

# Organoarcillas como Enmiendas para Aumentar la Eficacia y Reducir el Impacto Contaminante de Herbicidas en Suelos Agrícolas

/ BEATRIZ GÁMIZ, RAFAEL CELIS, JUAN CORNEJO, M. CARMEN HERMOSÍN (\*)

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avenida Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla (España)

## INTRODUCCIÓN

El uso intensivo de plaguicidas en la producción agrícola moderna y otros campos de actividad constituye una fuente de contaminación de ecosistemas naturales. A través de diversos procesos de transporte, como la lixiviación o la escorrentía, los plaguicidas pueden llegar a suelos alejados del lugar en el que fueron aplicados o alcanzar aguas superficiales y subterráneas, dando lugar a la contaminación difusa, especialmente cuando ocurren lluvias abundantes cercanas a su aplicación en campo, que incrementan estos procesos (lixiviación y escorrentía). Son múltiples las estrategias dirigidas a evitar esta problemática, entre ellas el empleo como adsorbentes de minerales de la arcilla inalterados o modificados con cationes orgánicos con el fin de incrementar su afinidad por la molécula de plaguicida.

Los minerales de la arcilla modificados con cationes orgánicos (organoarcillas) han sido ampliamente estudiados como adsorbentes para la depuración de aguas (Hermosín & Cornejo, 1992) y como soportes para el desarrollo de formulaciones de liberación lenta de plaguicidas (Carrizosa et al., 2000; Celis et al., 2002), pero es escasa la bibliografía que recoge su potencial como enmiendas para incrementar la capacidad de retención del suelo y optimizar el comportamiento de los plaguicidas tras su aplicación al mismo (Gámiz et al., 2010).

En este trabajo se ha evaluado la capacidad de dos organoarcillas de aumentar el poder de retención de un suelo para el herbicida mecoprop (MCPP), con el objetivo de reducir la movilidad del herbicida en el suelo y, en consecuencia, reducir sus pérdidas por transporte y aumentar su eficacia. Se seleccionó un suelo típico mediterráneo

y el herbicida aniónico MCPP, como representativos de suelos y herbicidas con elevado riesgo de contaminación difusa.

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Organoarcillas.** Las dos organoarcillas utilizadas en este trabajo se seleccionaron sobre la base de estudios previos que indicaron una elevada afinidad de ambas por el herbicida MCPP. Las organoarcillas se prepararon tratando montmorillonita de Arizona SAz-1 con el catión orgánico hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) ó el polímero catiónico sintético hexadimetrina (HEXAD) hasta saturar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del mineral de la arcilla. Las organoarcillas resultantes se designaron SA-HDTMA y SA-HEXAD, respectivamente.

**Suelo.** La composición del suelo utilizado fue: 67% arena, 8% limo, 25% arcilla, 0,52% carbono orgánico y pH= 7,2.

**Isotermas de adsorción de MCPP en las organoarcillas.** Se realizaron agitando durante 24 h una suspensión de 20 mg de organoarcilla (SA-HDTMA o SA-HEXAD) en 8 ml de disolución acuosa de MCPP a diferentes concentraciones iniciales comprendidas entre 0,1 y 2 mg/l. Tras la agitación, las suspensiones se centrifugaron y se analizó la concentración de MCPP en el sobrenadante por HPLC. La cantidad de MCPP adsorbida a las organoarcillas (Cs) se calculó por diferencia entre las concentraciones inicial (Ci) y final (Ce) de las disoluciones de herbicida.

**Adsorción de MCPP al suelo enmendado y sin enmendar.** Muestras de 4 g de suelo se mezclaron con cantidades de SA-HDTMA o SA-HEXAD equivalentes a porcentajes de enmienda del 0, 1, 2 y 5%. Posteriormente, se adicionaron 8 ml

de disolución de MCPP de concentración 1 mg/l y se agitaron durante 24 h. Las suspensiones se centrifugaron y se determinó la concentración de herbicida en los sobrenadantes por HPLC.

**Estudio de persistencia.** A 100 g de suelo sin enmendar o enmendado al 5% con las organoarcillas se le adicionó MCPP a una dosis de 2 mg/kg, manteniendo constante el contenido en humedad al 30%. Los suelos se incubaron a temperatura ambiente y periódicamente se tomaron muestras que se extrajeron con metanol para determinar su contenido en herbicida por HPLC.

