMBIO:CAMBIO CATIONICO**



93

**FIGURA 17**  
**ESQUEMAS DE DIVERSOS TIPOS DE ARCILLAS ORGÁNICAS Y ADSORCIÓN DE PCP Y 2,4D EN ALGUNAS DE ELLAS**

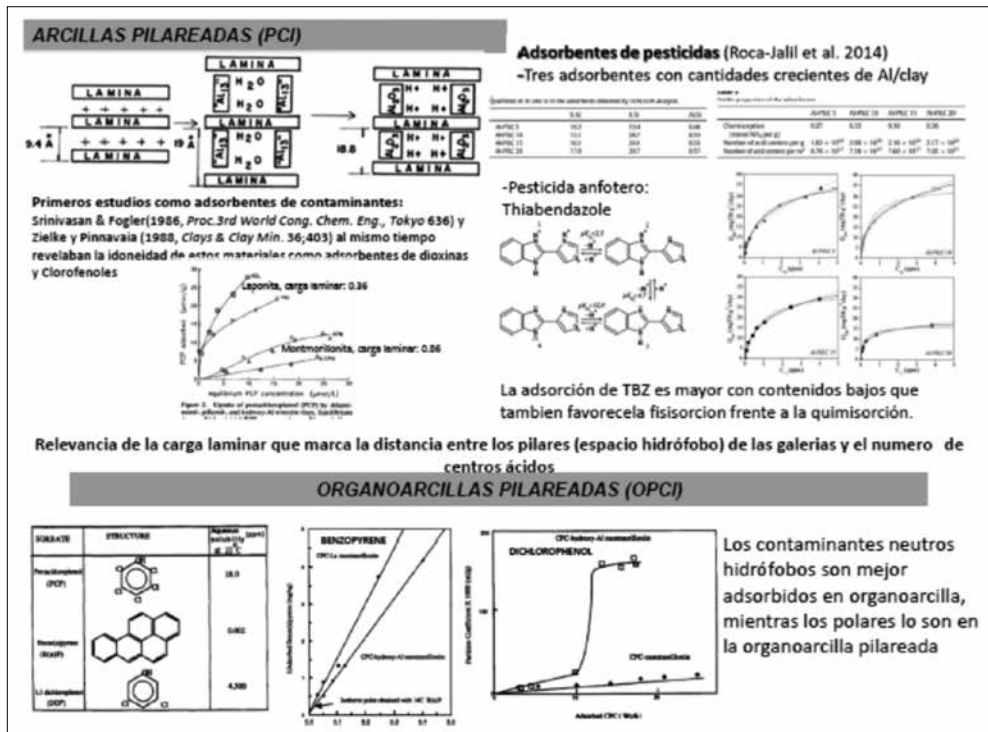


comportamientos frente a adsorbatos, por ejemplo se pone claramente de manifiesto la importancia que tiene la superficie de siloxano hidrófoba de las láminas en el caso de las organoarcillas porosas en la adsorción de PAH (Lee et al. 1998) porque son el punto inicial de anclaje para la adsorción de las moléculas aromáticas, que luego ya se van difundiendo por el espacio interlaminar dando lugar según sea la molécula a interacciones polares por puentes de H, interacciones hidrófobas incluso interacciones resonantes de electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos tanto con el hexágono formado por los oxígenos de la capa de siloxanos y como con los anillos arílicos de los arilamonios de la interlámina, que van permitiendo a los contaminantes o pesticidas orgánicos irse difundiendo en la interlámina como si de un mecanismo de partición en un solvente orgánico se tratara. En este sentido nosotros hicimos una importante aportación al revelar mediante DRX y FTIR que el herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, el 2,4-D, era adsorbido en mayor cantidad por vermiculita saturada en decilamonio que en montmorillonita decilamonio, por permitir la mayor apertura de las láminas de vermiculita, al forzar su mayor carga a colocarse los cationes de forma vertical con respecto a la lámina, la entrada de moléculas en su espacio interlaminar y que a su vez establecen puentes de hidrogeno con los grupos amino de los alquilamonios llegando algunos a existir como

aniones (Hermosín y Cornejo 1991, 1993). Por tanto hay una contribución de enlaces no solo lipofílicos sino también polares e iónicos.

Otra modificación importante mediante la reacción de cambio catiónico es la obtención de las arcillas pilareadas, que ofrecen otra forma de expandir ese espacio interlaminar aumentando a la vez su microporosidad, con pilares de hidroxio-oxicationes metálicos en la interlámina. Se obtienen mediante el intercambio de los cationes originales por policationes de Al y Fe principalmente, que posteriormente se calcinan, pierden agua y quedan los pilares de óxido y protones como compensantes de la carga, y estas arcillas pilareadas son más estables que las arcillas orgánicas. Primeramente fueron exploradas como catalizadores (Pinnavaia et al. 1984), pero pronto se empezó a visualizar su poder adsorbente para contaminantes orgánicos como sólidos microporosos (Zielke&Pinnavaia 1989). Su tamaño de microporo viene marcado por la distancia entre las cargas de la lámina y puede ser modulado escogiendo esmectitas de distinta carga.

FIGURA 18  
ESQUEMA DE ARCILLAS PILAREADAS Y ADSORCIÓN DE ALGUNOS CONTAMINANTES Y PESTICIDAS

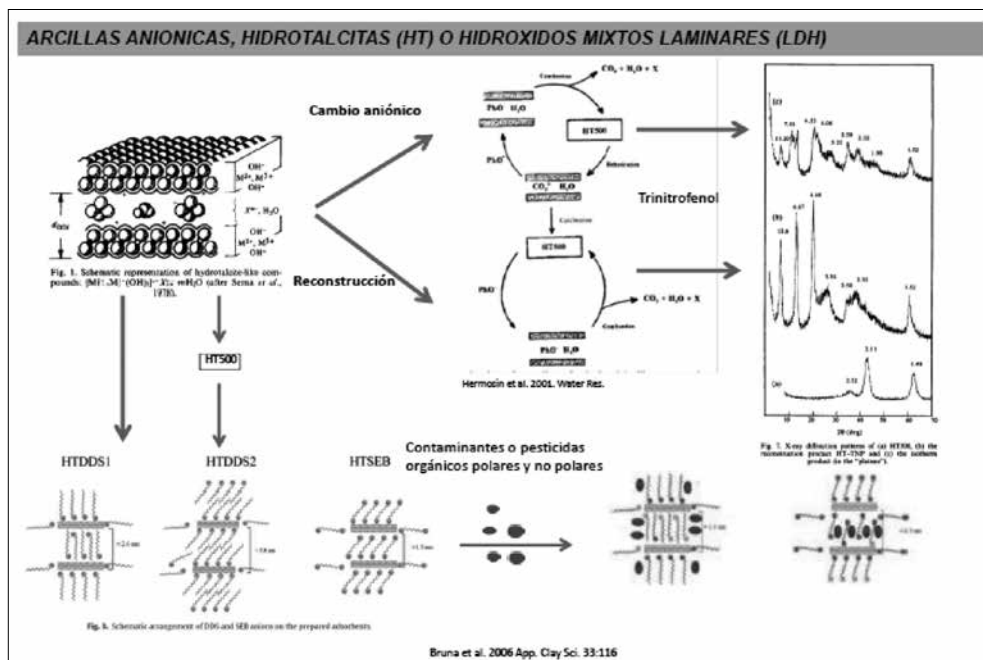


Zielke y Pinnavaia(1989) demuestran que la adsorción de pentaclorofenol se favorecida en esmectitas de carga laminar baja, que ofrecen galerías mayores, con cierta hidrofobicidad, para albergar estas moléculas. Dado que en general esta modificación casi aumenta la polaridad o hidrofilia del espacio interlaminar y parecen mejores adsorbentes para moléculas polares y de tamaño pequeño. Roca-Jallii et a. 2014 recientemente estudiando diversas arcillas pilareadas en este caso modificando una única bentonita con distintas cantidades de aluminio-polication, lo que produce arcillas pilareadas con distinta superficie porosidad y centros ácidos, demuestran también que la adsorción de una moléculaplana pero voluminosa como el fungicida thiabendazol se ve favorecida a contenidos bajo de estos pilares, precisamente la Al-PIL10, a los que corresponde precisamente el mayor número de estos centros ácidos por unidad de superficie. Además estas arcillas pilareadas por resistir altas temperaturas y si se dopan con algún metal de transición que catalice la descomposición del contaminante tienen la gran ventaja de poder reciclarse (Pinnavaia et al.1984). También dentro de estas modificaciones, es posible rizar el rizo, que diríamos y así Srinivasan y Fogler (1990) sintetizaron una arcilla pilareada mixta conteniendo pilares orgánicos (cetipiridinium) e inorgánicos de oxoaluminio, para ensayarlo como adsorbente de contaminantes orgánicos con diverso carácter y polaridad, como diversos clorofenoles, demostrando que los comportamientos de estos adsorbentes dependían del carácter polar o hidrófobo del adsorbato.

