



Arcillas y biocarbones para la eliminación de contaminantes de origen agrícola en aguas: ensayo en filtro a escala precomercial

Memoria que presenta

Esperanza Durán Reina

para optar al título de Doctora por la
Universidad de Sevilla

Sevilla, noviembre 2017

Arcillas y biocarbones para la eliminación de contaminantes de origen agrícola en aguas: ensayo en filtro a escala precomercial

Visado en Sevilla, a 20 de noviembre de 2017

LOS DIRECTORES

Dr. María del Carmen Hermosín Gaviño
Profesor de Investigación del CSIC

Dr. Lucía Cox Meana
Investigador científico del CSIC

Dr. Beatriz Gámiz Ruiz
Investigadora Juan de la Cierva

EL TUTOR

Dra. Isabel González Díez
Profesora Titular de la Universidad de Sevilla



FACULTAD DE QUÍMICA
Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola

DRA. ROSARIO VAZ PARDAL, DIRECTORA DEL DEPARTAMENTO DE
CRISTALOGRAFÍA, MINERALOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA DE LA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Certifica: Que la presente Memoria de Investigación titulada “Arcillas y biocarbones para la eliminación de contaminantes de origen agrícola en aguas: ensayo en filtro a escala precomercial”, presentada por Dña. Esperanza Durán Reina para optar al grado de Doctora por la Universidad de Sevilla, ha sido realizada en el marco del Programa de Doctorado en Recursos Naturales y Medio Ambiente del Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola.

En Sevilla, a 20 de noviembre de 2017



DOCTOR D. JOSÉ ENRIQUE FERNÁNDEZ LUQUE, DIRECTOR DEL
INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA
DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Certifica: Que la presente Memoria de Investigación titulada “Arcillas y biocarbones para la eliminación de contaminantes de origen agrícola en aguas: ensayo en filtro a escala precomercial”, presentada por Dña. Esperanza Durán Reina para optar al grado de Doctora por la Universidad de Sevilla, ha sido realizada en el Departamento de Agroquímica, Microbiología Ambiental y Conservación de Suelos del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), bajo la dirección de las Dras. Dña. María del Carmen Hermosín Gaviño, Dña. Lucía Cox Meana y Dña. Beatriz Gámiz Ruiz, reuniendo todas las condiciones exigidas a los trabajos de Tesis Doctorales.

En Sevilla, a 20 de noviembre de 2017

El presente trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de Excelencia P11-AGR-7400 de la Junta de Andalucía y el proyecto RECUPERA 2020 del Ministerio de Economía y Competitividad.

Capítulo I. Introducción general.....	1
I.1. Fuentes de contaminación de las aguas.....	3
I.2. Contaminantes de origen agrícola en Andalucía: Plaguicidas y Metales pesados.....	6
I.3. Procesos de distribución de plaguicidas en las aguas.....	10
I.4. Procesos de distribución metales pesados en las aguas.....	13
I.5. Diferentes sistemas de tratamiento y tecnologías usadas para la descontaminación de aguas.....	15
I.5.1. Adsorción.....	22
I.6. Métodos para la reducción de la contaminación de las aguas por plaguicidas y metales pesados: Uso de minerales de la arcilla y de residuos orgánicos procedentes del aceite de oliva.....	24
I.6.1. Minerales de la arcilla.....	25
I.6.1.1. Concepto y estructura de las arcillas.....	25
I.6.1.2. Arcillas como adsorbentes de contaminantes de origen agrícola: plaguicidas y metales pesados.....	29
I.6.1.3. Modificación de las arcillas y sus propiedades adsorbentes.....	32
I.6.1.4. Aplicaciones de las arcillas y arcillas modificadas.....	37
I.6.2. Producción de aceite de oliva y residuos.....	38
I.6.2.1. Obtención del aceite de oliva.....	39
I.6.2.2. Propiedades adsorbentes del orujo y alperujo.....	42
I.6.3. Producción de biocarbones.....	43
I.6.3.1. Propiedades adsorbentes de los biocarbones.....	45
I.7. Bibliografía.....	47
Capítulo II. Objetivos generales.....	81
Capítulo III. Adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en arcillas modificadas con materia orgánica de origen natural.....	85

III.1. Introducción.....	87
III.2. Objetivos.....	90
III.3. Materiales y métodos.....	91
III.3.1. Materiales.....	91
III.3.1.1. Arcillas.....	91
III.3.1.2. Modificadores.....	92
III.3.1.2.1. Fertiomont líquido.....	93
III.3.1.2.2. Materia orgánica soluble procedente del alperujo....	93
III.3.1.2.3. Quitosano.....	93
III.3.1.3. Contaminantes.....	94
III.3.1.3.1. Terbutilazina.....	94
III.3.1.3.2. Tebuconazol.....	95
III.3.1.3.3. MCPA.....	96
III.3.1.3.4. Dibenzofurano.....	97
III.3.1.3.5. Cobre.....	98
III.3.2. Métodos.....	99
III.3.2.1. Modificación de las arcillas.....	99
III.3.2.1.1. Arcillas modificadas con materia orgánica soluble...	99
III.3.2.1.2. Arcillas modificadas con quitosano.....	100
III.3.2.2. Caracterización de las arcillas modificadas.....	101
III.3.2.3. Estudios de adsorción de compuestos orgánicos en las arcillas modificadas.....	103
III.3.2.4. Estudios de adsorción de cobre en las arcillas modificadas.....	104
III.3.2.5. Método analítico para la determinación de los contaminantes.....	106
III.3.2.5.1. HPLC.....	106
III.3.2.5.2. ICP-OES.....	107
III.4. Resultados y discusión.....	109
III.4.1. Arcillas modificadas con materia orgánica soluble.....	109
III.4.1.1. Caracterización de la materia orgánica soluble utilizada	

para la modificación de arcillas.....	109
III.4.1.2. Caracterización de arcillas modificadas con materia orgánica soluble.....	111
III.4.1.3. Evaluación de arcillas modificadas con materia orgánica soluble como adsorbentes de compuestos orgánicos.....	118
III.4.1.4. Evaluación de arcillas modificadas con materia orgánica soluble como adsorbentes de cobre.....	123
III.4.2. Arcillas modificadas con quitosano.....	127
III.4.2.2. Caracterización de las arcillas modificadas con quitosano.....	127
III.4.2.3. Evaluación de arcillas modificadas con quitosano como adsorbentes de plaguicidas y cobre.....	131
III.5. Conclusiones.....	135
III.6. Bibliografía.....	137
Capítulo IV. Adsorción de contaminantes orgánicos en biocarbones obtenidos a partir de distintos residuos.....	155
IV.1. Introducción.....	157
IV.2. Objetivos.....	160
IV.3. Materiales y métodos.....	161
IV.3.1. Materiales.....	161
IV.3.1.1. Materias primas para la preparación de los biocarbones.....	161
IV.3.1.2. Contaminantes orgánicos.....	161
IV.3.2. Métodos.....	164
IV.3.2.1. Preparación de los biocarbones.....	164
IV.3.2.2. Caracterización de las materias primas y los biocarbones.....	165
IV.3.2.3. Estudios de adsorción.....	167
IV.3.2.4. Método analítico para la determinación de los contaminantes.....	168
IV.3.2.4.1. HPLC.....	169
IV.3.2.4.2. Contador de centelleo.....	169

