

Ensayos Preliminares para el Empleo de Arcillas como Material Filtrante de Aguas Contaminadas con Pesticidas de Olivar

/ M.CARMEN HERMOSIN * / MIGUEL REAL / JUAN CORNEJO / LUCIA COX / RAFAEL CELIS

Grupo De Agroquímica Ambiental. Departamento de Agroquímica y Conservación de Suelos. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IRNAS-CSIC).

INTRODUCCIÓN

La presencia en las aguas de contaminantes orgánicos de origen antropogénico diverso, procedentes de actividades tanto industrial como urbana o agrícola, es un problema abordado desde hace tiempo pero al que le quedan aún muchas facetas por solucionar. La escasez de agua junto al aumento de la población a nivel mundial actúa de motor para investigar nuevas metodologías que implementen la reutilización, la calidad y el aprovechamiento del agua, como lo demuestra la reciente convocatoria de la *JPI-Water (2013)*. De aquí el interés actual en diseñar tecnologías que permitan la purificación o reutilización del agua.

Es bien conocido que muchos contaminantes orgánicos no son fáciles de eliminar o los medios son tan costosos que no resultan mínimamente rentables en zonas rurales de baja densidad de población o en pequeñas industrias o empresas agroalimentarias con poca capacidad de inversión. En estos casos, el desarrollo de sistemas filtrantes basados en materiales baratos y sistemas sencillos o que puedan ser producidos en la misma zona y adaptados a las dimensiones reales de sus necesidades, sin duda aumentaría la calidad de vida en las zonas afectadas. La utilización de arcillas naturales y modificadas para adsorber contaminantes orgánicos de las aguas, concretamente plaguicidas, ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas (*Hermosin y Cornejo 1992, Socías-Viciano et al 1998, Dodio y Carvalho*

2013), aunque el conocimiento básico, incluso a nivel molecular, de la interacción de las arcillas con los compuestos orgánicos interesó y se ha ilustrado profusamente desde las primeras décadas del siglo pasado (*Smith 1935, Serratos 1968, Mortland 1972*).

En este trabajo se presentan los primeros ensayos enfocados a determinar qué tipo de arcilla natural o modificada, homogénea o en mezclas, se comportaría mejor para eliminar los pesticidas que se emplean en el olivar y que, por afectar a una zona con alta densidad de plantaciones como de almazaras en Andalucía, constituye un problema real. Esto, en algunos casos, ha dado lugar a alarmas de carácter público, afectando al consumo de agua en poblaciones de Córdoba, Jaén y Granada.

MATERIALES Y MÉTODOS

La arcilla empleada es una arcilla blanca de Bailén suministrada por el Centro Tecnológico Innovarcilla. Los análisis químico y mineralógico se muestran en las *Tablas 1 y 2*. Esta muestra se usó tal cual

se recibió (CTI) y además fue saturada con Fe^{3+} (CTI- Fe^{3+}) y con los cationes orgánicos Hexadeciltrimetilamonio (CTI-HDTMA) y el polímero natural quitosano (CTI-CH4 y CTI-CH6), previa eliminación de carbonatos con HCl. La preparación de la CTI- Fe^{3+} se llevó a cabo mediante tratamientos sucesivos con una disolución de FeCl_3 1 M en la relación 1:10 (g:ml). Después se lavó hasta quedar la disolución libre de cloruros y finalmente se liofilizó. Para la preparación de las muestras CTI-HDTMA, CTI-CH4 y CTI-CH6 se siguieron los procedimientos descritos por Trigo et al. 2010 y Celis et al. 2013. También se ha ensayado con un "biochar" (carbón biológico) obtenido carbonizando alperujo a 400°C durante 4 horas a fin de poderlo emplear en futuros estudios para mezclarlo con las arcillas.

Los pesticidas ensayados son aquellos para los que se ha constatado su presencia en aguas de la zona de olivares del valle del Guadalquivir (*Espigares et al. 1997, Belmonte-Vega et al. 2005, Hermosin et al. 2013*) y en aguas de almazaras (*Guardia-Ayora et al. 2008*) et al. y que además son los más empleados

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI*
47.5	8.8	3.3	0.0	1.7	16.6	0.4	1.9	0.5	0.1	17.7

* Pérdidas por ignición / Loss on Ignition

Tabla 1. Análisis químico de la Arcilla Blanca de Bailén.