Me vais a perdonar mi extensión en estructuras y centros activos, pero en este punto no puedo dejar de referirme aunque solo sea de forma somera a las antípodas de las arcillas de suelo o arcillas aniónicas, porque ha sido un sistema muy estudiado por nosotros y fuente de fructíferos proyectos con el grupo de M. Ángeles Ulibarri de la Universidad de Córdoba. Estas arcillas aniónicas e hidróxidos mixtos laminares aunque son menos abundantes en la naturaleza, tienen la gran ventaja de sintetizarse fácilmente y son unos magníficos adsorbentes de contaminantes y pesticidas principalmente los aniónicos o ácidos, que son precisamente los más peligrosos por ser los menos retenidos por los suelos y ser así fácilmente transportados hacia aguas subterráneas o superficiales. Si me habéis seguido hasta aquí, su comportamiento es muy fácil de entender: su estructura consiste láminas de brucita donde algunos  $Mg^{2+}$  se sustituyen isomórficamente por  $Al^{3+}$  con lo que, justo al contrario que pasaba en las arcillas catiónicas, estas lámina se cargan positivamente y esta estructura laminar se completa con aniones más o menos hidratados que se colocan en los espacios interlaminares para compensar esta carga laminar. Estos aniones son cambiables al igual que lo eran los cationes en los filosilicatos y mediante este cambio se pueden adsorber contaminantes aniónicos tanto inorgánicos como orgánicos.

Pero una de las enormes ventajas que tienen sobre las arcillas catiónicas es que, al calentar se convierten en aún mejores adsorbentes por la propiedad que tienen de regenerar su estructura laminar en medio acuoso, adsorbiendo los aniones, que en el caso que nos ocupa serían contaminantes aniónicos, que haya en el medio, reacción que a su vez permite el reciclado al adsorbente inicial como se muestra en la parte alta central de la Figura 19. Así hemos estudiado la adsorción de contaminantes ácidos como el trinitrofenol o pesticidas ácidos como el dicamba, clopiralida, imazamox, etc...Al

**FIGURA 19**  
**ESQUEMA ESTRUCTURAL DE LAS HIDROTALCITAS O ARCILLAS ANIÓNICAS,**  
**SUS MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE ANIONES, SU MODIFICACIÓN A**  
**ORGANOHIDROTALCITAS Y LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS HIDRÓFOBAS Y POLARES**



igual que las arcillas estos aniones interlaminares compensadores de la carga positiva laminar pueden sustituirse por aniones orgánicos de cadenas alquílicas largas del tipo surfactantes como el dodecil sulfato o de ácidos grasos como anión sebacato, que permiten, según el grado de saturación de la capacidad de cambio aniónico obtener organohidrotalcitas con distinto grosor y densidad de la interlámina orgánica que posibilitan la adsorción de contaminantes o pesticidas orgánicos polares y no polares como los que aquí se muestran (carbetamida, metamitron, alaclor o metolaclor).

Un último tipo de modificación que puede hacerse en ambos tipos de arcilla y que recibe el nombre de funcionalización, es cuando el catión orgánico que se introduce en la interlámina o se asocia a los silanoles, contiene un grupo funcional capaz de interaccionar específicamente con el tipo de contaminantes elegido o ejerce una función específica. Vamos a ver un ejemplo con tres tipos arcillas: de dos de tipo catiónicas o clásicas, una esmectita y una sepiolita y otra de ellas aniónicas y como se pueden funcionalizar para adsorber o eliminar metales pesados de aguas, para lo que hay que seleccionar previamente el agente modificante adecuado en cada caso.

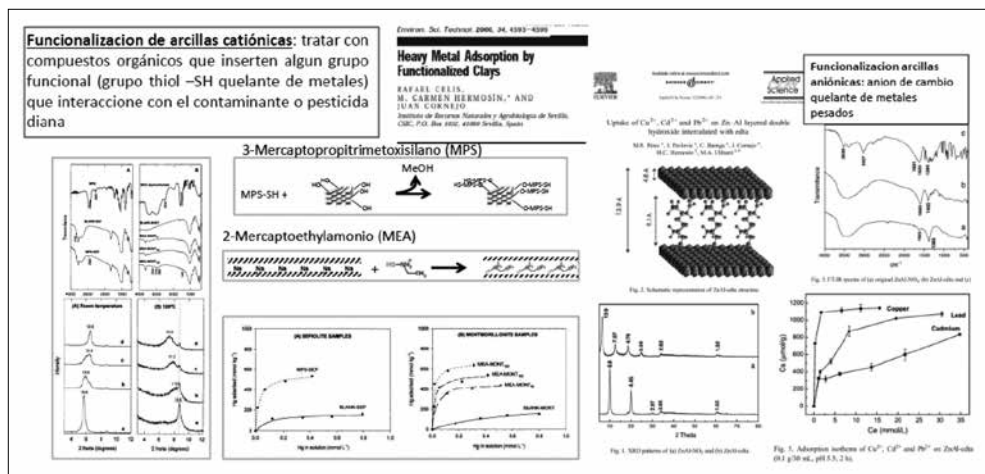
Tanto la esmectita como la sepiolita, por poseer ambas capacidad de cambio catiónico, ya en su estado natural adsorben los metales ensayados, Zn, Pb y Hg, como cationes de cambio si bien de forma limitada y para aumentar su capacidad se buscaron

reactivos capaces de introducir grupos tioles, ya que por su poder quelante hacia estos metales, pensamos pudieran aumentar dicha capacidad de adsorción de los mismos. En el caso de la sepiolita el reactivo modificante elegido fue el mercaptopropiltrimetoxisilano capaz de reaccionar con los silanoles y transformarlos en tioles, mientras que en el caso de la esmectita fue el catión 2-mercaptoethilenamonio que al introducirlo mediante cambio catiónico en el espacio interlaminar una esmectita, los grupos tioles quedaban distribuidos en él, como se comprobó por espectroscopia IR y Difracción de rayos X. Estos tratamientos (Figura 20) consiguieron mejorar la adsorción de los metales pesados, sobretudo en el caso del mercurio, que fue el que mostró mejor comportamiento, la capacidad de adsorción se llega a multiplicar casi por 6 y en el caso de la esmectita, era mayor cuanto mayor era el número de cationes mercapto en la interlámina (Celis et al. 2000).

De la misma forma el caso de la arcilla aniónica se introdujo de anión interlaminar etilendiamin-tetracetato, por su conocido poder quelante para diversos metales pesados y la arcilla funcionalizada se obtenía a partir de una hidrotalcita sintetizada con aniones nitratos en su interlámina, intercambiándolos con etilendiamin-tetracetato sódico en solución (Figura 20). La inserción de estos aniones EDTA en la interlámina se comprobó por DRX y espectroscopia IR que mostraban su presencia en forma de bicapa y la adsorción de los metales resulto de una capacidad máxima cercana en todos los casos a 100-1100  $\mu\text{mol/gr}$  lo que indicaba el éxito e idoneidad del tratamiento (Perez et al. 2004). En este caso según sea el soporte de que partimos el agente modificante es diferente y es importante esta adecuación.

FIGURA 20

### ARTÍCULOS CON DIAGRAMAS Y RESULTADOS DE FUNCIONALIZACIÓN DE ARCILLAS PARA CONVERTIRLAS EN ADSORBENTES ESPECÍFICOS DE METALES PESADOS



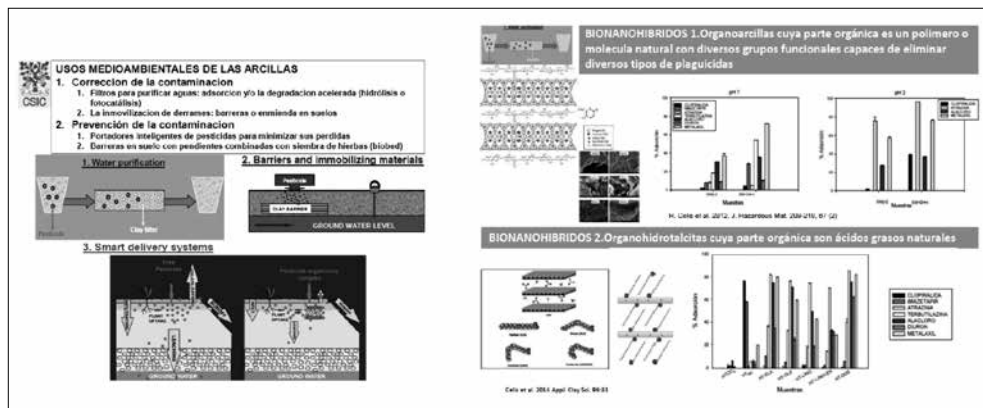
Todo este tipo de aportaciones que estudian los mecanismos de interacción de contaminantes con arcillas, así como las posibles vías de modificación de estas, sin duda facilitan el diseño y selección de adsorbentes, que podríamos llamar en el *argot* de hoy, inteligentes y que sin duda viene asistido por el conocimiento preciso de la estructura molecular de los mismos y el mecanismo de interacción a nivel molecular con los contaminantes o pesticidas que constituyen la diana, aspecto no siempre suficientemente valorados en Ciencias Agrarias, ni casi en Recursos Naturales. Esta posibilidad de modificación de arcillas mediante la inclusión en su estructura de agentes modificantes buscando su mejora como adsorbente específico constituyo a partir de los 90, una gran línea de investigación e innovación que aún sigue sorprendiendo con imaginativos hallazgos. A nosotros nos permitió sobrevivir casi una década con proyectos en el área de Tecnologías Medioambiental, ya que no eran entendidos en la nuestra de Ciencias Agrarias, pero lo peor es que hoy sigue ocurriendo lo mismo con algunos aspectos. Pero vuelvo al tema principal perdonen el inciso.