IV.4. Resultados y discusión.....	170
IV.4.1. Caracterización de los biocarbones.....	170
IV.4.1.1. Análisis elemental.....	170
IV.4.1.2. Espectroscopía de infrarrojos (FT-IR).....	172
IV.4.1.3. Superficie específica y tamaño de poros.....	176
IV.4.1.4. Potencial Zeta.....	178
IV.4.2. Evaluación de los biocarbones como adsorbentes de contaminantes.....	180
IV.4.2.1. Terbutilazina.....	180
IV.4.2.2. Tebuconazol.....	182
IV.4.2.3. MCPA.....	183
IV.4.2.4. Dibenzofurano.....	185
IV.4.3. Comparación de la adsorción de compuestos orgánicos en biocarbones sin tratar y tratados con HCl.....	187
IV.4.3.1. Glifosato.....	187
IV.4.3.2. Imidacloprid.....	189
IV.5. Conclusiones.....	192
IV.6. Bibliografía.....	193
Capítulo V. Empleo y comparación de una arcilla local de bajo coste y otras comerciales para eliminar pesticidas de aguas: Ensayo en filtro a escala precomercial.....	209
V.1. Introducción.....	211
V.2. Objetivos.....	216
V.3. Materiales y métodos.....	218
V.3.1. Materiales.....	218
V.3.1.1. Arcillas y otros materiales de relleno.....	218
V.3.1.2. Aglomerantes.....	221
V.3.1.3. Plaguicidas.....	223
V.3.1.4. Sistema filtrante: Componentes.....	223
V.3.2. Métodos.....	225

V.3.2.1. Métodos de preparación de las arcillas modificadas.....	225
V.3.2.2. Estudios de adsorción de los plaguicidas en arcillas modificadas.....	226
V.3.2.3. Caracterización de las arcillas seleccionadas.....	227
V.3.2.4. Preparación de las arcillas seleccionadas para el lecho filtrante: formulación.....	228
V.3.2.4.1. Caracterización de los componentes del lecho filtrante.....	231
V.3.2.5. Condiciones del filtro a escala semi-piloto.....	233
V.3.2.6. Ensayos en filtro de adsorción de plaguicidas.....	235
V.3.2.7. Estudio de reciclabilidad de los pellets para la fabricación de cerámica.....	235
V.3.2.7.1. Preparación del material.....	236
V.3.2.7.2. Métodos de conformado mediante extrusión.....	237
V.3.2.7.3. Caracterización de las probetas (secadas y cocidas)...	239
V.4. Resultados y discusión.....	244
V.4.1. Análisis orgánico elemental de C, H y N de las arcillas ensayadas en estudio previo a nivel de laboratorio.....	244
V.4.2. Estudio preliminar de adsorción de plaguicidas en las arcillas de partidas previamente modificadas y comerciales...	245
V.4.2.1. Caracterización de las arcillas previamente seleccionadas.....	248
V.4.3. Preparación de gránulos, pellets y pegados de arcillas.....	253
V.4.3.1. Caracterización de los gránulos, pellets y pegados.....	257
V.4.4. Estudio de adsorción de plaguicidas a nivel de laboratorio en los gránulos, pellets y pegados.....	265
V.4.5. Estudios de adsorción de terbutilazina, tebuconazol y MCPA en los pellets y pegados en un sistema filtrante a escala precomercial.....	269
V.4.6. Reciclado del producto final en industria cerámica.....	274
V.5. Conclusiones.....	279
V.6. Bibliografía.....	281

Capítulo VI. Conclusiones generales..... 295

La intensificación de la actividad agrícola, debido al aumento progresivo de la población mundial, ha acentuado el uso de sustancias químicas, tanto de origen orgánico (plaguicidas), como de origen inorgánico (metales pesados) que pueden tener efectos adversos para el medio ambiente. Entre estos efectos adversos se encuentra la contaminación de aguas, tanto superficiales como subterráneas, que tiene impacto directo en la salud humana. Actualmente, los esfuerzos científicos van encaminados a controlar y eliminar la presencia de estas sustancias en las aguas. En este contexto, la aplicación medioambiental de la nanotecnología constituye un novedoso e innovador campo de investigación y desarrollo que puede aportar soluciones a la contaminación de las aguas. Asimismo, entre las diferentes técnicas físicoquímicas existentes para la eliminación de contaminantes en aguas, la adsorción se presenta como una opción factible por su menor coste y preparación. Esta Tesis aborda la búsqueda y aplicación de nanoadsorbentes alternativos a los utilizados actualmente para la descontaminación de las aguas, con el fin de reducir costes y aportar soluciones medioambientales más sostenibles.

En esta memoria se han preparado, caracterizado y evaluado como adsorbentes diversos sistemas basados en nanomateriales naturales. Los materiales seleccionados fueron arcillas, bien de referencia o procedentes de yacimientos de Andalucía, tanto sin modificar como modificadas. Los modificadores utilizados fueron de distinta naturaleza: orgánica, como cationes alquilamonio y polímeros orgánicos naturales (quitosano y materia orgánica soluble de un agroresiduo abundante, MOS), e inorgánica (Fe). Asimismo se empleó como adsorbente biocarbón (biochar) o carbón biológico preparado a partir de diversos residuos agrícolas como el alperujo. Aunque en la bibliografía existen algunos estudios previos sobre el papel adsorbente de los materiales seleccionados, un aspecto novedoso del presente trabajo ha sido trasladar los ensayos realizados a escala de laboratorio a escala precomercial. Así, los adsorbentes que mostraron mayor eficacia a nivel de laboratorio en la eliminación de los contaminantes seleccionados (plaguicidas usados en el olivar y el metal pesado Cu) se ensayaron en un sistema

PREÁMBULO

filtrante a escala semipiloto con aguas contaminadas artificialmente. Específicamente, los resultados de esta Tesis mostraron ser prometedores para la futura aplicación de arcillas modificadas como lecho de filtros y suponen un avance tecnológico en el contexto descontaminación de aguas, de modo que posibilita el desarrollo posterior en la industria y posible empleo en zonas rurales, por ejemplo de Andalucía.

CAPÍTULO I:
Introducción General

I.1. Fuentes de contaminación de las aguas

El agua es esencial para la vida y como tal debe ser controlada para la protección de los diferentes ecosistemas acuáticos y de la salud pública. Los ríos, lagos y océanos de la Tierra se encuentran en un proceso muy grave de deterioro ya que están siendo amenazados por la contaminación. Se considera “contaminante” a una sustancia presente en concentración mayor que la natural, como resultado de la actividad humana o en algunos casos de origen natural, y que tiene un efecto perjudicial en el medio ambiente o sobre algo de valor en ese ambiente (Manahan, 2007).

La contaminación de origen antropogénico se considera de mayor importancia que la de origen natural, ya que es la que es posible prevenir y controlar (Holt, 2000). Existen numerosas vías de entrada de contaminantes al medio procedentes de diversas actividades antropogénicas que se dividen principalmente en dos grupos de actividades: la urbanización e industrialización o la agricultura.

Actividades procedentes de la urbanización e industrialización conllevan a una serie de impactos en los ecosistemas acuáticos como la lixiviación en vertederos de residuos urbanos o industriales (Solbe, 1984), las fugas de aguas residuales que infiltren en el terreno, o incluso actividades procedentes de industrias se encargan de la elaboración de químicos, entre otros, etc. Adicionalmente, hay que tener en cuenta la deposición atmosférica, donde la quema de combustibles fósiles, la elaboración de químicos o la incineración de residuos, pueden contribuir al incremento de contaminantes en la atmósfera. Además, y concretamente para el caso de los acuíferos, una explotación excesiva de ellos en zonas costeras, facilita que las aguas salinas invadan la zona de aguas dulces (intrusión salina), por desplazamiento de la interfase entre los dos tipos de

aguas, quedando contaminadas y, por tanto, inutilizados para el uso humano como ocurre en gran parte de la costa mediterránea.

