



## **Bioadsorbentes obtenidos de arcillas y aguas de alperujo para mitigar la movilidad de contaminantes en suelos**

### ***Biosorbents from clays and water from olive oil mill residue to mitigate contaminants mobility in soils***

**Hermosín, M.C.\*; Adelino, M.A.; Cornejo, J.; Celis, R.**

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. IRNAS-CSIC. Avda Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla, España, [mchermosin@irnase.csic.es](mailto:mchermosin@irnase.csic.es)

#### **Resumen**

El desarrollo de adsorbentes basados en materiales naturales para inmovilizar contaminantes en suelos es un área de gran interés, por su creciente necesidad. Mediante la interacción de dos arcillas naturales esmectíticas (SWy-2 y Bailén), una hidrotalcita sintética (HT) y su producto de calcinación (HT500) con la materia orgánica soluble (MOS) de un alperujo se obtienen bioadsorbentes, que puedan emular al complejo organo-mineral del suelo y así ser utilizados como enmiendantes naturales para disminuir la movilidad de contaminantes orgánicos en suelos. Se prepararon cuatro adsorbentes, se caracterizaron y se ensayaron frente a cuatro contaminantes: tres herbicidas (diurón, terbutilazina y terbutrina) y el dibenzofurano y su posible formación *in situ*. Estos bioadsorbentes presentaron un aumento en la adsorción de contaminantes de entre el 90 y el 4%, dependiendo de la arcilla y el contaminante, respecto a las materias primas. Los compuestos más hidrófobos (dibenzofurano y terbutrina) y las bioesmectitas muestran los mejores resultados por penetración interlamina de la MOS. La enmienda previa de un suelo con las arcillas originales seguida de la adición del contaminante en presencia de la MOS de alperujo muestra un gran aumento de la retención de terbutrina y dibenzofurano en el suelo, evidenciando la formación *in situ* de estos adsorbentes.

**Palabras clave:** adsorción, esmectitas, dibenzofurano, herbicidas, hidrotalcita.

#### **Abstract**

The development of sorbents based on natural materials to immobilize pollutants in soils is an area of great interest, because of its growing need. Through the interaction of two natural smectitic clays (SWy-2 and Bailén), a synthetic hydrotalcite (HT) and its product of calcination (HT500) with the soluble organic matter (MOS) of an olive mill waste (alperujo) we obtained biosorbents, which can emulate the organo-mineral complex of soil and thus be used as natural amendments to reduce the mobility of organic pollutants in soils. Four sorbents were prepared, characterized and assayed against four contaminants: three herbicides (diuron, terbutylazine and terbutryn) and dibenzofuran and its possible formation *in situ*. These biosorbents showed an increase in the adsorption of contaminants between 90 and 4%, depending on the clay and the contaminant, with respect to the raw materials. The more hydrophobic compounds (dibenzofuran and terbutryn) and the biosmectites displayed better performance by penetration of the MOS in the interlayer space of the clays. Amendment of soil with the original clays followed by addition of the contaminant in the presence of the MOS of alperujo showed a large increase of terbutryn and dibenzofuran retention in soil, evidencing the *in situ* formation of these adsorbents.

**Keywords:** Adsorption, dibenzofuran, herbicides, hydrotalcite, smectites.

## Introducción

Los biomateriales arcillosos están despertando un gran interés en la prevención y remediación de la contaminación, entre otros motivos, por las diversas aplicaciones que pueden tener relacionadas con la adsorción de diversos tipos de contaminantes. Estos materiales se forman por la asociación de una parte inorgánica (arcillosa) con una molécula o polímero orgánico de origen natural [1-3]. Al tratarse de materiales naturales, tanto las arcillas como las biomoléculas, el uso de este tipo de bioadsorbentes en aplicaciones medioambientales presenta la ventaja de tener un bajo impacto ambiental [3,4]. El objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad de bioadsorbentes obtenidos por interacción de materiales arcillosos con las biomoléculas presentes en la materia orgánica soluble (MOS) del alperujo. Previamente, ya se ha demostrado la capacidad adsorbente de la esmectita e hidrotalcita laminar y calcinada para la materia orgánica soluble del alperujo [5], eliminando el color y la toxicidad, lo que supone una alternativa al largo proceso de compostaje del alperujo. Se ofrecería a su vez una solución para emplear e incluso valorizar este residuo, si los sólidos resultantes de la interacción arcilla-MOS de alperujo pudieran encontrar aplicación para inmovilizar contaminantes orgánicos en suelos.

