

# ADSORCIÓN DE CLOROPIRIFOS POR MINERALES DE LA ARCILLA Y SUELOS DE MARRUECOS EN SISTEMA ACUOSO

S. RODRÍGUEZ-CRUZ <sup>(1)</sup>, N. AATOUF <sup>(2)</sup>, K. DRAOUI <sup>(2)</sup>, C. DEL HOYO-MARTÍNEZ <sup>(3)</sup> Y M.J. SÁNCHEZ-MARTÍN <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC. Apdo. 257. 37071 Salamanca, España

<sup>(2)</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Tetuán, Marruecos

<sup>(3)</sup> Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. P. de la Merced s/n. 37008 Salamanca, España

## INTRODUCCIÓN

Cloropirifos (O,O-dietil, O-3,5,6-tricloro-2-piridil tiofosfato) es un compuesto organofosforado que presenta una actividad insecticida de amplio espectro para un número importante de insectos y artrópodos. Se ha utilizado en muchos países en cosechas de algodón, soja, maíz, trigo o alfalfa. En España y Marruecos es empleado generalmente para productos hortícolas y frutales. Cloropirifos es un compuesto de naturaleza no polar, poco soluble en agua, y que presenta un coeficiente de partición suelo-agua moderadamente alto, indicando su tendencia a asociarse fuertemente con las fases orgánicas del medio ambiente. Además, cloropirifos es moderadamente volátil (Racke, 1993).

El comportamiento de compuestos orgánicos hidrofóbicos en los suelos implica mecanismos complejos que están influenciados por muchos procesos, incluyendo volatilización, lixiviación, adsorción, así como degradación química y biológica. De estos procesos, la adsorción por los constituyentes del suelo es uno de los procesos claves que regulan su conducta posterior ya que influye en la concentración del mismo en la solución del suelo y por lo tanto en su transporte y posible contaminación de las aguas subterráneas. Por otra parte, los compuestos fuertemente enlazados por los constituyentes del suelo, fundamentalmente minerales de la arcilla y materia orgánica, pueden ser arrastrados desde la superficie de los suelos agrícolas y contaminar las aguas superficiales.

La adsorción de cloropirifos por suelos y sus componentes ha sido poco estudiada y los estudios realizados han incidido generalmente en la influencia de la materia orgánica sólida del suelo en este proceso (Spieszalski et al., 1994; Baskaran et al., 2003; Finocchiaro et al., 2004) o de la materia orgánica disuelta añadida al suelo como enmienda o fertilizante

(Huang y Lee, 2001; Li et al., 2005). Estos estudios han indicado la tendencia de cloropirifos a ser fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo derivada de su naturaleza no polar e hidrofóbica. Menos frecuentes han sido los estudios sobre adsorción de cloropirifos por minerales de la arcilla (Wu y Laird, 2004) o sobre los mecanismos de adsorción por los que este compuesto es retenido por estos minerales (Seger y Maciel, 2006a y 2006b), a pesar de que estos minerales constituyen la mayor parte de las superficies reactivas de los materiales coloidales en suspensión, especialmente en suelos con bajo contenido en materia orgánica.

En este trabajo se estudia la adsorción de cloropirifos por tres minerales de la arcilla laminares (montmorillonita, illita y caolinita) y por 5 suelos (tres suelos agrícolas de la zona de Tetuán, Marruecos, y dos suelos agrícolas de la provincia de Salamanca, España) con bajo contenido en materia orgánica y contenido variable en arcilla. Se obtuvieron isotermas de adsorción del pesticida por los minerales de la arcilla y por los suelos utilizando concentraciones inferiores a la solubilidad en agua con el fin de conocer la capacidad de adsorción del pesticida por estos materiales. Asimismo, se estudió, por medio de un análisis de correlación, los factores del suelo que influyen en mayor medida en la adsorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Cloropirifos (>99% pureza) fue suministrado por Riedel-de-Haën (Seelze, Alemania). Cloropirifos es un compuesto sólido e hidrofóbico con una solubilidad en agua de 1,40 mg L<sup>-1</sup> (25°C) y un log Kow de 4,82 (Tomlin, 2000).