Gran parte de las publicaciones científicas sobre los efectos de la agricultura en la calidad del agua superficial y subterránea proceden de países desarrollados, y reflejan una preocupación científica general y, en algunos casos, la atención a los aspectos normativos que se ha prestado a estos temas desde los años setenta. La contaminación agrícola es causa tanto directa como indirecta de efectos en la salud humana. Por otro lado, las actividades procedentes de la agricultura resultan ser otra fuente importante de contaminación de las aguas. Algunas de actividades de origen agrícola que generan la entrada de contaminantes en el agua se detallan en la Tabla I.1. La contaminación de origen agrícola conlleva a un aumento en la presencia de gran cantidad de fertilizantes los cuales contienen metales pesados, herbicidas e insecticidas como consecuencia de la producción agrícola (Chen et al., 2017).

Tabla.I.1. Actividades agrícolas y los efectos que estas causan en el agua
(Fuente: Fao)

ACTIVIDAD	EFECTOS	
	AGUAS SUPERFICIALES	AGUAS SUBTERRÁNEAS
Labranza Arado	Sedimentos y turbidez. Inundación de los lechos de los ríos y pérdida del hábitat.	
Aplicación de fertilizantes	Escorrentía de nutrientes (eutrofización), mal olor, crecimiento de algas dando lugar a desoxigenación y mortandad de peces.	Lixiviación nitratos hacia las aguas subterráneas.
Aplicación de estiércol	Puede provocar elevados niveles de contaminación por patógenos, por metales pesados, fósforo y nitrógeno (eutrofización).	Contaminación por nitrógeno.
Aplicación de Plaguicidas	Escorrentía que provoca la contaminación del agua y la biota; problemas en la cadena trófica, por pérdida de depredadores e inhibición del crecimiento; consecuencias negativas en salud humana por consumo de peces contaminados.	Problemas en la salud humana como consecuencia de la lixiviación.
Actividad en las granjas	Contaminación por agentes patógenos (virus, bacterias,..) dando lugar a problemas crónicos de salud. Contaminación por metales procedente de la orina y las heces.	Posible lixiviación de metales pesados, nitrógeno, etc...
Riego	Escorrentía de sales (salinización); escorrentía de fertilizantes y plaguicidas (bioacumulación). Pueden encontrarse niveles elevados de oligoelementos como el Selenio (efectos negativos biológicos).	Enriquecimiento de las aguas con sales y nutrientes.

I.2. Contaminantes de origen agrícola en Andalucía: Plaguicidas y Metales pesados

En esta Tesis se centra en contaminantes de origen agrícola, principalmente nos centraremos a la entrada de contaminantes cuyo origen sea procedente de las actividades agrícolas como son los plaguicidas y los metales pesados.

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) establece que un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o animales, especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio. Sin embargo, aproximadamente el 90% del total de los plaguicidas vendidos van dirigidos a actividades relacionadas con la agricultura (Brouwer et al., 1994). Los residuos de plaguicidas que se encuentran en las aguas aumentan continuamente, como consecuencia de su creciente y continuado empleo en la agricultura.

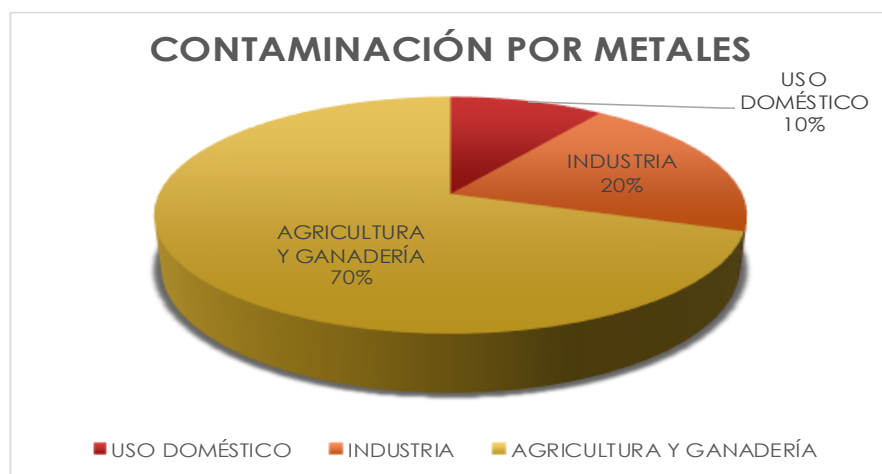


Fig.I.1. Principales actividades antropogénicas de procedencia metales pesados presentes en las aguas (González, M.A., 2016).

Por otro lado, el término “metal pesado” se aplica a elementos que poseen una densidad relativamente alta, entre 3.5 y 7g cm⁻³ y son tóxicos a bajas concentraciones (Gautam, et al., 2015). Los más comunes en el suelo y aguas son Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Hg y Cd (Murphy & Spiegel, 1982, Sainz et al., 2003). Los metales pesados son compuestos que muestran persistencia ya que no son biodegradables y además pueden ser acumulados por los organismos vivos (Volesky, 1990, Dursun et al., 2003). En la Fig.I.1. podemos observar las principales actividades de procedencia de metales pesados.

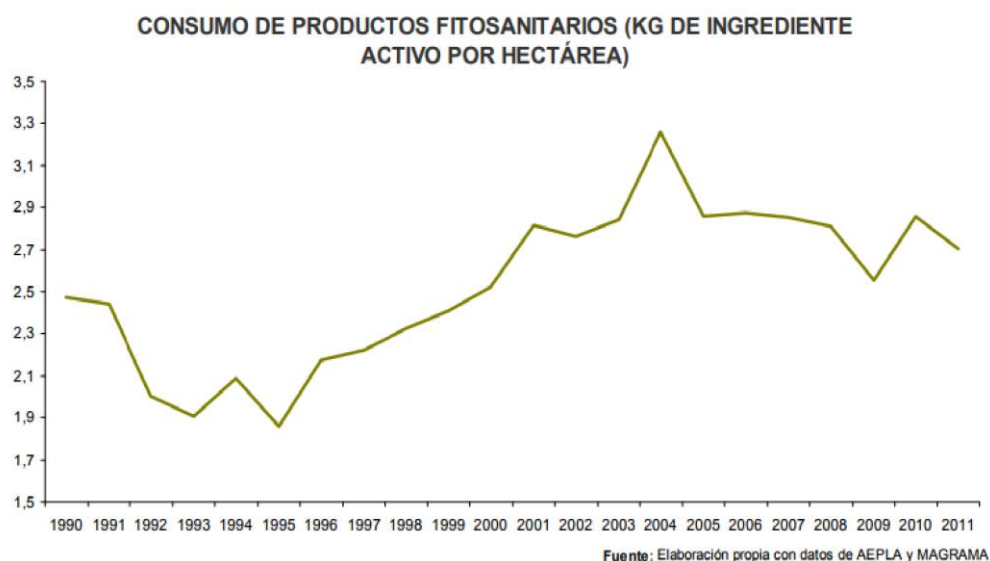


Fig.I.2. Evolución del consumo de fitosanitarios en España (Fuente AEPLA y MAGRAMA, 2012).