## Materiales y métodos

### Arcillas

a) Arcillas catiónicas. Una de las arcillas catiónicas fue la montmorillonita SWy-2 de Wyoming (EE.UU.) con un contenido en esmectita >90% (SourceClaysRepository, ClayMineralsSociety) y otra arcilla de bajo valor comercial procedente de un yacimiento de Bailén (Jaén) con un contenido en montmorillonita del 20-25%. b) Arcillas aniónicas. La hidrotalcita Mg/Al 3:1 (HTCO<sub>3</sub>) se preparó por el método de la coprecipitación [6] y la hidrotalcita calcinada (HT<sub>500</sub>) u óxido mixto Mg/Al se obtuvo de la hidrotalcita carbonatada por calentamiento en mufla (Orbesal MOD 12) a 550°C durante 3 h.

### **Extracción de la MOS del alperujo y preparación de los bioadsorbentes**

El alperujo utilizado, un residuo fresco sin

compostar procedente de una almazara de Morón de la Frontera (Sevilla), se secó a temperatura ambiente, se tamizó con un tamiz de 2 mm de luz de malla, se analizó y se almacenó hasta su utilización. La materia orgánica soluble (MOS) se obtuvo agitando 2.5 g de alperujo en 50 ml de agua desionizada durante 24 h, se centrifugó y separó el sobrenadante o disolución de MOS. Los bioadsorbentes o complejos arcilla-MOS se prepararon haciendo interaccionar 8 ml de esta disolución de MOS con 25 mg de arcilla durante 24 h, centrifugando y secando en estufa a 60°C, tras lo cual se molían. El contenido en MOS se obtenía tras el análisis de COS en la disolución inicial y final.

### Contaminantes

Los contaminantes fueron elegidos según su origen (agrícola e industrial) e importancia medioambiental y con características físico-químicas (carga, ionización, grupos funcionales y solubilidades) que cubrieran diversos tipos de interacción tanto con arcilla como con materia orgánica, y que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Algunas características de los contaminantes estudiados.

Contaminante	Solubilidad en agua (mg/l)	pK <sub>a</sub>	Carácter químico
Diurón	36	-	Neutro-polar
Terbutilazina	7	1.9	Base débil
Terbutrina	22	4.3	Base débil
Dibenzofurano	5	-	Neutro

### Suelo

Se empleó un suelo agrícola, franco arcilloarenoso (arena:63%, limo:16% y arcilla:21%) de pH 8.0 y carbono orgánico 1.4%. Se tomaron los 20 primeros cm, se secaron al aire y tamizaron por un tamiz de 2 mm y se almacenó a 4°C hasta su utilización.

### Caracterización de las arcillas y los bioadsorbentes derivados

Las arcillas y los complejos arcilla-MOS formados se caracterizaron, entre otras técnicas, por difracción de rayos X (Siemens D-5000) mediante la preparación en forma de agregado orientado.

## Adsorción de los contaminantes en los bioadsorbentes

La adsorción se midió por la técnica de equilibración por tandas solido-solución en tubos de centrifuga de vidrio: a 20 mg de bioadsorbente se les añade 8 ml de una disolución 1 mg/l del contaminante, se agita 24 h, centrifuga y filtra el sobrenadante, que posteriormente se analiza por HPLC (Waters 998 PhotodiodeArray Detector), equipado con inyector automático (Waters 717). La cantidad de contaminante adsorbido (Cs) se obtuvo por diferencia entre su concentración inicial ( $C_{ini}$ ) y la de equilibrio ( $C_e$ ):  $C_s = [(C_{ini} - C_e) / M] \times V$ , donde M es la masa del adsorbente (kg) y V el volumen de la disolución (l), así como el porcentaje de adsorción:  $\% Ads = [(C_{ini} - C_e) / C_{ini}] \times 100$ .