Las características de los suelos utilizados en el estudio se incluyen en la Tabla 1. Los suelos 1, 2 y 3 son procedentes de zonas agrícolas de Tetuán (Marruecos) y los

Suelo	pH	MO %	Arena %	Limo %	Arcilla %	Minerales de la arcilla*
Suelo 1	7,28	2,18	81,0	3,85	16,2	I, C
Suelo 2	6,60	1,40	59,1	18,9	18,8	I, C
Suelo 3	7,83	1,96	51,5	24,1	21,6	I, C, M
Suelo 4	7,07	2,12	62,4	4,70	34,0	M, I, C
Suelo 5	6,05	0,87	85,7	3,28	13,4	I, C, M

\* I = illita; C = caolinita; M = montmorillonita

Tabla 1: Características de los suelos estudiados

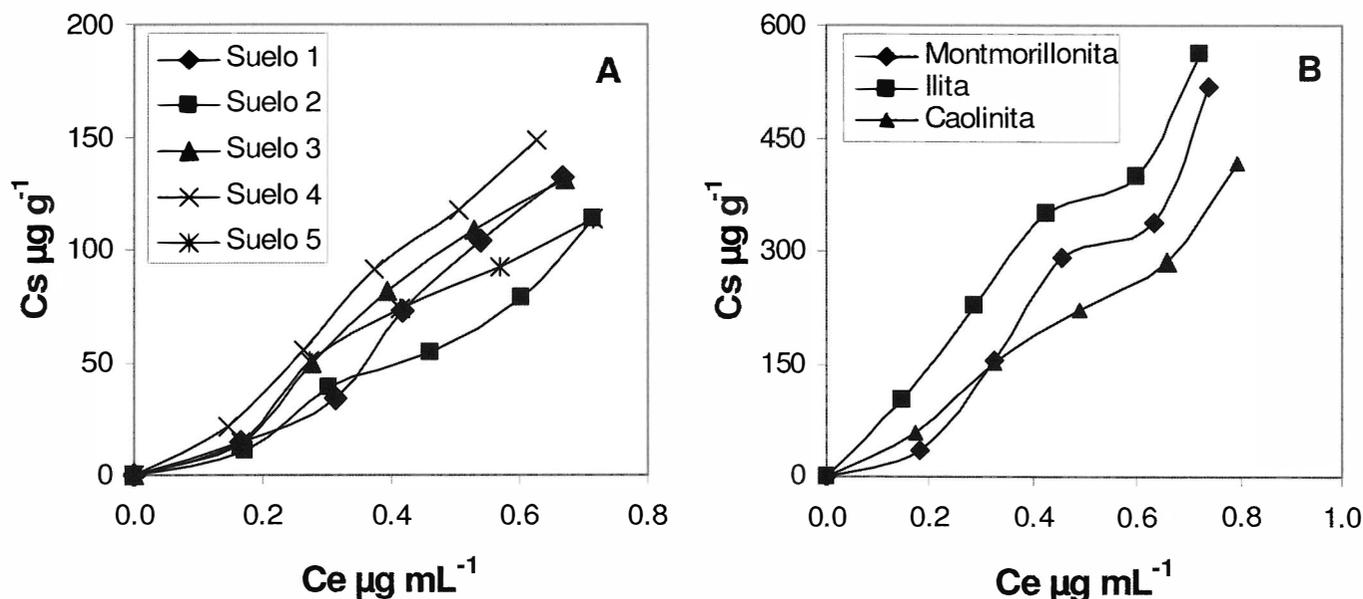


Figura 1: Isothermas de adsorción de clorpirifos por suelos y minerales de la arcilla

suelos 4 y 5 son procedentes de zonas agrícolas de la provincia de Salamanca (España). Estos suelos presentan un contenido bajo en materia orgánica (MO) (0.87-2.18%) y un contenido variable en arcilla (13,4-34,0%). Las muestras de suelo tomadas del horizonte superficial (0-15 cm) fueron secadas al aire y pasadas a través de un tamiz de 2 mm. Las características de los suelos fueron determinadas con las técnicas habituales de análisis de suelos.