Composición mineralógica (%)										Granulometría (%)		
Q	Fd	C	D	Fl	Filosilicatos*					<2 (µm)	2-20 (µm)	>20 (µm)
					Es	Ill	Ca	Cl	P			
28	6	25	8	33	68	32	Nd	Nd	Nd	22	37	41

Q: Cuarzo, Fd: Feldespatos, C: Calcita, D: Dolomita, Fl: Filosilicatos, Es: Esmectitas, Ill: Illita, Ca: Caolinita, Cl: Clorita, P: Pirofilita. tr.: Trazas (1-3 %), N.d.: No detectado.

Tabla 2. Análisis mineralógico y granulometría de la Arcilla Blanca de Bailén.

palabras clave: Agua, Arcillas, Carbón Biológico, Depuración, Herbicidas, Olivar, Plaguicidas

key words: Clays, Biochar, Herbicides, Olive Crop, Pesticides, Water Purification.

en este cultivo, aunque uno de ellos ha sido recientemente prohibido (terbutilazina). Concretamente se han empleado dos herbicidas (terbutilazina y MCPA) y un fungicida (tebuconazol), todos empleados en el olivar. Al estudio se añadió también el herbicida imazamox muy empleado en el girasol, maíz, leguminosas, etc. para control del jopo y que por su alta solubilidad en agua y fuerte carácter ácido tiene un alto potencial de ser detectado en aguas. Con estos cuatro compuestos se pretende también cubrir la variedad estructural, solubilidad y carácter químico de estos pesticidas, que se resume en la *Tabla 3*.

Los experimentos de adsorción se realizaron por triplicado poniendo en contacto 100 mg del adsorbente con 8 ml de la disolución en agua destilada del plaguicida correspondiente en tubos de centrifuga de vidrio. Se agitó durante 24 horas, se centrifugó y se determinó la cantidad de plaguicida que quedó en el sobrenadante por HPLC (Waters 600E) acoplado con un detector UV-Visible (diodo-array Waters 996). Las principales características de los métodos de análisis están recogidas en la *Tabla 4*. La concentración usada en todos los experimentos fue de 1 ppm y se emplearon individualmente, por parejas según sus características (imazamox con MCPA y terbutilazina con tebuconazol) y los cuatro a la vez.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al eliminar los carbonatos de la muestra de arcilla empleada, de acuerdo con los análisis, sube la proporción de filossilicatos a aproximadamente a 45% y las esmectitas, en este caso, representan aproximadamente el 30% de la muestra. Las esmectitas son los filossil-