En España, el consumo de productos fitosanitarios para la protección de los cultivos se ha incrementado paulatinamente desde la mitad de los años noventa (Fig.I.2.). Además, existen una serie de estudios realizados en España que han puesto de manifiesto la presencia de plaguicidas (Picó et al., 1994; Sánchez-Camazano et al., 1995; Garrido et al., 2000 Hildebrand et al., 2008, Hermosín et

al., 2009) y metales pesados en las aguas (Alonso-Castillo et al., 2014; Andreu et al., 2016).

Concretamente para Andalucía, la agricultura ha sido una de sus principales fuentes de riqueza, jugando un papel prioritario en las políticas de desarrollo. La importancia del sector recae en la extensión de su superficie, que abarca el 53.3% de la Comunidad Autónoma según fuentes de la Consejería de Agricultura y Pesca (CAP, 2009), donde el 83% de la superficie andaluza de cultivo la acaparan el olivar (48%), cereales (25%) y los cultivos industriales (10%) (Fig. I.3).

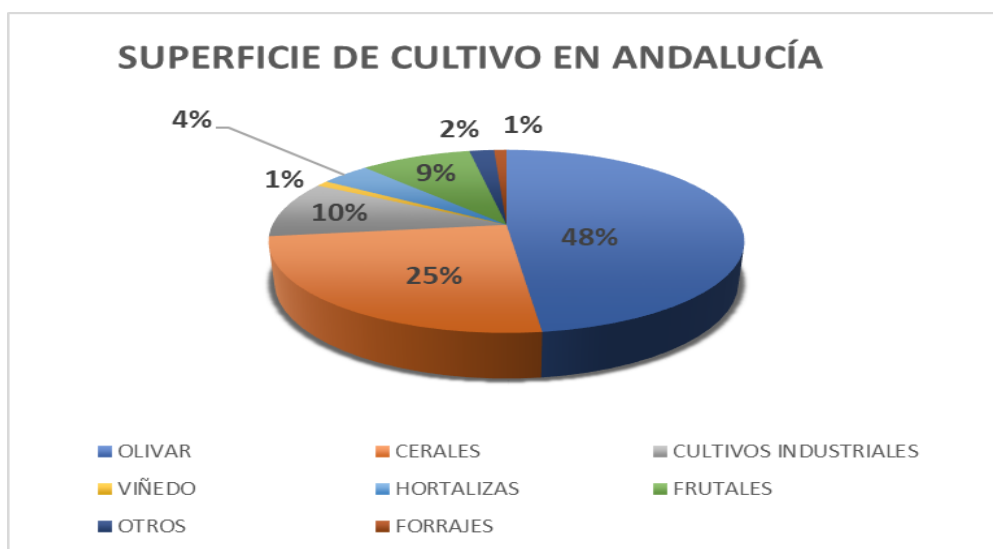


Fig. I.3. Superficie de cultivo en Andalucía. Media de los años 2005-2008. (Informe del sector agrario (CAP)).

Por otra parte, la escasa capacidad de retención de los suelos andaluces a los que hay que aplicar los plaguicidas, constituye uno de los factores que más contribuyen a acentuar los procesos de transporte de los plaguicidas, ya que hace que puedan producirse grandes pérdidas por lixiviación (movimiento del plaguicida a través del perfil de suelo) y/o escorrentía (arrastre superficial), especialmente si se producen episodios de abundantes lluvias poco después de la aplicación del producto (Cox et al., 2000a). Esta problemática, ha dado lugar a que en nuestra comunidad se hayan

producido una serie de episodios esporádicos de contaminación por plaguicidas (simazina, terbutilazina, diuron,...) y metales pesados (Cd, Hg, Pb,) (Fig.I.4.), que describiremos brevemente a continuación.

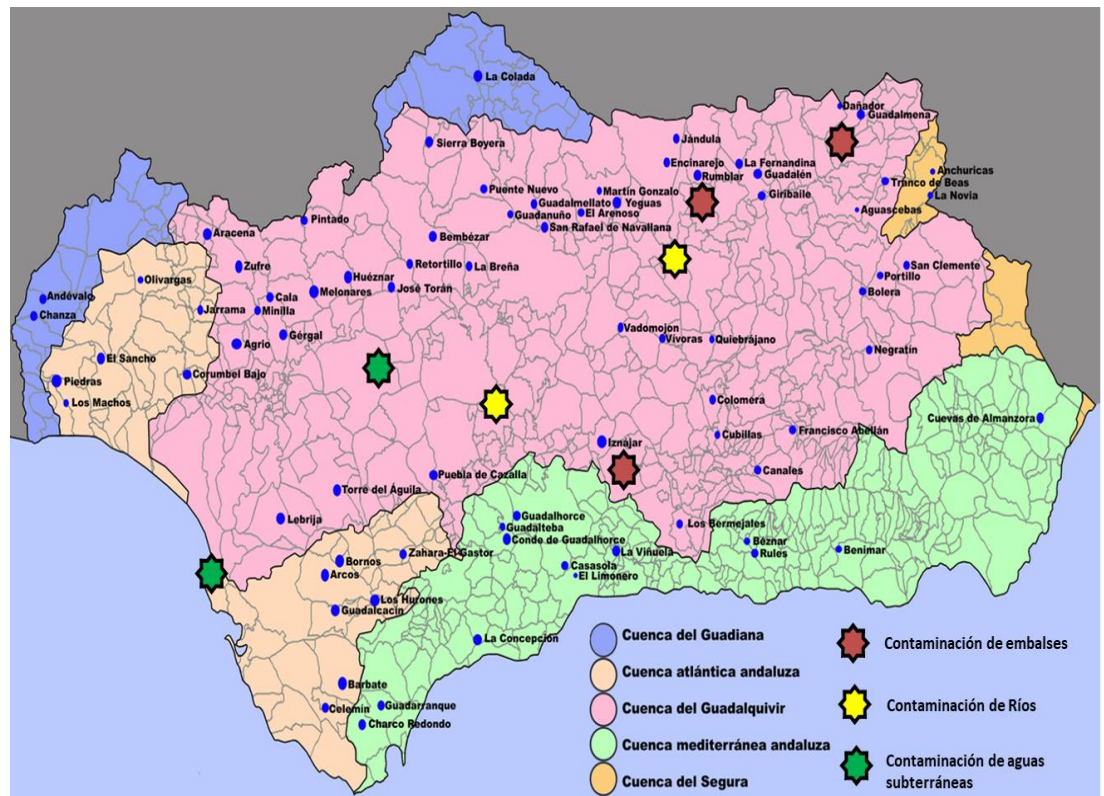


Fig. I.4. Principales casos de contaminación por contaminantes de origen agrícola en aguas superficiales (embalses y ríos) y subterráneas (pozos) de Andalucía.

En diciembre de 2002, se detectaron los herbicidas simazina y terbutilazina en aguas del pantano del Rumberal hecho que afectó al abastecimiento de agua potable de 84.000 vecinos de la comarca de Andújar (Jaén), dos años más tarde, también en Jaén, 30.000 habitantes de la comarca de El Condado sufrieron las mismas consecuencias por la contaminación del pantano del Dañador, situación que se repitió un año más tarde en el año 2004 (Gámiz, B., 2010).

En 2004 en la provincia de Córdoba también se detectaron niveles altos de terbutilazina en las aguas del embalse de Iznájar que provocaron el corte del suministro a 25 municipios de Córdoba (250.000 personas). Este episodio se repitió en julio de 2005, afectando a 165.000 habitantes por la presencia de terbutilazina y diurón; y en 2007, donde como consecuencia del bajo nivel del agua de pantano hicieron aflorar nuevos casos de contaminación por herbicidas en embalses de la cuenca del Guadalquivir (Trigo, C., 2010).