Se utilizaron además muestras de montmorillonita (Marruecos), illita (Morris, Illinois) y caolinita (España) para estudiar la adsorción del clorpirifos por estos minerales de la arcilla.

El estudio de adsorción se llevó a cabo mediante la técnica experimental denominada «batch», lo que ha permitido obtener las isothermas de adsorción. Muestras de suelo de 0,25 g o de arcilla de 0,05 g (por duplicado) fueron equilibradas con 100 mL de soluciones acuosas de clorpirifos en el rango entre 0,2 y 1,0 µg mL<sup>-1</sup>. Las suspensiones fueron mantenidas a temperatura constante (20±2°C) en un agitador horizontal durante 24 h con agitación intermitente durante 2 h cada 3 h. Estudios preliminares indicaron que un tiempo de contacto de 24 h es suficiente para alcanzar el equilibrio. Después, las suspensiones fueron centrifugadas a 6000 rpm durante 10 min. Las concentraciones de clorpirifos en el sobrenadante fueron determinadas por HPLC. El equipo utilizado fue un cromatógrafo Waters (Waters Assoc., Milford, MA) equipado con una bomba modelo Waters 600E, un sistema de inyección automático modelo Waters 717, un detector de fotodiodos (DAD) modelo Waters 996, un detector de espectrometría de masas (MS) modelo Waters ZQ y el software Empower para adquirir y procesar los datos. Se utilizó una columna Waters Symmetry® C18 (75x4,6 d.i., 3,5 µm) a temperatura ambiente y la fase móvil fue 85/15 acetonitrilo/agua (ácido fórmico 0,1%). La velocidad de flujo de la fase móvil fue 0,5 mL min<sup>-1</sup> y el volumen de inyección de muestra fue 10 µL. Con estas condiciones, el tiempo de retención del clorpirifos fue aproximadamente de 5 min. La detección por HPLC/DAD fue a 229 nm y en la detección por HPLC/MS para confirmar la identidad de este compuesto se monitorizó el ión molecular positivo (m/z) 197,97. El rango lineal de

concentraciones fue desde 0,05 a 1,0 µg mL<sup>-1</sup> (r>0,99; P<0,001). La cantidad adsorbida fue calculada como la diferencia entre la inicialmente presente en solución y la que permaneció después de alcanzar el equilibrio con el suelo.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

De acuerdo con la clasificación de Giles et al. (1960), las isothermas de adsorción de clorpirifos por suelos son de tipo S (curvatura convexa inicial) aproximándose a una forma C (Figura 1-A). Estas isothermas indican una baja afinidad del adsorbente por el adsorbato a bajas concentraciones de equilibrio y un aumento de la adsorción a concentraciones de equilibrio más altas.

Las isothermas se ajustaron a la ecuación de adsorción de Freundlich con un coeficiente de correlación de r<sup>2</sup> ≥ 0,91. Esta ecuación se expresa en forma lineal como log Cs = log Kf + nf log Ce, donde Cs (µg g<sup>-1</sup>) es la cantidad de pesticida adsorbido, Ce (µg mL<sup>-1</sup>) es la concentración de equilibrio del pesticida en solución y Kf y nf son dos constantes características de la capacidad de adsorción del pesticida. Kf (µg<sup>1-nf</sup> mL<sup>nf</sup> g<sup>-1</sup>) es la cantidad de insecticida adsorbido a una concentración de equilibrio de 1 µg mL<sup>-1</sup>. y representa la adsorción a concentraciones bajas, y nf refleja la variación en la adsorción con la concentración. Se calculó también un coeficiente de distribución Kd para una concentración en el intervalo de las concentraciones de equilibrio obtenidas ya que nf fue diferente de la unidad. Este coeficiente se define como la relación Cs/Ce siendo Cs, la cantidad de insecticida adsorbido en el suelo para una concentración de equilibrio dada, y Ce, la concentración de equilibrio seleccionada, en este caso 0,4 µg mL<sup>-1</sup>. Los valores de Kf y nf obtenidos de las isothermas así como los valores de Kd se incluyen en la Tabla 2.