**Estudio de lixiviación en columnas de suelo.** Se obtuvieron las curvas de lixiviación del herbicida tras su aplicación a columnas de vidrio de 30 cm de longitud x 3 cm de diámetro, rellenas con 160 g (20 cm) de suelo sin enmendar o enmendado con las organoarcillas. La enmienda consistió en adicionar a los 1.25 cm superficiales de suelo cada una de las organoarcillas al 5%. Las columnas se saturaron con agua y se aplicó MCPP a una dosis de 2 kg/ha en la parte superior de las columnas. Diariamente, se añadieron 15 ml de agua destilada y se recogieron los lixiviados para determinar la concentración de herbicida en los mismos por HPLC.

**Bioensayo.** La bioeficacia del herbicida en suelo enmendado con SA-HDTMA y sin enmendar se determinó mediante un bioensayo en macetas de 50 cm<sup>2</sup> de superficie y 4 cm de altura. La enmienda consistió en añadir SA-HDTMA a los 2 cm superficiales de suelo en una proporción del 5%. Posteriormente se aplicó MCPP a una dosis de 0,2 kg/ha y seguidamente se aplicaron 200 ml de agua a cada maceta simulando un episodio de lluvia intensa poco después de la aplicación del herbicida. Los lixiviados de cada maceta se recogieron

y se analizaron por HPLC. Seguidamente, se sembraron 15 semillas de berro (*Lepidum sativum*) y transcurridas dos semanas se pesó la biomasa crecida en cada maceta.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Las isotermas de adsorción** reflejan que ambos adsorbentes presentan una gran afinidad por el herbicida MCPP (Fig. 1). El mayor poder adsorbente de SA-HDTMA puede atribuirse a su estructura parafínica que da como resultado un espaciado basal (2,40 nm) muy superior que el de SA-HEXAD (1,42 nm).

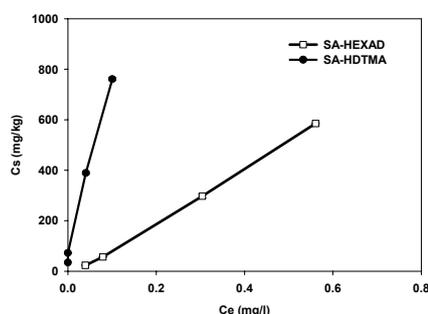


fig 1. Isotermas de adsorción de MCPP a las organoarcillas.

**Adsorción al suelo enmendado con organoarcillas.** Frente a una nula adsorción del herbicida en el suelo sin enmendar, a medida que se incrementó el porcentaje de organoarcilla añadido al suelo aumentó el porcentaje de adsorción de MCPP (Fig. 2), corroborando el resultado obtenido en las isotermas de adsorción. El efecto fue más pronunciado para SA-HDTMA, para la que se alcanzó hasta un 80% de herbicida adsorbido, frente a un 21% para la enmienda con SA-HEXAD, en ambos casos para el suelo enmendado con un 5% de organoarcilla (Fig. 2).

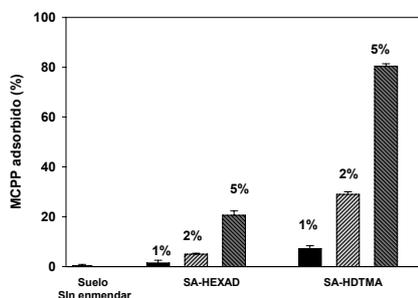


fig 2. Adsorción de MCPP en suelo sin enmendar y enmendado con SA-HEXAD y SA-HDTMA a distintos porcentajes.

**Estudio de persistencia.** La Fig. 3 muestra las curvas de disipación del herbicida en suelo sin enmendar y enmendado al 5% con SA-HEXAD y SA-HDTMA. Se observa que ambas organoarcillas incrementaron

la persistencia del herbicida respecto al suelo sin enmendar. El mayor aumento en la persistencia fue producido por SA-HDTMA, probablemente por la mayor afinidad de esta organoarcilla por MCPP (Fig. 1). La adsorción, por tanto, pareció proteger al herbicida de los procesos degradativos.