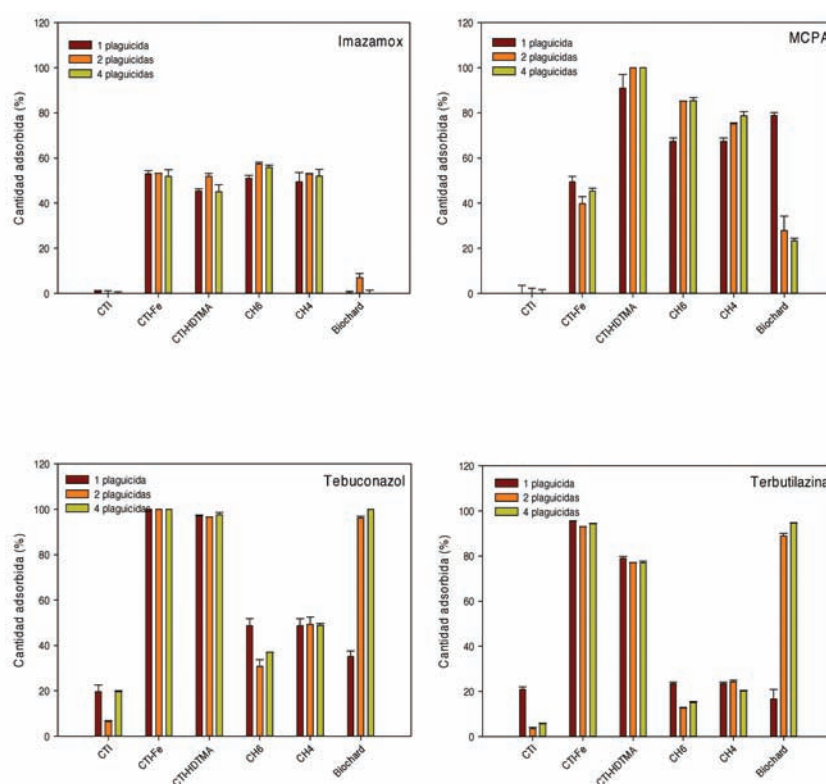


Fig. 1. Resultados obtenidos en los experimentos de adsorción empleando los plaguicidas individualmente, por parejas y los cuatro a la vez.

catos más activos para la adsorción de pesticidas orgánicos, y éste se ha demostrado especialmente en los casos de su saturación en Fe^{3+} y en cationes orgánicos (Celis et al. 1998, Cox et al. 2000, Cornejo et al. 2006, Trigo et al. 2010). Los resultados obtenidos en la adsorción individual, por parejas (ácidos y bases) y para los cuatro pesticidas simultáneamente, se resumen en la *Figura 1*. En cada recuadro se representa el % de un pesticida eliminado del agua, individualmente, en pareja (ácido o base) o para los cuatro simultáneamente.

Los resultados reflejan que la muestra CTI con el único tratamiento de eliminación de carbonatos, presenta una muy baja capacidad de adsorción, probablemente debido a que las posiciones de cambio de las esmectitas las ocupará mayoritariamente el calcio, que no facilita la apertura interlamina ni, por tanto, la adsorción. Por consiguiente, esta muestra carece de interés para ser usada en un filtro con esta finalidad.

Por el contrario, todos los demás tratamientos muestran un aumento de la adsorción de todos los pesticidas, tanto de forma individual como por parejas y simultáneamente los cuatro. No parecen darse fenómenos fuertes de competencia por el mismo sitio de adsorción, salvo en el caso de las bases débiles (tebuconazol y terbutilazina) y en las muestras saturadas con el polímero quitosano (CTI-CH4 y CTI-CH6).

La arcilla férrica CTI-Fe se comporta medianamente bien frente a los herbicidas de carácter ácido (imazamox y MCPA) de los que adsorbe el 50% tanto individualmente como en simultáneo, y muy bien con los pesticidas de carácter básico débil, de los que adsorbe el 100% del presente en el agua. Por tanto, esta muestra sí puede ser un buen constituyente de filtro.

	Imazamox	MCPA	Terbutilazina	Tebuconazol
Solubilidad* (agua, mg/l)	626-10 ³	293.9	8.5	36
pK _a	2,3 3,3 10,8, ácido débil	3,7, ácido débil	1,9, base débil	Base débil

* pH=7, 20 °C

Tabla 3. Características de los plaguicidas.

	Volumen Inyectado (µl)	t _r *	λ detección (nm)	Flujo (ml/min)	Fase Móvil
Terbutilazina	25	2.874	220	1	50% Acn 50% Agua
Tebuconazol	25	1.895	220	1	50% Acn 50% Agua
Imazamox	25	3.125	255	1	80% H ₃ PO ₄ 20% Acn
MCPA	25	3.330	230	1	40% H ₃ PO ₄ 60% MeOH

* Tiempo de retención, Acn: Acetonitrilo, MeOH: Metanol, H₃PO₄: diluido to pH= 2.

Tabla 4. Características de los métodos de análisis de HPLC-UV-Visible empleados.

En cuanto a las arcillas orgánicas, su comportamiento es medianamente bueno frente al imazamox, adsorbiendo el 50% tanto individualmente como en simultáneo, mientras que frente al MCPA su comportamiento mejora sensiblemente, al eliminar entre el 75-100% del herbicida presente en agua. En este caso también se observa claramente un efecto de sinergia importante que llega a eliminar casi el 100% de alguno de ellos. Es destacable que en las muestras CTI-CH4 y CTI-CH6, de tipo bionanohíbridos, la presencia de gran cantidad de grupos amino no mejora la adsorción de los ácidos como era de esperar (Hermosín y Cornejo 1992, Celis et al. 2012), la secuencia de adsorción en este caso parece más ligada a la hidrofobicidad, que a enlaces polares: el menos soluble en agua (MCPA) es el que más se adsorbe.