Y ahora la pregunta que procede es: ¿Sirve todo esto para para algo? ¿Tiene carácter práctico? La respuesta es sí y lo vamos a ver enseguida resumiendo con algunos de las aplicaciones de carácter medioambiental de estos minerales de la arcilla, que se derivan de todo lo contado hasta aquí. Las arcillas naturales o modificadas, entre otras muchas aplicaciones se pueden emplear tanto como correctores de la contaminación como filtro de descontaminación de aguas o en el suelo como barreras para impedir el percolado de contaminantes a las aguas subterráneas y lo que es más útil en prevenir o minimizar esta contaminación al emplearlas como soporte de plaguicidas en formulaciones de liberación lenta, hoy llamadas “inteligentes”.

La aplicación de las arcillas como filtro para descontaminar aguas, va implícita en todos los trabajos donde se estudia la adsorción de contaminantes o pesticidas por estos minerales naturales o modificados desde sus disoluciones acuosas y ya hemos visto muchos ejemplos, en este caso señalamos la eliminación tanto del herbicida ácido 2,4-D como del herbicida básico prometon por arcillas alquilamonicas donde se retienen por fuerzas polares e hidrófobas. Si bien dado que el uso final de las aguas puede ser el consumo humano, hoy la tendencia es a que el agente modificador sea una molécula o polímero natural y que permita la eliminación simultánea de varios contaminante o pesticidas, que pueden encontrarse a la vez en las aguas. Novedosamente a estas arcillas se les llama bionanohíbridos y las voy a ilustrar con dos ejemplos:

- 1) Una esmectita modificada con quitosano, polímero natural de cierta abundancia en la naturaleza y que en su estructuras de heterociclos encadenados, presenta tanto con grupos aminos protonables como hidroxilos con cierto carácter ácido. El polímero no llega a penetrar en la interlámina y en su mayoría se sitúa en la superficie externa y recubriendo las partículas, por lo que el nanohíbrido resultante en el microscopio de barrido se asemeja más al quitosano que a la arcilla, resultando ser un buen adsorbente de diversos plaguicidas como se muestra en los gráficos de la derecha, y el tipo de molécula pesticida favorecida en la adsorción depende del pH, que no solo les afecta a ellas (ácidas, básicas o polares) sino a

**FIGURA 21**  
**A LA IZQUIERDA SE MUESTRAN 3 APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES DE LAS**  
**ARCILLAS Y A LA DERECHA EL ESTUDIO DE ALGUNA DE ELLAS (BIONANOHÍBRIDOS)**  
**EN LA ELIMINACIÓN DE PLAGUICIDAS A NIVEL DE LABORATORIO**



la carga del quitosano, lo que podría hacer más completo el tratamiento de las aguas.

- 2) Otro bionanohíbrido ensayado últimamente es el derivado de hidrotalcita saturada en ácidos grasos (AG) de enlaces saturados y otros con algún enlace insaturado y con posición *cis* o *trans* con respecto a estos y a efectos comparativos también se empleaba la hidrotalcita dodecilsulfato. En general todas mostraban buenas capacidades para eliminar los pesticidas orgánicos polares o neutros, si bien diferencias tan sutiles como la presencia del doble enlace y la posición *cis* o *trans* se traducían en diferencias apreciables en la cantidad de pesticida eliminado y siempre la organoarcilla con dodecilsulfato presento mejor comportamiento, Esto se explica fundamentalmente debido a la conformación tomada por los AGs en la interlámina y el volumen y polaridad de la molécula del plaguicida en cuestión.

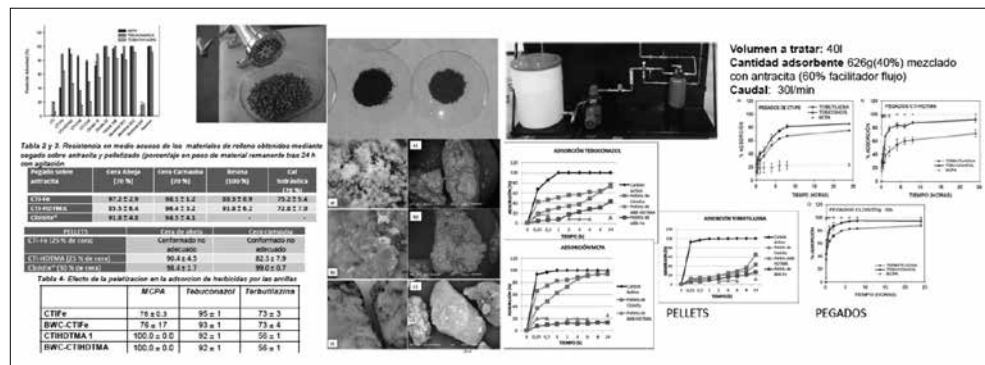
Hasta hace 5-6 años, este aspecto de aplicación de las arcillas únicamente lo habíamos enfocado como estudios básicos sobre adsorbentes arcillosos a nivel de laboratorio, pero precisamente en los dos últimos proyectos que tuve, un excelencia-motriz de parca financiación, que felizmente fue completada con un contrato tecnológico del MINECO denominado RECUPERA2020 y cuyo objetivo era desarrollar tecnología innovadora y sostenible para la mejorar el entorno rural en Andalucía, pudimos abordar el desarrollo de un sistema filtrante de aguas a escala precomercial para casas o pequeñas industrias o explotaciones agroalimentarias en el entorno rural. También se tuvo en cuenta la puesta en valor de un material de bajo coste, rechazo de una cantera cuyo material valioso era utilizado en las industrias cerámicas de Bailen, para las que también este tipo de empleo suponía una posible fuente de diversificación e incluso un nicho de empleo. En aquellos momentos habíamos terminado un monitoreo de aguas superficiales y subterráneas a

lo largo del Valle de Guadalquivir en el que habíamos comprobado existían numerosas zonas con niveles muy altos de herbicidas y fungicidas empleados en el olivar y lo enfocamos a la eliminación simultánea de estos: terbutilazina, MCPA y tebuconazol.

En estas escalas ya hay que valorar aspectos que no se tienen en cuenta a nivel de laboratorio como por ejemplo no solo que afinar la elección del adsorbente arcilloso en función de su capacidad para eliminar estos plaguicidas del agua, sino aspectos como que el flujo del agua sea el adecuado, que las partículas de arcilla no se escapen del tanque de tratamiento y nos obturen las bombas y válvulas del sistema de filtrante. Lo que era una ventaja para su poder adsorbente, su pequeño tamaño, el que pudieran expandirse hasta casi formar un gel de forma que pueden pasar por las membranas es un grave problema en un sistema filtrante, pero todo esto puede evitarse formulándolas en tamaños más grandes, mezclándolas convenientemente con un agente apelmazante o pegante, que las mantenga en formas de mayor tamaño, que resista el paso del agua y que no afecte su poder adsorbente, para que puedan competir con el carbón activo. Y además todo ello hay que escalarlo, desde la preparación y modificación ad-hoc de la arcilla tal cual la cogemos como rechazo del yacimiento, hasta su modificación y formulación, tal como debería colocarse en el filtro, para su posible disponibilidad en mercado en cantidades adecuadas. Después abordar el diseño, desarrollo y funcionamiento del sistema en sí para lo que contamos con la inestimable ayuda del Centro Tecnológico Innovarcilla de Bailen que participó como subcontratado en ambos proyectos.

En primer lugar determinamos la capacidad adsorbente de la arcilla de bajo coste que llamada indistintamente CTI (por habérsela suministrado el centro tecnológico Innovarcilla) o AAB (arcilla blanca de Bailen), tratándola primeramente para eliminar carbonatos y así subir su proporción de esmectita, y modificándola mediante saturación en catión hierro, quitosano y alquilamonio cuaternario, hexadeciltrimetilamonio), comparándolas con otras obtenidas de arcillas puras y otras organoarcillas comerciales, llevándonos a seleccionar nuestra CTI saturada en hierro y hexadeciltrimetilamonio, junto a la organoarcilla comercial cloisita, para comparación final en el sistema. Igualmente se probó su formulación en forma de gránulos, pellets y pegados sobre antracita, con agentes como dos ceras alimenticias naturales y resinas, de los que se midió su resistencia al agua, que fue la que determinó la elección ya que todos los agentes aglomerantes, dado su carácter orgánico mantenían o incluso mejoraban la capacidad de eliminación de los pesticidas de las aguas (Duran et al. 2019). Las pruebas en el sistema precomercial, de escala semipiloto, se realizaron con nuestras arcillas CTI modificadas con hierro y HDTMA y cloisita en forma de pellets y pegados en las condiciones que aparecen la Figura 22. Estos se ponían en el fondo del tanque mezclados con antracita al 40% que por su baja densidad y mayor tamaño de partícula facilitaba el flujo. Comprobamos que los pegados de la CTI modificada con el alquilamonio eran casi tan eficaces como el carbón activo, con la ventaja en este caso para la zona de Bailen de poderse reciclar en material cerámico con menor consumo energético y que los márgenes de coste de esta arcilla, que serían prácticamente los de su carga y transporte, con respecto a otras similares del mercado que se señalan en la tabla podría permitir el gasto que supondría su preparación y empaquetado.