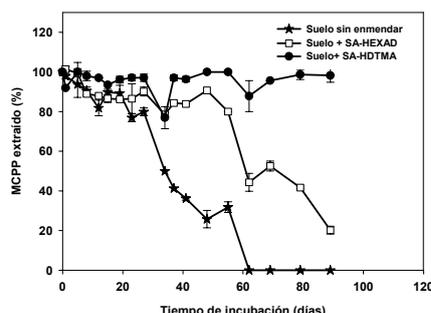


fig 3. Curvas de disipación de MCPP en suelo sin enmendar y enmendado con SA-HEXAD y SA-HDTMA al 5%.

**Estudio de lixiviación.** La Fig. 4 muestra las curvas de lixiviación de MCPP en columnas de suelo sin enmendar y enmendado con las organoarcillas. La adición de las organoarcillas redujo la concentración del herbicida en los lixiviados, siendo nuevamente el efecto más acusado para SA-HDTMA, debido a su mayor poder adsorbente.

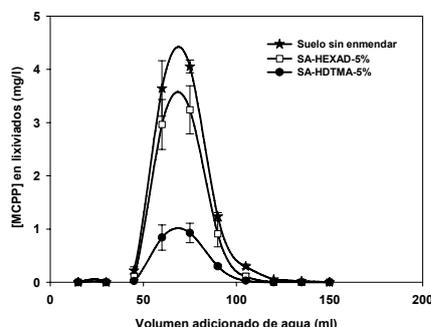


fig 4. Curvas de lixiviación de MCPP en columnas de suelo sin enmendar y enmendado con SA-HDTMA y SA-HEXAD al 5%.

Por tanto, la adición de las organoarcillas al suelo provocó un aumento de la persistencia del herbicida y una reducción de la lixiviación, siendo estos efectos más pronunciados para SA-HDTMA por su mayor poder adsorbente

**Bioensayo.** Tras simular un periodo de lluvia intensa inmediatamente después de la aplicación del herbicida, la cantidad de MCPP lixiviada de las macetas fue del 84% para el suelo sin enmendar y del 40% para el suelo enmendado con SA-HDTMA. El peso de biomasa de plantas de berro al final del experimento fue de 372 ± 51 mg en el suelo sin enmendar frente a 13 ± 6 mg en el suelo enmendado con SA-HDTMA. Por tanto, la eficacia del

herbicida fue notablemente mayor en el suelo enmendado con la organoarcilla como consecuencia de una reducción de las pérdidas por lixiviación durante el aporte de agua.

**CONCLUSIONES**

La modificación de la montmorillonita SAz-1 con los cationes orgánicos HEXAD y HDTMA dio lugar a organoarcillas con una elevada afinidad por el herbicida MCPP, que al ser adicionadas a un suelo típico mediterráneo, incrementaron la capacidad de retención del suelo para el herbicida, de forma más pronunciada a dosis más elevadas de organoarcilla (5%). El efecto fue mayor para SA-HDTMA que para SA-HEXAD por la estructura parafínica que confiere el catión HDTMA. La simulación de un episodio de lluvia abundante tras la aplicación del herbicida muestra claramente la mayor bioeficacia del MCPP en el suelo enmendado con SA-HDTMA respecto al suelo sin enmendar, debido a una reducción de las pérdidas de herbicida por lixiviación que produce un aumento de la persistencia. Los resultados revelan que las organoarcillas podrían usarse como enmiendas de suelos agrícolas para optimizar el comportamiento de herbicidas, aumentando su eficacia y reduciendo su impacto medioambiental.

**AGRADECIMIENTOS**

Financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto AGL2011-23779) y la Junta de Andalucía (P07-AGR-03077, AGR-264 y beca FPI), con parte de FEDER-FSE a través del PO 2007-2013.

**REFERENCIAS**

Carrizosa, M.J., Calderón, M.J., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2000): Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Sci. Tot. Environ.*, **247**, 285-293.  
 Celis, R., Hermosín, M.C., Carrizosa, M.J., Cornejo, J. (2002): Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 2324-2330.  
 Gámiz, B., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2010): Organoclays as soil amendments to increase the efficacy and reduce the environmental impact of the herbicide fluometuron in agricultural soils. *J. Agric. Food Chem.* **58**, 7893-7901.  
 Hermosín, M.C. & Cornejo, J. (1992): Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere*, **24**, 1493-1504.