## Evaluación de la formación in situ de los bioadsorbentes

Se pesaron tandas por triplicado de 0.5 g del suelo sin enmendar y enmendado con 0.05g de arcilla y se agregaron 8 ml de disolución de 1 mg/l del contaminante en agua o en disolución de MOS de alperujo. Muestras de suelo sin enmendar se trataron con la disolución de contaminante en agua y en MOS con fines comparativos. Las suspensiones se agitaron durante 24 h, se centrifugaron a 5000 rpm durante 10 min y alícuotas de 4 ml del sobrenadante se filtraron y analizaron por HPLC. La cantidad de contaminante adsorbido se calculó de la misma forma que en el apartado anterior.

## Resultados y discusión

### Caracterización de los bioadsorbentes por Difracción de Rayos X

Los DRX (no mostrados) de la arcilla SWy-2 original muestran una difracción basal muy ancha, entre 12 y 15 Å, por la presencia simultánea de  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  en la interlámina, que tras la interacción con la MOS se ensancha y desplaza a 16.7 Å, reflejando la entrada de las biomoléculas en la interlámina, que se confirma por su permanencia a 14.8Å, tras calentar a 200 °C. La arcilla de Bailén, con difracciones de mucha menor intensidad por su menor contenido en es-

mectita, presenta el mismo comportamiento. La arcilla  $HTCO_3$  presenta una difracción basal centrada en torno a 7.6 Å y que disminuye a 6.7 Å al calentar a 200 °C, que no se alteran tras interactuar con la MOS, indicando una adsorción mayoritaria de las biomoléculas sobre su superficie externa. La muestra  $HT_{500}$  tratada con MOS no recobra la estructura laminar, como lo hace en agua, por lo que las biomoléculas parecen adsorberse en la superficie externa del óxido mixto, impidiendo la reconstrucción de la estructura laminar.

## Evaluación de los complejos arcilla-MOS como bioadsorbentes

La Figura 1 muestra los resultados de adsorción de los contaminantes a las arcillas originales y a los bioadsorbentes derivados de su interacción con MOS. Todos los bioadsorbentes presentan mayor capacidad de adsorción que las arcillas originales, destacando los mayores aumentos en el caso de la terbutrina (ionizable y de solubilidad media en agua) y dibenzofurano (neutro y muy poco soluble) y siempre mayor para la SWy, para la que parece tener un papel relevante la presencia de las biomoléculas de MOS en la interlámina.

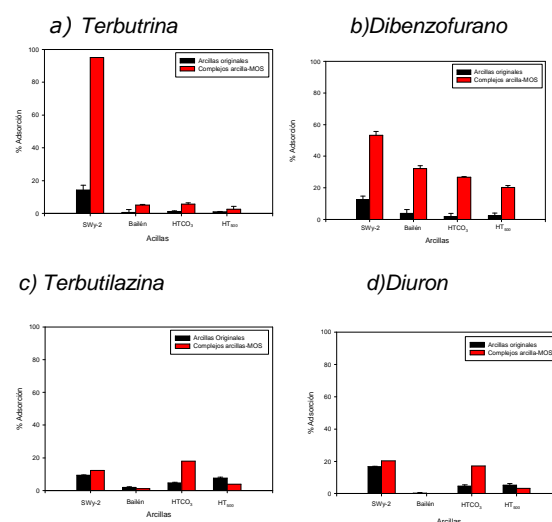


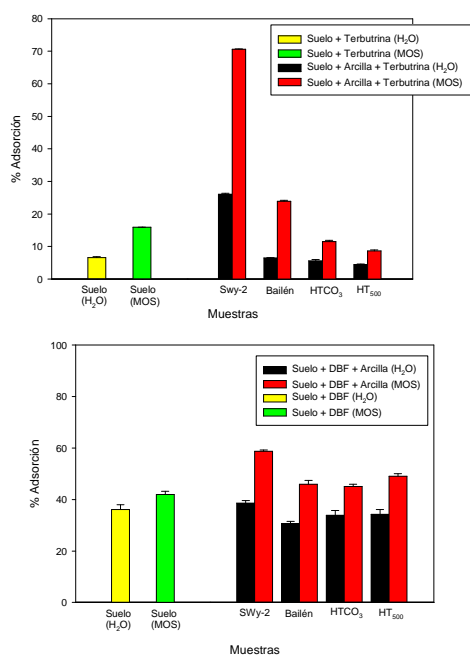
Figura 1. Porcentajes de adsorción de los contaminantes sobre las arcillas originales y los complejos arcilla-MOS o bioadsorbentes.