No solo se han encontrado productos fitosanitarios en pantanos sino también en ríos, por ejemplo, en el río Guadalquivir en la localidad de Menjíbar se sobrepasaron los límites permitidos de cadmio, mercurio, plomo y terbutilazina, o el caso del río Genil, donde se superaron los límites de sustancias organocloradas (endrín). (FUENTE: Greenpeace)

Las zonas más afectadas por contaminantes agrícolas son los acuíferos de Rota-Sanlúcar-Chipiona, Sevilla-Carmona, Aluvial del Guadalquivir, Depresión de Granada, Altiplanos de Écija y Vejer-Barbate (FUENTE: Greenpeace). Todos estos episodios han puesto de manifiesto de presencia de compuestos de origen agrícola y nos indica la magnitud del problema.

I.3. Procesos de distribución de plaguicidas en las aguas

La circulación y movimiento de plaguicidas hacia las aguas va a depender principalmente de las características físico-químicas del plaguicida, las propiedades del suelo y de la hidrología, la geoquímica, y las características biológicas del medio (Holt, 2000). Los mecanismos de transformación y transporte de plaguicidas pueden ser la lixiviación, la difusión, la adsorción, la volatilización, la absorción y la degradación y mineralización (Fig. I.5).



Fig.I.5. Principales procesos de distribución y circulación de contaminantes en el ambiente

Los compuestos aplicados al suelo tienden a ser transportados con el agua y lixiviar a través del perfil, alcanzando las capas más profundas y el acuífero. Mediante difusión, los contaminantes se pueden mover desde las zonas más concentradas a las menos concentradas de aquí nace la importancia de conocer la movilidad y la lixiviación de los plaguicidas en el suelo. Para la lixiviación y la difusión es necesario considerar la interacción conjunta de una serie de parámetros como son las propiedades físico-químicas del plaguicida (la ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor y carácter hidrofóbico) ya que influyen en el grado de retención del plaguicida por las partículas del suelo (Weber et al., 1980). De este modo, los herbicidas catiónicos, como es el caso del paraquat y el diquat, son poco móviles, debido a los fuertes enlaces iónicos que forman con el complejo de cambio catiónico de los coloides del suelo. Herbicidas con propiedades básicas como las s-triazinas, presentan una movilidad de baja a moderada: teniendo en cuenta que existe una relación inversa entre el pH y la adsorción. En cambio, los herbicidas ácidos, como es el caso del picloram, 2,4-D, o MCPA, son muy móviles

debido a su baja adsorptividad. Los herbicidas no iónicos, poco solubles en agua, como la trifluralina, son muy poco móviles en disolución, debido a su baja solubilidad (Calderón et al., 1999). Los herbicidas muy solubles, como la hexazinona y el fenurón (Bouchard y Lavi, 1985) son muy móviles por su baja adsorptividad y son los que mayor probabilidad presentan para ser encontrados en las aguas.

La adsorción de los plaguicidas al suelo consiste en la acumulación del mismo en la interfase sólido-agua o sólido-aire, siendo la desorción el proceso inverso (Osgerby, 1970, Koskinen & Harper, 1990, Cornejo & Jamet, 2000). Cabe destacar la existencia de una serie de estudios donde se ha observado la relación inversa entre la adsorción y el transporte del plaguicida hacia el agua a través del suelo (Hamaker et al., 1966; Guenzi & Beard, 1967). Por esta razón, mientras mayor sea la adsorción menor será el riesgo de lavado, aunque si el lavado es continuo, el plaguicida puede desorberse y así aumentar la concentración de plaguicida en el lixiviado.

La volatilización es otro mecanismo importante que consiste en el paso del plaguicida a la fase gaseosa, a través de la cual puede transportarse a lugares muy alejados de su aplicación. Este proceso tiene lugar principalmente durante la aplicación; posteriormente afecta al plaguicida que permanece en la superficie del suelo o de las plantas y en menor proporción al plaguicida disuelto en la disolución del suelo (Thomas, 1982). La tasa de volatilización va a depender de su presión de vapor y solubilidad en agua del plaguicida (Haith et al., 2002), de la temperatura, humedad y composición del suelo, así como su estructura y porosidad (Gamon, 2003), temperatura y velocidad del viento, la profundidad de aplicación del plaguicida y los sistemas de riego y prácticas culturales (Jury et al., 1987; Gamon, 2003).

En cuanto a los procesos de absorción podemos señalar que existen sustancias que son absorbidas por plantas, insectos, nematodos, etc., pudiendo degradarse o quedarse asociados a residuos de plantas y organismos. Asimismo, pueden darse procesos de transformación, dado que muchos plaguicidas se degradan rápidamente en el suelo, proceso denominado mineralización en donde, el pesticida es transformado en compuestos más simples como CO_2 , NH_3 y H_2O . El resultado de este proceso se debe a reacciones de hidrólisis, fotólisis y también por procesos de degradación metabólica mediada por microorganismos, los cuales utilizan los pesticidas como fuente de carbono (González, M.A., 2016).

Finalmente, es necesaria la información acerca de la topografía, tipos de suelo y ubicación, tipo de cubierta del suelo, precipitación anual, condiciones de temperatura, entre otros, para poder estimar hacia donde pudiera desplazarse el pesticida aplicado. La adsorción por los coloides del suelo, pH, temperatura, humedad, microbiológicas y estructurales del suelo, la climatología, la forma y momento de aplicación y las prácticas culturales son también factores que determinan la lixiviación y difusión de estos compuestos

I.4. Procesos de distribución de metales pesados en las aguas

La distribución de metales pesados en las aguas estará determinada por diferentes tipos de reacciones, como pueden ser: ácido-base, precipitación/disolución, oxidación/ reducción, absorción, adsorción o procesos de intercambio iónico, captación biológica. Uno de los riesgos más importantes que podría darse es su tendencia a ser bioacumulado en las especies marinas y entrar en la cadena trófica pudiendo ser la causa de graves problemas para nuestra salud (Mudho & Kumar, 2013).

La distribución de metales pesados en el agua puede depender principalmente de su especiación química que determinará su biodisponibilidad,

toxicidad, y su movilidad en el medio (Forsberg et al., 2006; Ospina-Alvarez et al., 2014). Además, su transporte y distribución también va a depender de factores, como pueden ser la dureza (contenido en Ca^{2+} y Mg^{2+}) o la salinidad del agua. El aumento en la dureza se relaciona generalmente con una baja toxicidad de los metales pesados, ya que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en formar de carbonatos pueden llegar a competir con otros iones divalentes metálicos (Kozlova et al., 2009; Saglam et al., 2013). La salinidad influye en el estado de los metales en el agua, ya que una alta concentración de sales en el medio normalmente interfiere con los iones metálicos a través de la formación de complejos metálicos (Cornelis & Nordberg, 2007). Por otro lado, la presencia de fosfatos, sulfatos, clorados y arsenatos en agua pueden causar la precipitación de los metales. Por otro lado, la presencia de iones orgánicos en el agua puede actuar como ligando de metales pesados reduciendo la concentración de cationes metálicos libres y su biodisponibilidad (Sánchez-Marín et al., 2007).