Los valores de nf de las isothermas de adsorción por los suelos fueron próximos a 1, excepto para el suelo 3 que presentó un valor de nf superior a 1 de acuerdo con la forma S de la isoterma. Valores de nf próximos a 1 indican que las isothermas se aproximan a una forma C. Otros autores encontraron que las isothermas de adsorción de clorpirifos por suelos de Almería (Es-

Muestra	Kf	nf	r <sup>2</sup>	Kd* (mL g <sup>-1</sup> )
Suelo 1	143	0,93	0,98	152
Suelo 2	131	0,95	0,96	138
Suelo 3	171	1,30	0,94	130
Suelo 4	272	1,11	0,98	246
Suelo 5	133	1,03	0,91	131
Montmorillonita	968	1,83	0,95	451
Ilita	768	1,03	0,98	747
Caolinita	529	1,22	0,99	432

\*Valores calculados para una  $C_e = 0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$

Tabla 2: Constantes de Freundlich para la adsorción de cloropirifos por suelos y minerales de la arcilla y coeficientes de distribución (Kd)

paña) también se ajustaban a la ecuación de Freundlich y fueron clasificadas como de tipo S (García et al., 1992). Los valores de Kf variaron entre 131 y 272 para los suelos 2 y 4, respectivamente (Tabla 2). Los valores de Kd variaron entre 131 y 246 mL g<sup>-1</sup> para los suelos 5 y 4, respectivamente. En estudios anteriores llevados a cabo por otros autores, se han encontrado valores de Kd para la adsorción de cloropirifos por suelos desde 13,4 mL g<sup>-1</sup> hasta 1862,0 mL g<sup>-1</sup> (Racke, 1993).

La influencia de las propiedades del suelo fue estudiada utilizando una aproximación estadística. Se determinaron las correlaciones simples entre las constantes Kf y Kd y las propiedades químicas y de textura de los suelos por análisis de regresión lineal de mínimos cuadrados. Se encontró una correlación significativa entre los valores de Kf ( $r^2=0,93$ ;  $P<0,01$ ) y Kd ( $r^2=0,80$ ;  $P<0,05$ ) y el contenido en arcilla de los suelos. No se encontraron otras correlaciones con otras variables del suelo tales como el contenido en MO, limo o pH. Esto indica que la adsorción de cloropirifos por los suelos estudiados, con bajo contenido en MO, está controlada principalmente por el contenido en arcilla. La importancia del contenido en arcilla en la adsorción del pesticida ha sido puesta de manifiesto por otros autores (García et al., 1993; Wu y Laird, 2004). Sin embargo, en otros estudios de adsorción de cloropirifos por suelos se ha encontrado una correlación positiva entre las constantes Kf y Kd y el contenido en MO de los suelos (Spieszalski et al., 1994; Baskaran et al., 2003).