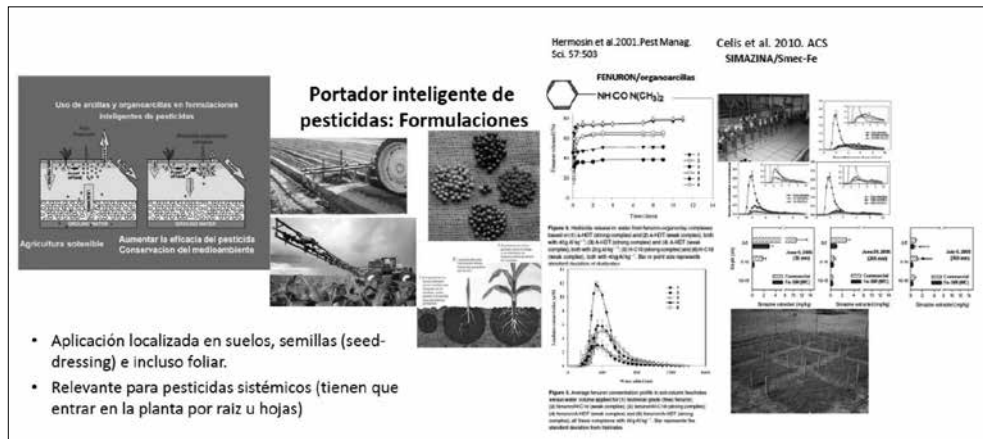
**FIGURA 23**  
**SELECCIÓN DE LA ARCILLA, GRANULACIÓN, POLITIZACIÓN O PEGADO DE LA**  
**ARCILLA COMO MATERIAL DE RELLENO DEL SISTEMA FILTRANTE**



Otra segunda aplicación de las arcillas naturales y modificadas es como portador inteligente de pesticidas y este es uno de los aspectos que más hemos trabajado tratando de sistematizar el tipo de molécula de pesticida (polares, ácidos o básicos) con el tipo de arcilla que mejor actuara de portador inteligente para liberarlo lentamente en el suelo y ejerciera de forma más dirigida o precisa su acción, a la vez que minimizara las pérdidas causantes de los efectos adversos, como es su presencia en agua. Por ello nuestro interés ha estado fundamentalmente dirigido a herbicidas, y últimamente fungicidas, sistémicos porque son los que para ejercer su acción tienen que ser absorbidos por las raíces y distribuirse por el interior de la planta y que por tanto se aplican al suelo, en general en forma de solución o suspensión pulverizada. Nuestras formulaciones podrían permitir su aplicación inyectada a 2-3 cm de la superficie, con lo que no solo disminuirían las pérdidas por percolación y escorrentía del suelo, sino las asociadas a su forma clásica de aplicación, como es la deriva por el aire (Figura 24). Y entre los herbicidas también se han elegido aquellos que son necesarios aplicar en cultivos relevantes para Andalucía y que sabemos por monitoreo propio (Hermosín et al. 2013) y de otros autores, que su presencia va en aumento, como son los que se aplican al olivar, los hortícolas, leguminosas, cereales, frutales y el césped deportivo. Las arcillas la hemos empleado tanto las naturales saturadas casi siempre en Fe y las orgánicas alquilamonicas de cadena larga, hoy asequibles comercialmente y últimamente las bionanohíbridas dado su carácter más sostenible. Casi siempre del tipo esmectita porque dada la accesibilidad de su espacio interlamilar son las que mejor facilitan el anclaje y posterior liberación del pesticida a soportar, aunque en el caso de herbicidas ácidos y básicos, incluso polares, también se han empleado hidrotalcitas y organohidrotalcitas.

Basándonos siempre en comprobar los mecanismos de interacción a nivel molecular soporte-pesticida y a la vez diversificando los modos de preparación del complejo o formulación arcilla-pesticida las hemos desarrollado para numerosos herbicidas y últimamente fungicidas sistémicos de los que destaco el fenuron, muy usado en frutales (Hermosín et al. 2002) simazina (Celis et al. 2010) y el imazamox, este último usando

**FIGURA 24**  
**EN LA PARTE IZQUIERDA SE MUESTRAN APLICACIONES DE ARCILLAS COMO**  
**PORTADORES INTELIGENTES DE PLAGUICIDAS EN FORMULACIONES DE LIBERACIÓN**  
**CONTROLADA Y EN LA DERECHA ESTUDIOS CONCRETOS DE COMPORTAMIENTO**  
**MEDIOAMBIENTAL DE FORMULACIONES DE FENURON Y SIMAZINA**

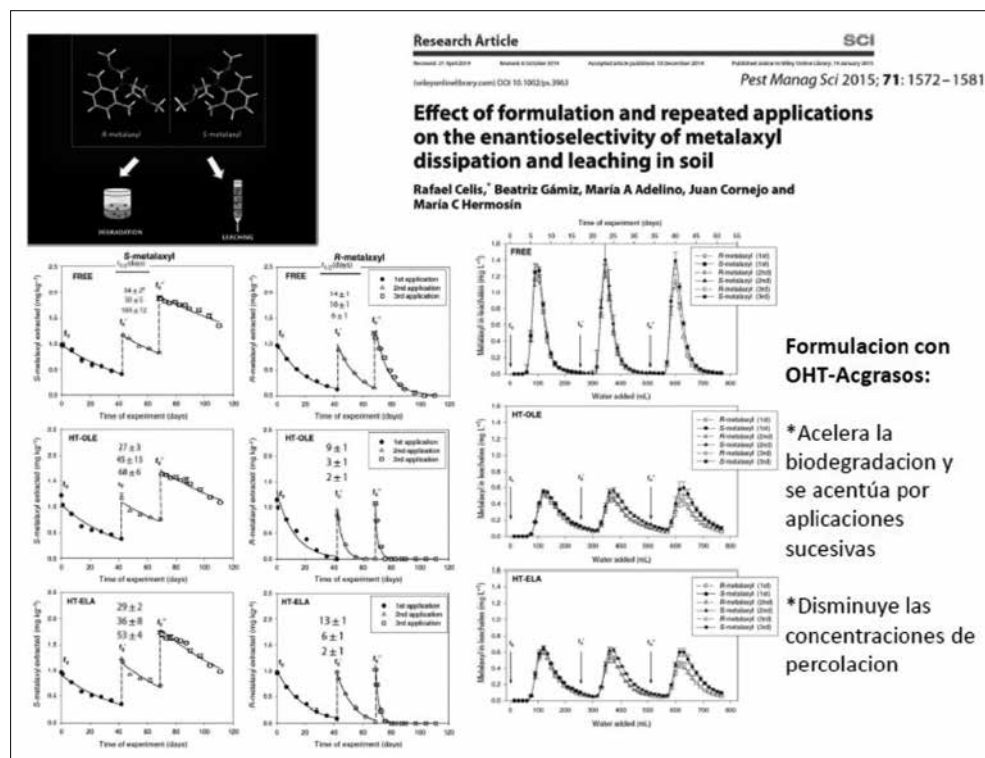


como soporte hidrotalcitas se prepararon dos tipos de formulaciones y se comparan con otros 3 tipos sobre una organoesmectita en este caso comercial (Khatem et al. 2019), en todos los casos se probaba que la preparación de los formulados ofrecía la posibilidad real de minimizar el impacto sobre aguas, al disminuir la concentración del plaguicida en escorrentías y percolados de suelos a la vez que ofrecían un tratamiento más localizado (Figura 24). Realmente hemos llegado en el caso de la terbutilazina y el MCPA a desarrollar este tipo de formulación a escala precomercial pero las empresas, hay pocas que arriesguen por su cuenta a partir de ahí.

Por ultimo voy a introducir un aspecto interesante abordado por nuestro grupo como es la quiralidad de los plaguicidas y algunos compuestos de señalización de las plantas, que tienden a ser cada vez más empleados como agroquímicos naturales, en relación con las formulaciones con arcillas. El metalaxil es un fungicida quiral, esto es, tiene dos formas idénticas en formula y estructura molecular pero que son como objeto e imagen en un espejo y esto hace que uno el isómero S sea eficaz y también fácilmente biodegradable en suelos, mientras el otro isómero R no es eficaz y no se degrada tan fácilmente por lo que se va acumulando en el suelo de donde puede pasar a las aguas. Aunque ya hay empresas que están fabricando únicamente el isómero eficaz, pero a un coste a veces no asequible al agricultor. Por eso se creyó interesante abordar este problema con distintos manejos posibles en el suelo, como es el determinar los posibles efectos que la aplicación sucesiva de este fungicida de forma libre y formulado sobre bionanohíbridos de hidrotalcita-ácidos grasos en su persistencia en el suelo y percolado, teniendo en cuenta su quiralidad. En este caso se hizo un seguimiento de la degradación en suelos mediante incubación apropiada mostrando que la aplicación repetida o sucesiva aumentaba la degradación de ambos isómeros tanto en su forma libre como formulado con

las bionanohidrotalcitas, pero siempre más pronunciado para el R, mientras que el S se acumulaba en el suelo. Pero cuando el fungicida se aplicaba formulado, observamos una diferencia importante y es que sobre todo el isómero R biodegradaba más rápidamente que el libre, como recogen los números centrales de la Figura 25 (Celis et al. 2017), lo que nos indicaba que o bien los microorganismos o sus enzimas degradadores tienen posible preferencia por asociarse a estas OHT y potencian de esta forma su degradación, aunque en todos los casos de los suelos tratados formulados la cantidad de metalaxil que percolaba del suelo si era bastante menor.