La mayor adsorción de la terbutrina tiene relación con su carácter dual, hidrófobo por un lado y polar-protonable por otro, que dan lugar a sendos tipos de interacción, hidrofóbica y protonación. Ambos mecanismos se

favorecen especialmente en el caso de la SWy al situarse estas biomoléculas en la interláminar, que se hace accesible a este herbicida y su adsorción aumenta drásticamente. Para el dibenzofurano, con la única interacción hidrofóbica, parece ocurrir casi por igual, pero con menor diferencia entre los adsorbentes.

### Evaluación de la formación *in situ* de bioadsorbentes en presencia de suelo

La Figura 2 muestra cómo la adsorción de los dos contaminantes ensayados ya aumenta, un 20% para terbutrina y un 6% para dibenzofurano, por la simple adición simultánea al suelo con la MOS, posiblemente por la asociación de esta MOS a los componentes minerales del suelo [7].



**Figura 2.** Porcentajes de adsorción de la terbutrina y dibenzofurano sobre el suelo sin enmendar y enmendado con arcillas en ausencia y presencia de MOS.

La enmienda con las arcillas solas no cambia el poder de retención del suelo original por los contaminantes, pero sí aumenta de forma importante en los enmendados con la presencia simultánea de la MOS con el contaminante. Estos aumentos (50-5%) son similares a los observados para los bioadsorbentes, mayores de nuevo para las arcillas esmectíticas en el caso de la terbutrina y más homogéneos en el caso del dibenzofurano, destacando de nuevo el gran au-

mento para la terbutrina con la esmectita SWy-2

### Conclusiones

Los bioadsorbentes formados por la interacción de las arcillas con la MOS de alperujo presentan una afinidad variable frente a contaminantes, que depende tanto de la naturaleza del compuesto como de la estructura de la arcilla. Los compuestos altamente hidrofóbicos y/o protonables podrían ser los más propensos a adsorberse a los complejos, especialmente a la esmectita, porque la MOS aumenta la accesibilidad de su espacio interlamilar. La formación *in situ* de estos bioadsorbentes ofrece atractivas posibilidades de aplicación simultánea en suelos.

### Agradecimientos

Proyectos P07-AGR-03077, P11-AGR-07400 y AGR-264 de la Junta de Andalucía (Programas FEDER-FSE de la UE) y Convenio RECUPERA 2020 del MINECO-CSIC.

### Bibliografía

- [1] Gámiz, B.; Celis, R.; Hermosín, M.C. 2012. Preparation and characterization of spermine-exchanged montmorillonite and interaction with the herbicide fluometuron. *Appl Clay Sci.* 58: 8-15.
- [2] Gámiz, B.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. 2012. Soil clay modification with spermine and its effect on the behavior of the herbicide fluometuron. *Soil Sci Soc Am J.* 76: 432-440.
- [3] Celis, R.; 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 Hazard Mater.* 209: 67-76.
- [4] 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.
- [5] Hermosín, M.C.; Adelino, M.A.; Cornejo, J.; Celis, R. 2015. Ensayo de materiales arcillosos para la decoloración y detoxificación de las aguas de alperujo. XVII Simposium Científico-Técnico Expoliva 2015, Foro Olivar y Medioambiente. OLI-18. [www.digitalcsic.es](http://www.digitalcsic.es)
- [6] Reichle, W.T. 1986. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics* 22: 135-141.
- [7] Celis, R.; de Jonge, H.; de Jonge, L.W.; Real, M.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. 2006. The role of mineral and organic components in phenanthrene and dibenzofuran sorption by soil. *Eur J Soil Sci.* 57: 308-319.