El destino de los metales en el suelo y por tanto su posible migración hacia las aguas, está controlada fuertemente por la adsorción por los coloides más activos del suelo: minerales de la arcilla, óxidos metálicos y materia orgánica. En cuanto a la arcilla, la naturaleza química de las interacciones entre los metales pesados y éstas varían según el pH del medio (Barbier et al., 2000). Por otro lado, los óxidos metálicos y (oxi) hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso juegan un importante papel en la retención e inmovilización de los metales pesados. Suelos con alto contenido en Fe y Mn tienen una gran capacidad de adsorber metales divalentes, especialmente Cu^{2+} , Pb^{2+} (Sauvé et al., 2000). Finalmente, la materia orgánica es el mayor responsable del enlace a metales pesados. Los ácidos húmicos o fúlvicos del suelo en la interacción con metales es un proceso que puede contemplarse mediante la formación de complejos por parte de los componentes solubles, aumentando así la solubilidad de los metales y, por otro lado, la formación de asociaciones organominerales con las partículas sólidas (Cruz-Guzmán, 2004).

La combinación de todos estos factores puede favorecer la formación de diferentes especies de metales, dando lugar a la aparición de especies tóxicas con una mayor o menor biodisponibilidad (Bjerregaard & Anderson, 2007).

I.5.Diferentes sistemas de tratamiento y tecnologías usadas para la descontaminación de aguas

Los diferentes sistemas usados en el tratamiento de las aguas, se pueden clasificar según los criterios siguientes y que quedan resumidos en la Tabla I.2. (Ulloa, 1996):

Tabla I.2. Tipos de los tratamientos y tecnologías más apropiadas.

CRITERIOS	TIPOS	TECNOLOGÍAS
MEDIO DE ELIMINACIÓN	Procesos Físicos	Desbaste/ Desarenado/ Desengrasado/ /Flotación/ Sedimentación/ Evaporación/ Absorción
	Procesos Químicos	Floculación y Coagulación/ Neutralización/ Oxidación/Desinfección /Intercambio Iónico/Adsorción
	Procesos Biológicos	Fangos Activos/Lechos bacterianos, de Turba/ Lagunaje / Biodiscos
FASE DE DEPURACIÓN	Pretratamiento y Tratamiento Primario	Desbaste/ Desarenador /Desengrasador/ Decantación Primaria/ Lagunaje anaerobio/
	Tratamiento Secundario	Fangos activos/ Lagunaje facultativo/ lagunas aireadas/ Lechos de turba/ Biodiscos
	Tratamiento Terciario	Procesos de nitrificación-desnitrificación y de eliminación de fósforo/ biodiscos/Lechos bacterianos/ lagunaje de maduración, de macrofitas/ Filtros verdes/ ultrafiltración/Ozonización/Radiación UV
COSTE DE LA EXPLOTACIÓN	No Convencionales /Bajo Coste	Sedimentación/ Filtración/ Adsorción/Precipitación Química/ Intercambio Iónico, junto tratamientos naturales
	Convencionales/ Mayor Coste	Lagunaje/ Laguna de macrofitas/ Filtros verdes/ Lechos de turba y bacterianos/ Biodiscos

Para analizar las diversas situaciones en materia de depuración de aguas contaminadas, conocidas las necesidades y los objetivos a cubrir, es necesario saber los diferentes sistemas de tratamiento de aguas que existen, con el fin de poder elegir en cada caso la alternativa que mejor se adapte a esas necesidades.

Según el **medio de eliminación**, Los contaminantes existentes en aguas residuales se pueden eliminar por:

- A. Procesos físicos. en estos métodos se aplican fenómenos físicos, por ejemplo, fuerzas gravitatorias, centrifugas, retención física, etc. y pueden ser tratamientos como: desbaste de sólidos, desengrasado, desarenado, sedimentación, flotación, evaporación y adsorción.

- B. Procesos químicos. son aquellos en los que se adicionan productos químicos para facilitar reacciones químicas que destruyen a modifican los contaminantes orgánicos. Entre estos podemos incluir: floculación y coagulación, neutralización, oxidación, reducción, intercambio iónico, adsorción y desinfección (cloro, ozono).

- C. Procesos biológicos. en este caso se eliminan contaminantes por la acción de como consecuencia de la actividad de agentes biológicos. Este tratamiento se usa para eliminar las sustancias orgánicas biodegradables (coloidales o disueltas). Entre ellos citamos: fangos activos, lechos bacterianos, lechos de turba, lagunaje y biodiscos

Otros de los criterios de clasificación se realizan según **la fase de depuración y en función de los rendimientos** alcanzados en el proceso de depuración

- A. Pretratamiento y tratamiento primario. El pretratamiento es común a todos los sistemas de depuración, se sitúa al principio de la línea de tratamiento. Es de gran utilidad ya que su función principal es la de eliminar aquellos elementos presentes en las aguas que pueden provocar un mal funcionamiento de los sistemas posteriores. El tratamiento primario puede incluir: el desbaste de sólidos, el desarenador, el desengrasador, la decantación primaria y el lagunaje anaerobio.
- B. Tratamiento secundario. Suele ser de naturaleza biológica incorporándose, normalmente, después del tratamiento primario y componen: los fangos activos, el lagunaje facultativo, las lagunas aireadas, los lechos de turba y los biodiscos.
- C. Tratamiento terciario. Este es de naturaleza biológica o físico-química, reúne un conjunto de instalaciones de tratamiento que, normalmente, se sitúan detrás del tratamiento secundario. Se incluyen: procesos de nitrificación-desnitrificación, procesos de eliminación de fósforo, biodiscos y lechos bacterianos, lagunaje de maduración, lagunas de macrofitas, filtros verdes y sistemas de aplicación al suelo en general, filtros y ultrafiltración, ozonización y radiación ultravioleta.

Existe otro tipo de clasificación que varía según el **coste de la explotación**. En esta clasificación tienen en cuenta las necesidades de explotación y mantenimiento que requieren:

- A. Sistemas de depuración no convencionales o de bajo coste. Son interesantes para municipios medianos y pequeños. Este tipo de sistemas presentan una alta integración en el entorno natural. En este tipo de tecnologías se aplican muchos de los tratamientos convencionales (sedimentación, filtración, adsorción, precipitación química, intercambio iónico, degradación biológica, etc.), que operan a la velocidad propia de la naturaleza (sin aporte de energía eléctrica),

junto con procesos propios de los tratamientos naturales (fotosíntesis, fotooxidación, asimilación por parte de las plantas, fotooxidación, asimilación por parte de las plantas, etc.).

B. Sistemas de depuración convencional o de mayor coste: consisten en someter a los contaminantes a procesos físicos, químicos y biológicos para eliminar o reducir su nivel de contaminación de modo que éste no supere los límites legalmente establecidos y por tanto puedan ser asimilados de forma natural por el cauce del río sobre el que posteriormente será vertido. La diferencia principal radica en que, en las tecnologías convencionales, los procesos transcurren de forma secuencial en tanques y reactores y a velocidades aceleradas (gracias al aporte de energía que requieren un mayor espacio para su implantación. Dentro de estos sistemas podemos destacar: el lagunaje, las lagunas de macrofitas, los filtros verdes, los lechos de turba, los lechos bacterianos y los contactores biológicos rotativos (biodiscos y biocilindros).

Es muy importante la búsqueda de tecnologías para la descontaminación de las aguas a los que se deben someter los efluentes, ya que tienen que garantizar la eliminación o recuperación del contaminante en el grado requerido por la legislación que regula el vertido o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización (Fig.I.6.) según el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, en el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas y sus usos.