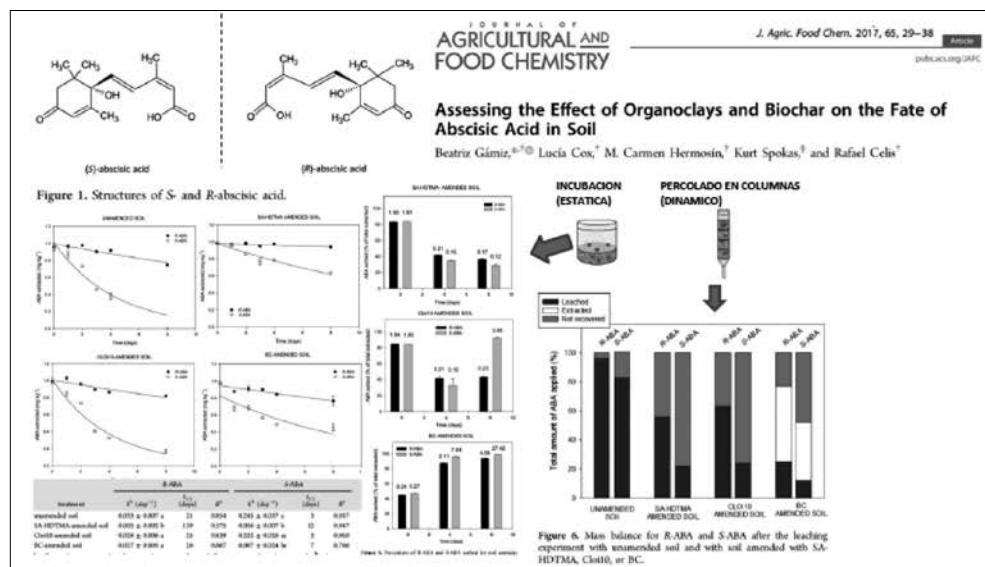
**FIGURA 25**  
**EFFECTO DE LA FORMULACIÓN CON ARCILLAS Y LAS APLICACIONES REPETIDAS EN EL COMPORTAMIENTO Y SU DISTRIBUCIÓN QUIRAL EN EL SUELO DEL FUNGICIDA METALAXIL**



Y ahora volviendo a la rizosferapodemos pensar que las arcillas en sus distintas versiones que hemos visto aquí, sobre todo los bionanohíbridos pudieran ser la clave de un manejo más sostenible de los agroquímicos y en general de todos aquellos procesos que ocurren en la rizosfera y son fundamentales para el buen desarrollo de la planta y por tanto para la agricultura. Veamos un ejemplo estudiado recientemente por mis colaboradores, en el que se aborda el comportamiento en el suelo del ácidoabscísico un compuesto alelopático emitido por las raíces de las plantas, con funciones sobre

el crecimiento de la planta y germinación de semillas y que se ha propuesto por la AEPLA como bioherbicida herbicida y que además es quiral. Exploramos que efecto podría tener la adición de dos enmendantes al suelo, organoarcillas alquilamonicas una de preparación propia y otra comercial y el biocarbón, un material residual empleado desde la antigüedad, pero hoy de rabiosa actualidad como enmendante de suelos. Pues bien cuando se añaden estos enmendantes al suelo y se realizan experimentos de incubación que son estáticos y percolación en columna de carácter dinámico, los resultados que aquí mostramos nos indican que estos enmendantes todos aumentan la retención de ABA por el suelo y por tanto disminuyen las cantidades que se pierden por percolación, pero el efecto sobre la biodegradación y enantioselectividad es más diverso y complicado, aunque esta última en general disminuye.

**FIGURA 26**  
**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ORGANOARCILLA Y BIOCARBÓN AL SUELO EN EL COMPORTAMIENTO Y DISTRIBUCIÓN QUIRAL DEL ÁCIDO ABCÍSCICO**



La mayor diferencia corresponde en ese caso a la esmectita SA-HDTM que parece proteger a este compuesto frente a la degradación de los microorganismos. La evolución con el tiempo tan distinta observada en los resultados de la adsorción, medida como coeficiente de distribución in situ en la incubación, en los tres suelos enmendados indica comportamientos muy diferentes entre los enmendantes, disminuyendo en unos, aumentando en otros, incluso comportamientos diferentes frente a los distintos isómeros. Por último la percolación, reflejada en el balance de ABA recogido en cada fase, percolados y suelo, se observa que disminuye en todos los casos siendo más eficaz el biocarbón que las organoarcillas, y es en este donde quedan residuos de ABA aun disponibles en

el suelo, mientras en los otros casos no, o se ha degradado o enlazado de manera fuerte e irreversible a los enmendantes. Todo esto viene a demostrar los procesos tan complicados que pueden seguir los compuestos de señalización o alelopáticos que emiten las raíces de las plantas y que son tan necesarios para el buen desarrollo de las mismas y que dependen del entorno mineral con que se encuentren y por tanto del manejo adecuado de este.

Con esto llego ya al final, en el que quiero enfatizar que el entorno radicular ha de volver a ser explorado en relación a su interacción con los minerales de la arcilla y el complejo órganomineral del suelo a través del comportamiento de sus exudados, microorganismos asociados, materia orgánica de suelo y las ventajas que hoy ofrecen las técnicas actuales no invasivas, de imagen y microscopia combinadas con las muy diversas espectroscopias de identificación molecular, pues se prometen un sinnúmero de hallazgos por llegar. En este entorno radicular se adivina un futuro de aspectos relevantes por descubrir en el papel de los minerales de la arcilla y que, de esta ciencia, que a veces pueda parecer muy básica, derivará sin duda tecnología para una agricultura más sostenible, precisa e inteligente, que no solo sea capaz de conservar sino incluso mejorar la calidad de nuestras tierras y aguas, o lo que es lo mismo de nuestro planeta.

Antes de terminar, me voy a permitir pasar a los agradecimientos desde mi familia, padres y hermanos, especialmente a mi madre y a una profesora, Sor Ángela Peñacoba, que me pusieron en el camino de abordar una titulación superior, a mis maestros, los Profs. F. González-García, J.M. Trillo, G. Munuera, J.L. Pérez-Rodríguez y Francisco Martín, que me hicieron enamorarme de la Química Inorgánica, de la Química de Superficies y de las Arcillas y Suelos, en cuyos entresijos ya fui profundizando con el Prof. J.L. White en USA y con mi compañero principal de trabajo y vida, J. Cornejo, todos ellos en mayor o menor medida responsables de mi vocación y pasión por la Ciencia. Y todos los que entraron como alumnos y forman ahora el núcleo sólido de “nuestro” grupo: Lucía Cox, Rafael Celis, Beatriz Gámiz, M.J. Calderón, Miguel Real, Pilar Vellarde y Gracia Facenda, otros que por un tiempo largo o corto pasaron y contribuyeron con sus trabajos a acrecentar nuestros conocimientos, Antonio Mora, M. José Carrizosa, Ángel Albarrán, Javier Belderrein, Marta Rodríguez-Cruz, Marian Adelino, Alegría Cabrera, Anabel Cañero, Inés Aguilar, Manuel García-Jaramillo, Rocío López-Cabeza y a otros muchos; en general a todos los que fueron mis compañeros del IRNAS que me harán recordar siempre nuestro, primero Centro y después Instituto, como un lugar donde además de trabajar y cabearnos, hemos pasado muy buenos ratos. A dos colaboradores que con sus grupos fueron compañeros en muchos proyectos coordinados los Prof. M. Ángeles Ulibarri y Antonio López-Piñero, de las Universidades de Córdoba y Extremadura. Y por último y principal, a mi familia directa, mi marido e hijos, porque gracias a que ellos aceptaban con naturalidad todo el tiempo que les robaba, nunca me lo hicieron notar y, finalmente, dedicar todo esto a la generación futura de mis nietos, a ver si alguno se decide a ser investigador, aunque yo no lo vea.