En el caso de los pesticidas básicos, tebuconazol y terbutilazina, la muestra CTI-HDTMA presenta el mejor comportamiento igualando a la CTI-Fe. Las CTI-CH4 y CTI-CH6 presentan un comportamiento similar al que mostraban frente a los ácidos. En este caso, la hidrofobicidad parece jugar en contra, ya que la menos soluble, terbutilazina, es la que menos se adsorbe. En ningún caso se observa efecto de sinergia.

En cuanto al biochar, un material totalmente de actualidad por su poder adsorbente frente a diferentes compuestos entre ellos plaguicidas (Cabrera et al. 2011, Lu et al. 2012) en el caso de los ácidos presenta un comportamiento poco prometedor, salvo en el caso de MCPA en solitario. En cambio, frente a los pesticidas básicos su comportamiento como adsorbente mejora sensiblemente por un efecto de sinergia tanto cuando están ambos en disolución como cuando están presentes los cuatro estudiados.

CONCLUSIONES

Estos resultados preliminares nos permiten afirmar que las arcillas CTI-Fe y CTI-HDTMA aparecen como los mejores adsorbentes para la fabricación de un filtro (continuo, estático o lecho fluidizado) a aplicar en zonas olivareras para eliminar los pesticidas estudiados de aguas superficiales, subterráneas y residuales. No obstante, en la actualidad ya se están ensayando mezclas de algunos de ellos, ya que podrían darse efectos sinérgicos entre adsorbentes o mejorar las condiciones reológicas, de formulación, de separación y reutilización.

AGRADECIMIENTOS

La financiación por parte de la Junta de Andalucía (PAIDI) a través del grupo AGR-264 y del Proyecto de Excelencia, tipo motriz, P11-AGR-7400, y por parte del MINECO a través del proyecto AGL2011-23779, con fondos del Programa Operativo 2007-13 de FEDER-FSE. Se agradece muy especialmente la colaboración desinteresada del Centro Tecnológico Innovarcilla (Bailén, Jaén) en el suministro de la muestra de arcilla, así como sus análisis.

REFERENCIAS

Belmonte-Vega, A., Garrido-Frenich, A., Martínez-Vidal, J.L., (2005): Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 538, 117-127.

Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K.A., Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C. (2011): Comparative sorption study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biocharbs and others sorbents. *J. Agric. Food Chem.* 59, 12550-12560

Celis, R., Cornejo, J., Hermosin, M.C., Koskinen, W.C. (1998): Sorption of atrazine and simazine by model associations of soil colloids. *Soil Sci. Soc. of Amer. J.*, 62, 165-171, 1998

-, Adelino, M.A., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2012): Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *J. Hazardous Mat.* 209/210, 67-76

Cornejo, L., Celis, R., Domínguez, C., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2008): Use of modified montmorillonites to reduce herbicide leaching in sports turf surfaces: laboratory and field experiments. *Applied Clay Science*, 42, 284-291.

Cox, L., Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo J. (2000): Use of natural colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. & Food Chem*, 48, 93-99.

Dordio, A. & Carvalho, A.J.P. (2013): Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater. *Sci. Total Environ.* 463, 454-464.

Espigares, M., Coca, C., Fernandez-Crehuet, O., Bueno, A. Galvez, R. (1997): Pesticide concentration in Waters from a Section of the Guadalquivir River Basin, Spain. *Environm. Toxicol. & Water Quality* 12, 249-256.

JPI-Water (2013). www.waterjpi.eu

Guardia-Rubio, M., Ruiz-Medina, A., Molina-Díaz, A., Ayora-Canada, M.J. (2008): Pesticide residue in washing water of olive oil mills: effect on olive washing efficiency and decontamination proposal. *J. Sci. Food Agric.* 88, 2467-2473.

Hermosín, M.C., Calderón, M.J., Real, M., Cornejo, J. (2013): Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). *Agric. Ecosyst. Environ.*