La Figura 1-B muestra las isotermas de adsorción de cloropirifos por los minerales de la arcilla, montmorillonita, ilita y caolinita. En general, las isotermas fueron de tipo S (Giles et al., 1960). La adsorción inicial es baja y aumenta a medida que aumenta la concentración de pesticida en solución. Las constantes de adsorción de Freundlich mostradas en la Tabla 2 indican que el valor más alto de Kf corresponde a la muestra de montmorillonita. Los valores de nf son mayores que la unidad en todas las muestras. Para la ilita el valor de nf es próximo a la unidad indicando que la isoterma de adsorción se aproxima al tipo C. Los valores de los coeficientes de distribución Kd calculados para una concentración de equilibrio de  $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$  son más bajos que los valores de Kf, aunque para la

ilita los valores de Kf y Kd son próximos, siendo el valor de Kd mayor para la ilita que para la montmorillonita.

Los resultados obtenidos indican que los minerales de la arcilla tienen capacidad para la adsorción del insecticida cloropirifos a pesar de que la presencia de moléculas de agua confiere un carácter hidrofílico a la superficie de estos minerales e impide en muchos casos la adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos tales como el cloropirifos. Este mismo comportamiento ha sido observado en la adsorción de otros compuestos orgánicos hidrofóbicos por minerales de la arcilla (Sánchez-Martín et al., 2000). Sin embargo, Wu y Laird (2004) en el estudio de la adsorción de cloropirifos por diferentes esmectitas indicaron que la sustitución de las moléculas de agua en la superficie del mineral por cloropirifos no era favorable desde el punto de vista energético indicando un mecanismo de adsorción física para la retención de cloropirifos por estos materiales en sistemas acuosos. Estudios realizados recientemente por Seger y Maciel (2006a y 2006b) sobre las interacciones físicas y transformaciones de cloropirifos adsorbido por minerales de la arcilla utilizando la técnica de resonancia magnética nuclear han puesto de manifiesto que la adsorción por la caolinita está limitada a la superficie externa de la misma, mientras que la montmorillonita puede adsorber las moléculas de pesticida en el espacio interlaminar del silicato.

Los resultados del trabajo ponen de manifiesto la importancia de la fracción arcilla en la adsorción de un pesticida hidrofóbico como cloropirifos por suelos cuando el contenido en MO es bajo, como es el caso de muchos suelos agrícolas de Marruecos, lo cual debe ser tenido en cuenta en los modelos que predicen el destino de cloropirifos en el medio ambiente y en especial en el medio acuático.

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo forma parte del Proyecto 60/04/P/E financiado por la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECI). Los autores agradecen a J.M. Ordax, L.F. Lorenzo y A. Núñez por la ayuda técnica prestada.

## REFERENCIAS

- Baskaran, S., Kookana, R.S. and Naidu, R. (2003). *Aust. J. Soil Res.*, 41, 749-760.
- Finocchiaro, R., Meli, S. and Gennari, M. (2004). *J. Environ. Sci. Health B*, 39, 381-392.
- García, A.V., Viciana, M.S., Pradas, E.G. and Sánchez, M.V. (1992). *Sci. Total Environ.*, 123, 541-549.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960). *J. Chem. Soc.*, 111, 3973-3993.
- Huang, X.J. and Lee, L.S. (2001). *J. Environ. Qual.*, 30, 1258-1265.
- Li, K., Xing, B.S. and Torello, W.A. (2005). *Environ. Poll.*, 134, 187-194.
- Racke, K.D. (1993). *Rev. Environ Contam. Toxicol.*, 131, 1-150.
- Sánchez, M.J., Andrades, M.S. and Sánchez-Camazano, M. (2000). *Soil Sci.*, 165, 951-960.
- Seger, M.R. and Maciel, G.E. (2006a). *Environ. Sci. Technol.*, 40, 791-796.
- Seger, M.R. and Maciel, G.E. (2006b). *Environ. Sci. Technol.*, 40, 797-802.
- Spieszalski, W.W., Niemczyk, H.D. and Shetlar, D.J. (1994). *J. Environ. Sci. Health B*, 29, 1117-1136.
- Tomlin, T. (2000). *The Pesticide Manual*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
- Wu, J.G. and Laird, D.A. (2004). *J. Environ. Qual.*, 33, 1765-1770.