## REFERENCIAS

- AHLRICHS, J.L.; SERNA, C. & SERRATOSA, J.M. 1975. Structural hydroxyls in sepiolites. *Clays & Clay Minerals* 23: 119-124.
- BANFIELD, J.; BARKER, W.W., WELCH, S. & T AUTON, A. 1999. Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96: 3404-3411.
- BARRER, R.M. 1989. Shape-selective sorbents based on clay minerals: a review. *Clays & Clay Minerals* 37: 385-395.
- BISWAS, B., SARKAR, B., RUSMIN, R. & NAIDU, R. 2015. Bioremediation of PAHs and VOCs: Advances in clay mineral-microbial interaction. *Environment International* 85: 168-181.
- BRADY, N.C. & WEIL, R.R. 2008. The Nature and Properties of Soils, 14<sup>th</sup> Edition (Prentice Hall).
- BROWN, G., GREEN-KELLY, R. & NORRISH, K. 1952. Organic derivatives of montmorillonite: *Nature* 169, 756-757.
- CABRERA, A., CELIS, R. & HERMOSÍN, M.C. 2016. Imazamox-clay complexes with chitosan- and iron(III)- modified smectites and their use in nanoformulations. *Pest Manag.Sci.* 72: 1285-94.
- CARRIZOSA, M.J., HERMOSÍN, M.C., KOSKINEN, W.C. & CORNEJO, J. 2003. Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 67, 511- 517.
- CARRIZOSA, M.J., KOSKINEN, W.C., CARRIZOSA, I. & HERMOSÍN, M.C. 2004. Sorption of isoxaflutole and DKN on organoclays. *Clays & Clay Minerals*, 52, 341-349.
- CARRIZOSA, M.J., KOSKINEN, W.C. & HERMOSÍN, M.D.C. 2004. Interactions of acidic herbicides bentazon and dicamba with organoclays. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 68, 1863-1866
- CELIS, R., CORNEJO, J. & HERMOSÍN, M.C. 1998. Textural properties of synthetic clay-ferrihydrite associations. *Clay Minerals* 33, 395-407, 1998.
- CELIS, R.; HERMOSÍN, M.C. & CORNEJO, J. 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. & Technol.* 34: 4593-4599.
- CELIS, R., HERMOSÍN, M.C., COX, L. & CORNEJO, J. 1999. Sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids. *Environ. Sci. & Technol.* 33, 1200-1204.
- CHIOU, C.T. (1989). Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soils organic matter. In, Sawney et al. (eds) *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, SSSA Special Pub. Series No.22, Madison, WI, p. 1-29.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J. & FREED, V. H. 1979. A physical concept of soil-water equilibrium for nonionic organic compounds. *Science* 206:831-832.
- CHIOU, C.T., PORTER, P.E. & SCHMEDDING, D.W. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. & Technol.* 17:227-231.
- CORNEJO, J., CELIS, R., COX, L. & HERMOSÍN M.C. 2004. Pesticide-clay interactions and formulations. En: *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications (Chapter 8)*, F. Wypych & K.G. Satyanarayana (eds). Lewis Publishers, Amsterdam, pp. 247-266.
- COWAN, C.T. & HARDWELL J.M. 1961. An Organo-clay complexes for the separation of Dichlorobenzenes using gas Chromatography. *Nature*, 190: 712.
- COX, L., HERMOSÍN M.C. & CORNEJO J. 1993. Adsorption of methomyl by soils of southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27:837-849.
- COX, L., HERMOSÍN M.C. & CORNEJO J. 1995. Adsorption and desorption of the herbicide thiazafuron as a function of the soil properties. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 58:305-314.
- COX, L., HERMOSÍN M.C., CELIS R. & CORNEJO, J. 1997. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res.* 31:1309-1316.
- CORNEJO, J., CELIS, R., PAVLOVIC, I. & ULIBARRI, M.A. 2008: Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, 43, 155-176.

- DURAN, E.; BUENO, S.; HERMOSÍN, M.C., COX, L. & GAMIZ, B. 2019. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water. *The Science of the Total Environment* 672: 743-751.
- EDELMAN, C.H. & FAVEJEE, C.H.L. 1940. On the Crystal Structure of Montmorillonite and Halloysite. *Zeitschr. f. Kristallographie*. 102: 419-431.
- FOGLER, H.S. & SRINAVASAN, K.R. 1986. Use of clay-based adsorbents for removal of dioxins and biphenyls from industrial wastewaters. *Proc. 3rd World Congress of Chemical Engineering 1986*, Tokyo, Vol. 3. RW Peters & T Suzuki, eds, Tokyo, Japan, 623-627.
- HERMOSÍN, M.C., CALDERON, M.J., AGUER, J.P. & CORNEJO, J. 2001. Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron. *Pest Management Science*, 57, 503-507.
- HERMOSÍN, M.C., CELIS, R., FACENDA, G., CARRIZOSA, M.J., ORTEGA-CALVO, J.J. & CORNEJO, J. 2006. Bioavailability of the Herbicide 2,4-D formulated with organoclay. *Soil Biology and Biochemistry*, 38, 2117-2124.
- HERMOSÍN, M.C. & CORNEJO, J. 1986. Methylation of sepiolite and palygorskite with diazomethane. *Clays and Clay Minerals* 34; 591-596.
- HERMOSÍN, M.C. & CORNEJO, J. 1989. Assessing soil factor related to pesticide adsorption. *Toxicol. Environ. Chem.* 25:45-55.
- HERMOSÍN, M.C. & CORNEJO, J. 1991. Soil adsorption of 2,4-D as affected by the clay mineralogy. *Toxicol. Environ. Chem.* 31-32, 69-77.
- HERMOSÍN, M.C. & CORNEJO, J. 1992. Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere*, 24, 1493-1504.
- HERMOSÍN, M.C., CORNEJO J., COX L., 2000. Calculation and validation of  $K_{clay}$  as predictor for polar or ionic pesticide adsorption by soils. En: *Pesticide-Soil Interactions: Some Current Research Methods*. J. Cornejo & P. Jamet (eds.) INRA (Paris), pp. 131-141.
- HERMOSÍN, M.C., CORNEJO, J. & PEREZ-RODRIGUEZ, J.L. 1987. Adsorption-desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. *Soil Science*, 144, 250-257.
- HERMOSÍN, M.C., MARTIN, P. & CORNEJO, J. 1993. Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals. *Environ. Sci. and Technol.* 27, 2606-2611.
- HERMOSÍN, M.C., PAVLOVIC, I., ULIBARRI, M.A. & CORNEJO, J. 1993. Trichlorophenol adsorption layered double hydroxides: A potential sorbent. *J. Environ. Sci. & Health, Part A*, 28, 1875-1888.
- HERMOSÍN, M.C., PAVLOVIC, I., ULIBARRI, M.A. & CORNEJO, J. 1996. Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanisms. *Water Research*, 30, 171-177.
- HERMOSÍN, M.C. & PEREZ-RODRIGUEZ, J.L. 1981. Interactions of chlordimeform by clay minerals. *Clays & Clay Minerals* 29: 143-152.
- HERMOSÍN, M.C. ROLDAN, I. & CORNEJO, J. 1992. Binding mechanisms of maleic hydrazide to homoionic montmorillonites. *The Science of the Total Environment*, 123/124, 109-129, 1992.
- HUNDAL, L.S., THOMPSON, M.L., LAIRD, D.A., & CARMO, A.M. 2001. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3456-3461.
- JAYNES, W.F. & BOYD, S.A. 1991. Clay mineral types and organic compounds sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 43-48.
- KATHEMR, CELIS R. & HERMOSÍN, M.C. 2018. Cationic and anionic clay nanoformulations of imazamox for minimizing environmental risk. *App. Clay Sci.* 168: 106-115.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S. & SCOTT, T.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13: 241-248.
- KEILUWEIT, M.; BOUGOURE, J- J.; NICO, P. S.; PETT-RIDGE, J., WEBER, P.K. & KLEBER M. 2015. Mineral protection of soil carbon counteracted by root exudates. *Nature Climate Change* 5: 588-595.
- LEE, J.F., MORTLAND, M.M., BOYD, S.A. AND CHIOU, C.T. 1989. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *J. Chem Soc. Faraday Trans. 1*, 85: 2953-2962.