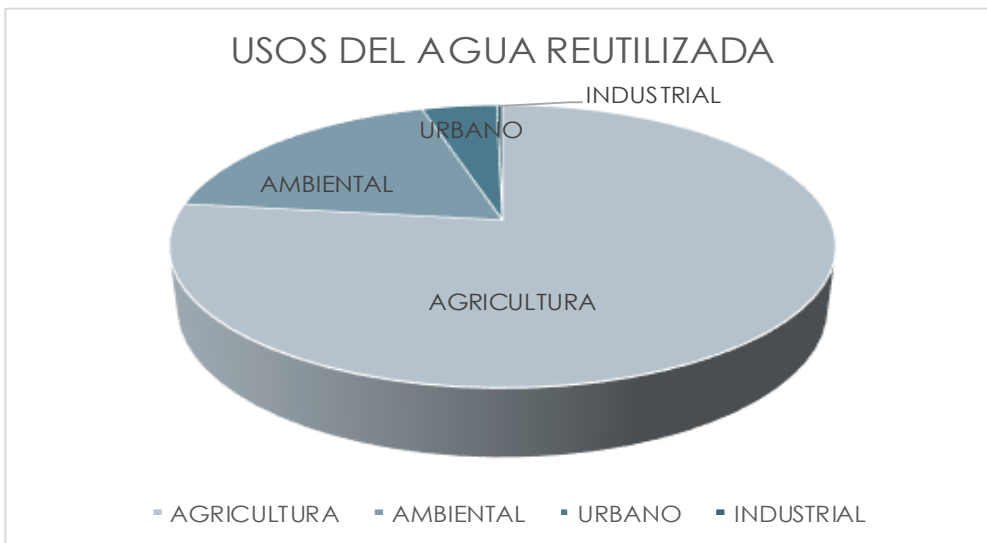


Fig. I.6. Usos regulados de las aguas reutilizadas. (Fuente: BDR CEDEX-MMA, año 2006).

Por otro lado, las tecnologías que forman parte de los tratamientos de agua tradicionales no siempre ofrecen las soluciones más efectivas para la eliminación de ciertos contaminantes que cada vez son más comunes en el agua, y para aquellos que se encuentran a bajas concentraciones, los denominados contaminantes emergentes (Field, 2006; Deblonde et al., 2011). Además, algunas de estas técnicas están casi en el rango de los valores permitidos y podrían llegar a ser insuficiente para alcanzar los parámetros de calidad del agua (Levín et al., 2002; Qu et al., 2012; Grey et al., 2013). Asimismo, estos métodos de tratamiento convencionales necesitan mucha energía para su funcionamiento y además generan gran cantidad de lodos y residuos peligrosos para el medioambiente, por lo que la búsqueda de alternativas se vuelve fundamental. En la tabla I.3. podemos observar las distintas tecnologías utilizadas (con sus ventajas y desventajas), según el compuesto a eliminar.

Tabla.I.3. Principales tipos de tecnologías utilizadas para de eliminación de compuestos. Repasada la bibliografía

NOMBRE	DESCRIPCIÓN	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Oxidación	Agentes oxidantes utilizados: ozono y H ₂ O ₂ .	Efectivo para la eliminación de contaminantes orgánicos (Malpass et al., 2006; Ormad et al., 2008) e inorgánicos (Martinez-Huitel & Ferro, 2006).	Gran requerimiento de electricidad.
Fotocatálisis	Degradación mediante lámparas UV.	Eliminación de compuestos orgánicos halogenados (Legrini et al., 1993), no halogenados (Huston & Pignatello, 1999) y metales pesados (Legrini et al., 1993; Joshi et al., 2011).	Limitada por la claridad del agua que se trata, cuidados en las lamparas de UV, altos requerimientos energéticos.
Foto-fentón	Usa H ₂ O ₂ y hierro como catalizador para la oxidación de contaminantes. Adicción de lámpara de UV.	Eliminación de herbicidas (Andreozzi et al., 1999), plaguicidas (Comninellis et al., 2008), halogenados orgánicos (Andreozzi et al., 1999, Huston & Pignatello, 1999), colorantes (Rosales et al., 2009).	Mismos inconvenientes que para la fotocatalisis y, además, requiere del manejo de agentes muy reactivos.
Adsorción	Uso de adsorbentes como carbón activo o resina que intercambia cationes.	Eliminación de contaminantes orgánicos como plaguicidas (Mohan et al., 2008) y de metales pesados (Fu & Wang, 2011; Huang et al., 2014).	Activación de los carbones y regeneración de los materiales adsorbentes mediante el uso de mucha energía.

NOMBRE	DESCRIPCIÓN	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Filtración	Mediante filtros de arena o mediante membranas (ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración)	Eliminación de contaminantes procedentes de aguas residuales (Campos et al., 2002; Majewska-Nowak et al., 2002).	Hay sistemas que no eliminan metales pesados. Necesitan gran cantidad de energía para ejercer presión sobre las membranas.
Tratamiento Biológico	Es la tecnología más común. Existen tratamientos aeróbicos y anaeróbicos.	Eliminan contaminantes org. Halógenados (Martinez-Huitel & Ferro, 2006) y no halógenados (Zeyer et al., 1986; De Wever et al., 2007).	Fuerte dependencia de los microorganismos. Necesita otra tecnología asociada.
Precipitación Coagulación	Separación del contaminante por precipitación o mediante el apelmazamiento	Eliminan metales pesados (Chen & Elimelech, 2009; Fu & Wang, 2011) y colorantes (Mollah et al., 2004; Shi et al., 2007).	Requiere de cantidad grande de reactivos químicos que son caros. Necesita otra tecnología asociada

A continuación, describiremos brevemente la tecnología en la que esta Tesis Doctoral se centra, la adsorción.

I.5.1. Adsorción

La adsorción es la tecnología menos cara y es capaz de eliminar del agua tanto contaminantes orgánicos como contaminantes inorgánicos. Se trata por ello, de una técnica altamente atractiva para el tratamiento de aguas, especialmente en países desarrollados. La adsorción es proceso dinámico por el cual las moléculas de

un compuesto llamado adsorbato, que se encuentran en una fase fluida (líquida o gaseosa), se adhiere por distintos tipos de fuerzas o mecanismos de interacción a la superficie de un sólido, llamado adsorbente, donde quedan retenidos. Existen principalmente dos métodos de adsorción para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos: el uso de resinas que intercambian cationes y/o aniones, y el uso de carbón activo (Kurniawan et al., 2006; Mohan & Pittman, 2007; Mohan et al., 2008, Fu & Wang 2011; Huang et al., 2014).

El intercambio catiónico, es un tipo de adsorción muy usado para la eliminación de metales pesados e iones no metálicos desde disoluciones acuosas (Kurniawan et al., 2006; Fu & Wang 2011) (Clifford & Liu, 1993; Zhao & Sengupta, 1998, Gu & Brown, 2007), y reemplazarla los cationes presentes en la resina, que son menos tóxicos, por los que se encuentran en disolución (Srivastava & Majumder, 2008; Fu & Wang 2011).

Mediante el uso de adsorbentes adecuados, es posible lograr la eliminación de una gran cantidad de contaminantes de distinta naturaleza, y sin dar lugar a la formación de sustancias perjudiciales (Sparks, 2005). La mayoría de los métodos de adsorción usados, utilizan materiales basados en carbono con estructura porosa y que poseen elevada superficie específica que pueden atraparlos contaminantes dentro de la misma (Mohan et al., 2008; Huang et al., 2014). Un ejemplo es el carbón activo, Otros materiales que se incluyen en este grupo son: los nanotubos de carbono, la fibra de carbono, el grafeno y sus derivados (Iijima; 1991; Zhu et al., 2010, Gupta & Saleh 2013).