- LEE, J.F., MORTLAND, M.M., CHIOU, C.T., KILE, D.E. AND BOYD, S.A. 1990. Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium-smectites having different layercharge densities. *Clays & Clay Minerals* 38: 113-120.
- LEHMANN, J. & KEBLER, M. 2016. The contentious nature of the Soil Organic Matter, *Nature* 528:60-68.
- LI, J.; ZHANG, W.; LI, S.; LI, X. & LU, J. 2014, Effects of citrate on the dissolution and transformation of biotite, analyzed by chemical and atomic force microscopy *Applied Geochemistry*, 51, 101-7.
- MERCIER, L.; DETELLIER, C. 1995. Preparation, characterization and applications as heavy-metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. *Environ. Sci. & Technol.* 29: 1318-1323.
- MILLER, R.M. & FAUST, S.D. 1972. Sorption from aqueous solution by organic clays. I. 2,4-D by Bentonite. In *"Fate of organic Pesticides in Aquatic Environment"*, *Advances Chemical Series No.11*, ACS, pp 121-134.
- NURUZZUMAN, M.D., RAHMAN, M.M., LIU Y YNAIDU, R. 2016. Nanoencapsulation, Nano-guard for pesticides: a new window for safe application. *J.Agric. Food Chem.* 61: 1447-1483.
- PÉREZ DE LUQUE, A., HERMOSÍN, M.C. 2013. Nanotechnology and its use in agricultura. En: *Bio-nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences*, D Bagchi et al. (eds.) John Wiley & Sons, pp. 383-398.
- PINNAVAIA, T.J., TZOU, M.S., LANDAU, S.D. & RAYTHATHA, R.H. (1984). On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminium. *J. Molec. Catal.* 27, 195-212.
- RENNER, R. 2002. The Kow controversy. *Environ. Sci. & Technol.* 2002: 411-413.
- RUIZ-HITZKY, E. Y FRIPIAT, J.J. 1976. Organomineral derivatives obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents: *Clays & Clay Minerals* 24, 25-31.
- RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P., DARDER, M. Y RYTHWO, G. 2010. Hybrids materials based on clays for environmental and biomedical applications. *J. Mater. Chem.* 20, 9306-9321.
- SCHMIDT, M.W.I., MARGARET, S., TORN, M.S., ABIVEN, S., DITTMAR, T., GUGGENBERGER, G., IVAN, A., JANSSENS, I.A.M., KOGEL-KNABNER, I., LEHMANN, J., MANNING, D.A.C., NANNIPIERI, P., RASSE, D.P., WEINER, S. & TRUMBORE, S.E. 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478:49-56.
- SERNA, C., VANSCHOYOC, G.E. & AHLRICHS, J.L. 1977. Hydroxyl-groups and water in palygorskite. *Amer. Mineralogist* 62: 784-792.
- SMITH, C.R. 1934. Base Exchange Reactions of Bentonite and Salts of Organic Bases. *Amer. Mineralogist* 56: 1561-1564.
- SRINAVASAN, K.R. & FOGLER, H.S. 1990. Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clays & Clay Minerals* 38: 287-293.
- SUIB, S.L., TANQUAY, J.F. & OCCELLI, M.L. 1986. Comparison of the photochemical and photo-physical properties of clays, pillared clays and zeolites. *J. Amer. Chem. Soc.* 108: 6972-6977.
- ULIBARRI, M.A., I. PAVLOVIC, M.C. HERMOSÍN & J. CORNEJO. 1995. Hydrotalcite-like compound as potential sorbents of phenols from water. *Appl. Clay Sci.* 10: 131-137.
- ULIBARRI, M.A. & HERMOSÍN, M.C. 2001. Layered double hydroxides in water decontamination. En: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (ed). Nova Science Publishers, Inc. NY., pp.: 251-284.
- VIOLANTE, A. & CAPORALE, A.G. 2015. Biochemical processes at soil-root interface. *J Soil Sci. & Plant Nutrition* 15: 422-448.
- ZIELKE, R.C. & PINNAVAIA, T.J. 1988. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: binding of chlorophenols to pillared, delaminated and hydroxylinterlayered smectites. *Clays & Clay Minerals* 36: 403-408.

WEISS, A. 1963. Mica-Type layer silicates with alkylammonium ions. *Proc. Tenth National Conference on Clays and Clay Minerals : Austin, Texas, October 14-18 (1961)*, Pergamon Press, pp.: 219-224.

## **DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO. SR. D. JOSÉ MARÍA TRILLO DE LEYVA**

*Académico Numerario,  
en contestación al leído por la  
Ilma. Sra. D<sup>a</sup>. María del Carmen Hermosín Gaviño,  
en el Acto de su recepción como Académica Numeraria  
el día 22 de noviembre de 2018.*

Excelentísimas y Magníficas Autoridades, Ilustres Académicos, Señoras y Señores:

La Profesora de Investigación María del Carmen Hermosín ha sido propuesta y elegida como Académica de Número debido a sus méritos científicos. Su investigación, junto a la de un grupo de colaboradores, ha contribuido a un mejor conocimiento de la acción real de los minerales de la arcilla respecto de contaminantes orgánicos y, aún, de metales pesados. Con anterioridad, no se había valorado suficientemente el protagonismo de tales minerales en el suelo. Ellos constituyen un parámetro fundamental en la modelización del comportamiento medioambiental de contaminantes.

El suelo, esa capa externa de la Tierra, extraordinariamente fina, surgida bajo el influjo de la vida, hoy sostiene a esta. Su pérdida ha llegado a ser considerada como la causa del colapso de civilizaciones pasadas. Al respecto, puede mencionarse la desertización del suelo como causa real de la decadencia de Mesopotamia, argumentada, entre otros, por el investigador del Consejo José Aguado Alonso, representante de España, muchos años, en el Buro Europeo de Suelos. Por Consejo, me referiré, en ocasiones, al Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Hoy, la pérdida de suelos sigue constituyendo un serio problema en muchos lugares; también en Andalucía, si se atiende a los informes del Director de la Oficina de Sostenibilidad de la Universidad de Sevilla, el profesor Figueroa.

María del Carmen Hermosín es Licenciada en Química y doctora en Ciencias por la Universidad de Sevilla, habiendo sido becaria de la Fundación Cámara como alumna interna y, más tarde, de la División de Ciencias Matemáticas, Médicas y de la Naturaleza del Consejo, durante su Trabajo de Licenciatura. En ambos casos, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla. Posteriormente, su tesis doctoral la realizó en el Instituto de Recursos Naturales, bajo la dirección del Profesor de Investigación José Luis Pérez Rodríguez, habiendo obtenido para ello una beca de Formación del Personal Investigador. Finalmente, la formación Postdoctoral la llevó a cabo en el Departamento de Agronomía de la Universidad estadounidense de Purdue.

De esa forma, orientó su formación desde la Química básica a la aplicada. Habiendo ingresado en 1985 en el Consejo como Científica Titular, ha llegado a alcanzar la categoría máxima de Profesora de Investigación, en el Área de Ciencias Agrarias.

La profesora Hermosín ha logrado la funcionalización dirigida de arcillas, llegándolas a dotar de ligandos orgánicos aptos para interacciones específicas. Respecto de la difícil medida de reactividad de los grupos silanoles externos, presentes sólo en los bordes de ruptura de las láminas, ha hecho medible la inserción de reactivos; por ejemplo: diazometano y metilisocianato.

De esta descripción de las aportaciones de la Profesora Hermosín en sus estudios sobre el suelo, se concluye un papel muy relevante, más allá del descrito hasta ahora, del espacio entre láminas en los filosilicatos de los minerales de la arcilla. Ello coincide con resultados de investigaciones básicas, del pasado y presente, realizadas en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla.

En relación con tales minerales, merece incluirse una reflexión previa sobre los denominados nuevos nano-materiales, en una, dos o tres dimensiones ¿Son realmente nuevos los nano-materiales? ¿No se vienen aplicando sus propiedades desde hace decenas de miles de años? Tal es el caso de las arcillas, constituidas por silicatos estructurados en láminas, entre las cuales existe un espacio uni-dimensionalmente nanométrico. El mismo contiene cationes aislados, cuyos procesos de hidratación-deshidratación y formación de enlaces nuevos conducen a propiedades singulares, aún no exploradas completamente.

El espacio entre láminas de los silicatos expandibles representa un medio de reacción muy especial, del cual se poseen pruebas de una marcada singularidad. Se trata de un material con un tamaño de partícula no superior a 2 micrómetros y un “espacio basal”, distancia entre láminas, en el rango de uno a dos nanómetros, dependiendo del tipo de catión de cambio y de su grado de hidratación.

La elevada presencia de enlaces covalentes incompletos, la naturaleza de los mismos y la presencia de una carga iónica deslocalizada sobre las láminas, generan un medio de reacción singular en ese espacio nanoestructurado en una dimensión. Ello ha sido observado experimentalmente por el grupo de Química del Estado Sólido del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, habiéndose aplicado resonancia magnética nuclear de ángulo mágico y espectroscopias de absorción de rayos X (ESAFS y XANES) al estudio de reacciones “in situ”. Entre ellas, la evolución, mediante tratamientos hidrotérmicos, de cationes lantánidos hidratados en el espacio entre láminas. Dicho espacio se me presenta hoy, después de mis investigaciones personales, como el medio buscado por los alquimistas para ensayar sus singulares transformaciones.

La disponibilidad de grandes instalaciones mantenidas por la Unión Europea han aportado la posibilidad descrita de poder medir, experimentalmente, cambios estructurales a corto alcance. Con ello, se ha iniciado una etapa nueva de estudios sobre las arcillas.

Tales estudios han conducido, en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, a la obtención, por vez primera y en condiciones experimentales moderadas, de fases de muy alta temperatura del sistema ternario: oxígeno/silicio/elemento lantánido [J. Chem. Soc., Chem. Commun., 24, 1809-11 (1993); J. Phys. Chem., 98, 9850-60 (1994); J. Phys. Chem., 100, 19559-67 (1996); J. Am. Ceram. Soc., 86(9), 1592-94 (2003)].

Ante los sorprendentes resultados obtenidos, en una colaboración entre los grupos de Física No Lineal y Química del Estado Sólido, ambos de la Universidad de Sevilla, hemos explorado una interpretación teórica de estos hechos experimentales no esperados, basada en la existencia de vibraciones discretas no lineales de los iones 4f en la capa interlaminar [J. Phys. Chem. B, 110(47), 24112-20 (2006)]. Se ha encontrado que, a 300° C, el número total de estos modos, denominados *breathers*, es muy inferior al de fonones. Sin embargo, para una energía superior a la de activación del proceso, tales *breathers* superan en número a los fonones.

Bien es cierto, sin embargo, que la singularidad del comportamiento de los minerales de la arcilla, manifestado en los estudios de química aplicada de María del Carmen Hermosín y los básicos mencionados, no habían pasado desapercibido. Desde tiempos inmemorables, previamente al conocimiento científico aportado por la profesora Hermosín, los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y otros investigadores, mitologías, cuyos orígenes se remontan al de los tiempos, describían ya la creación del hombre a partir de la arcilla; así, la palabra Adamá significa en hebreo suelo o tierra.

Aún más, algunos arqueólogos e historiadores distinguen entre las civilizaciones anteriores y posteriores al empleo de vasijas de barro. La utilización de recipientes que conserven su forma y no se disgregan por hidratación en contacto prolongado con agua, ha requerido el conocimiento de la cocción del barro, a temperaturas del orden de varios cientos de grado. De un elemento esencial en la construcción de edificios, la fabricación de ladrillos, existen ya vestigios que se remontan a la Mesopotamia del siglo VI a. C..

El año 1920 ocurrió un descubrimiento interesante en la República Checa, cerca de Dolní Věstonice, en Moravia. Se trata de una talla de mujer de unos 10 cm, al parecer embarazada, la denominada *Venus de Věstonice*, a la cual se le asigna muy fundadamente una antigüedad de unos 25.000 años. De acuerdo con los antropólogos, era costumbre en esa época arrojar a una hoguera figuras representativas de barro para invocar a la divinidad acerca del éxito en cacerías u otras actividades. Tales figuras, se han hallado generalmente fragmentadas; sin embargo, la talla mencionada permaneció prácticamente completa. Al ser arrojada al fuego, alcanzó la temperatura de cocción, sin pretenderse, de la arcilla, de modo que ha permanecido intacta. Se la considera una invocación relacionada con la fertilidad.

La capacidad de expandirse por hidratación la pierden tales silicatos laminares a temperaturas, incluso, de 200° a 300° C, cuando contienen, en el espacio entre láminas, cationes de elevado potencial iónico, tal como del elemento Litio. Tan importante hecho químico pertenece al período clásico de estudios sobre la arcilla y se ha venido denominando “efecto de Hoffman-Klemen”, de acuerdo con el nombre de sus supuestos descubridores [U. Hofmann and R. Klemen, Z. Anorg. Chem., 1950, 262, 95]. Según estos, se llega a producir un colapso irreversible, resultando imposible la rehidratación posterior. De hecho, no se consiguió en un período de más de 40 años, a pesar de ser la base de un test mineralógico frecuente, el denominado de Greene-Kelly [Greene- Kelly, R. Miner. Mag., 1955, 30, 604].

No obstante, en el Grupo de Química del Estado Sólido de la Universidad de Sevilla, se logró la reexpansión de uno de tales silicatos laminares conteniendo Li(I) en su espacio entre láminas y colapsado a 300° C. El estudio del orden estructural a corto alcance, mediante MAS NMR de  $^{27}\text{Si}$ , permitió, adicionalmente, conocer la localización de los iones Li(I) en el silicato colapsado, corrigiéndose la hipótesis clásica aceptada hasta entonces.

De hecho, es procedente reconocer que la química de los silicatos, en aspectos básicos y aplicados, se ha venido estudiando en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla desde la incorporación al mismo del profesor González García en el año 1952. Si bien, el grupo mencionado, Química del Estado Sólido, había venido investigando inicialmente las propiedades de superficie de óxidos metálicos, con atención a la selectividad catalítica. En la década de los 60's de los elementos de transición [Por ejemplo: J. M. Trillo, G. Munuera and J.M. Criado, *Catalysis Reviews*, Vol. 7, 1973, 51] y en los 70,s de los lantánidos [Por ejemplo: S. Bernal and J.M. Trillo, *J. Catal.*, 1980, 66, 184]. De la investigación última surgió el interés, o más bien la necesidad, de conocer el comportamiento de los cationes lantánidos aislados en una matriz sólida, habiéndose elegido, al efecto, el espacio entre láminas de los silicatos laminares.

Durante mis primeros años en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, el profesor González García nos instaba a sus colaboradores a publicar en revistas españolas, en especial nuestros mejores resultados. Él mismo, me dedicó unas separatas sobre la publicación de resultados de su tesis doctoral en los *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química*, serie B. Su relectura no hace mucho tiempo, me permitió descubrir que Hoffmann y Klemen habían prestado su nombre para denominar a un efecto observado y publicado previamente por el profesor González García, la base del ensayo mencionado de Greene-Kelly.

En sendas publicaciones del Grupo Química del Estado Sólido, en revistas, de la Royal Society [J.M. Trillo, M.D. Alba, R. Alvero and M.A. Castro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 24, 1809], por una parte y de la Sociedad Americana de Química [A. Muñoz, M.D. Alba, M.A. Castro, R. Alvero and J.M. Trillo, *J. Phys. Chem.*, 1994, **Vol. 98**, 9850], por otra, reivindicamos la autoría del profesor González García, respecto del descubrimiento de que los silicatos laminares expandibles pueden colapsar a temperaturas relativamente moderadas, de 200° a 300° C.

Retornando a la también alumna, en su día, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla y protagonista de este acto, la profesora Hermosín, en ella se despertó, transcurrido el tiempo, interés por la docencia, no obstante haber llevado a cabo toda su tarea científica en el CSIC. En las enseñanzas de postgrado, como profesora de los cursos de Doctorado de Medio Ambiente y Tecnología de la Producción, primero y, luego, del Programa de Doctorado de Recursos Naturales y Agrobiología. Ello, desde 1990 hasta la actualidad, ininterrumpidamente en la Universidad de Sevilla, habiendo dirigido personalmente 11 tesis doctorales. Incluso, ha llegado a impartir enseñanzas de grado sobre Química Agrícola, en la Escuela de Ingenieros Técnicos Agrícolas de Sevilla.

La actitud de la nueva académica no ha sido ajena al carácter eminentemente aplicado de las Ciencias Agrarias, su área. Destaca en ella la aplicación de sus hallazgos sobre la interacción de contaminantes químicos, iónicos y polares con silicatos laminares del suelo al desarrollo y la innovación.

Así se observa en sus proyectos realizados con financiación regional, nacional o europea. De un número próximo a 50 proyectos propios, destaca el carácter de transferencia tecnológica de dos de ellos en los 3 últimos años, además como investigadora responsable: el Proyecto de Excelencia tipo MOTRIZ de la Junta de Andalucía y el Contrato RECUPERA2020 CSIC-MINECO, ambos asociados a sendos contratos con empresas (Centro Tecnológico Innovarcilla, Zoitech y DpQ).

De la calidad de las actividades científicas de la profesora Hermosín, desde las básicas a las aplicadas, incluyendo la docencia, son muestras sus diversas responsabilidades ejercidas como experta, desde un ámbito local al internacional. Dirigió el grupo de investigación “Agroquímica Ambiental”, en el Departamento de Agroquímica, Microbiología Ambiental y Conservación de Suelos del IRNAS. A nivel autonómico, gestionó la transformación de la Dirección General de Investigación y Formación Agraria y Pesquera en Organismo Autónomo, contribuyendo con ello a la incorporación de la carrera profesional investigadora y tecnológica en la Administración Andaluza. Presidió el nuevo ente, el Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera de Andalucía, conocido como IFAPA, entre los años 2001 y 2008.

Merecen destacarse sus conclusiones sobre los contaminantes claves en la dinámica de pesticidas de nuestros suelos y aguas, en particular en el Valle del Guadalquivir. En base a diseñar estrategias sostenibles de minimización o corrección de su impacto ambiental. Ello justifica la concesión del XVII Premio de Investigación de Andalucía Plácido Fernández Viagas en Temas Andaluces 2012.

En un ámbito nacional, durante el período 2008-10, desempeñó el cargo de Coordinadora Nacional del Área de Ciencias Agrarias, participando en la elaboración y diseño del Plan Estratégico 2010/13 del CSIC. Durante más de quince años, ha formado parte de la Comisión Nacional de la Evaluación de la Actividad Investigadora. Recientemente, ha sido nombrada miembro de los comités: “*Expertos de la Fundación Descubre-CSIC*” y “*Agencia de Evaluación de la Innovación Española*”.

Aparte de sus numerosas comunicaciones presentadas en reuniones nacionales e internacionales, ha contribuido con ponencias de inauguración o clausura, así como en la organización e impartición de conferencias invitadas, en numerosos congresos internacionales de su Área. Sus artículos científicos en revistas internacionales superan los 150, el 90% en el primer cuartil y el 75% en el primer decil, alcanzando un índice h 41. Ello, además de la elaboración de numerosos informes científico-técnicos y capítulos de libro.

A modo de apreciación final, deseo expresar el carácter equilibrado del conjunto de sus aportaciones, en referencia a su orientación básica/aplicada. En la publicación de 2007: “JAE-CSIC Cien Años de Ciencia en España”, prestigiosos científicos constatan un cambio notable hacia la investigación aplicada habido cuando se transformó la Junta en el actual Consejo. Sin embargo, la característica mencionada en la labor de la

profesora de Investigación Carmen Hermosín es hoy una realidad. Del comportamiento de la acción de los minerales de la arcilla sobre los contaminantes orgánicos y metales pesados en los suelos, ella no sólo ha diseñado estrategias de disminución del impacto ambiental de los mismos, sino, además, ha pretendido una aproximación al conocimiento estructural moderno de los silicatos laminares.

Por último, comentar que ese espíritu de promoción de la Ciencia, al servicio de la sociedad, abierta a los más trascendentes descubrimientos, inspira a esta Real Academia Sevillana de Ciencias. La personalidad y los méritos científicos de la Profesora de Investigación María del Carmen Hermosín auguran, con su incorporación, un aumento del potencial de la misma.

Muchas gracias por su atención.