El carbón activo tiene que ser regenerado eventualmente, para la eliminación de los compuestos orgánicos adsorbidos (Mohan & Pittman, 2007), por lo que puede generar una serie de residuos peligrosos para el medio ambiente. Si el adsorbente no es regenerado in situ, su manejo hacia lugares donde pueda ser regenerado, puede ser peligroso y además aumentarían los costes. Por todo ello y

por su elevado coste, se siguen buscando y desarrollado diversos materiales sólidos que mejoren en ciertas aplicaciones.

La necesidad de métodos más seguros y económicos para la eliminación de contaminantes, requiere profundizar en la investigación de nuevas alternativas que den lugar a otros adsorbentes de menor coste y más amigables con el medio ambiente. Materiales naturales como las zeolitas (Misaelides, 2011), los minerales de la arcilla (montmorillonita, caolinita, etc...) (Padilla-Ortega et al., 2013), polímeros naturales como el quitosano (Wan Ngah & Isa, 1998) o residuos como lodos de depuradora compostados (Rojas et al., 2014), compost de residuos de jardinería (De Wilde et al., 2009), etc... han usado estos materiales para la eliminación de aguas contaminadas (De Wilde et al., 2009; Hua et al., 2012). Del mismo modo, se han desarrollado arcillas modificadas con biopolímeros naturales, que pueden mejorar las propiedades de adsorción de las arcillas (Jaynes & Boyd 1991; Hermosín & Cornejo, 1992; 1993, Xu et al., 1997; Undabeytia et al., 2000, Celis et al., 2002a).

I.6. Métodos para la reducción de la contaminación de las aguas por plaguicidas y metales pesados: Uso de minerales de la arcilla y de residuos orgánicos procedentes del aceite de oliva

En el contexto de esta Tesis Doctoral, este trabajo se ha dirigido a buscar y evaluar los diferentes materiales basados en arcillas modificadas para su potencial uso como adsorbentes y así, poder reducir la presencia de contaminantes en aguas y por tanto, los consiguientes problemas medioambientales. Para llevarlo a cabo, será necesario tener un conocimiento más profundo de la capacidad de adsorción de los adsorbentes seleccionados para contaminantes (Barceló et al., 1996, Jacobsen et al., 1999; Hermosín et al., 2009).

I.6.1 Minerales de la arcilla

El término arcilla se ha utilizado generalmente para denominar a los minerales de la arcilla. Los minerales de la arcilla son materias primas de gran importancia por su versatilidad, abundancia e inocuidad para el medio ambiente, lo que los ha convertido en uno de los grupos de materiales más importantes del siglo XXI (Bergaya & Lagaly, 2006).

I.6.1.1. Concepto y estructura de las arcillas

La mayoría de los minerales de la arcilla son silicatos hidratados que pertenecen al grupo de los filosilicatos, siendo los de tipo laminar los más abundantes. Su estructura puede derivar de la unión de unidades tetraédricas de Si-O y unidades octaédricas de Al-(O, OH) o Mg-(O, OH). Capas bidimensionales de octaédricos se condensan con capas bidimensionales de tetraédricos cuyo apilamiento origina una estructura global del mineral. Estas estructuras pueden ser de dos tipos (Fig.I.7.).

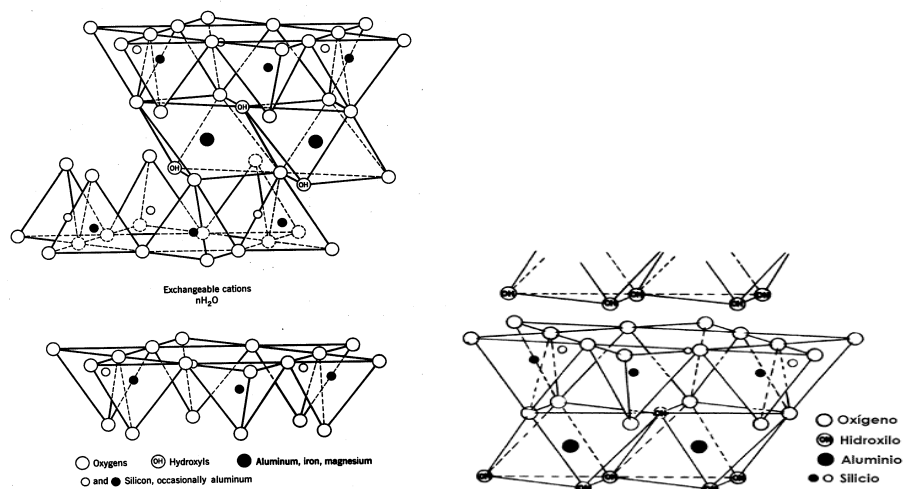


Fig I .7. Estructura de los filosilicatos 1:1 y 2:1.

Minerales Tipo 1:1: Cada lámina se forma por la condensación de una capa tetraédrica de silicio condensada a otra de octaédricos de aluminio. Las láminas se unen entre sí por puentes de hidrógeno OH-H de capas adyacentes.

Minerales Tipo 2:1: Formada por dos capas de silicio condensadas, una a cada lado, a una capa de octaedros. La unión entre láminas tiene lugar a través de fuerzas de van der Waals entre átomos de O de capas adyacentes. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando láminas de extensión infinita y de forma $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los silicatos. Estas capas pueden ser eléctricamente neutras, pero en la mayoría de los casos poseen una carga negativa permanente. El origen de esta carga está en las sustituciones isomórficas de cationes como el Si^{4+} de las capas tetraédricas por otros cationes de un tamaño parecido, pero de inferior carga, como por ejemplo el Al^{3+} . También se pueden dar sustituciones en la capa octaédrica, como por ejemplo de Al^{3+} por Mg^{2+} . Además, en medio ácido pueden existir sitios con carga positiva que se atribuyen a grupos hidroxilos básicos protonados de los bordes de las capas octaédricas. Las sustituciones isomórficas son más numerosas y variadas en el caso de los minerales del tipo 2:1, de hecho, este tipo de minerales puede clasificarse atendiendo a la carga negativa permanente de las láminas. Esta carga negativa está compensada por cationes inorgánicos más o menos hidratados que se sitúan en las láminas del mineral y en los bordes y que pueden o no, ser intercambiables.

Por ello, los minerales del tipo 2:1, también denominados esmectitas, se clasifican en grupos atendiendo a la carga negativa permanente de las láminas. El contenido de K^+ (no intercambiable) en el espacio interlaminar del mineral aumenta siguiendo el orden: esmectitas < vermiculitas < ilitas < micas, por ello las esmectitas son las que tienen mayor capacidad de intercambio catiónico y de expansibilidad de sus láminas por hidratación de sus cationes intercambiables.

En el caso de las esmectitas, el espacio interlaminar está ocupado por cationes de cambio más o menos hidratados que modificarán la distancia de separación entre las láminas. Esta separación, tiene gran repercusión desde el punto de vista de la capacidad adsorbente de estos minerales, ya que da lugar a un aumento de la superficie accesible para la adsorción de moléculas orgánicas polares e iónicas. (MacEwan & Wilson, 1980; Lagaly, 1994). La elevada carga laminar y el alto contenido en K^+ no cambiante de las micas e illitas reducen su capacidad de hinchamiento de forma que la adsorción de moléculas orgánicas por estos minerales queda limitada a su superficie externa (Hermosín, 1978).

Cada grupo de los minerales 2:1 se puede subdividir en dos subgrupos: minerales dioctaédricos y trioctaédricos, dependiendo de que las posiciones octaédricas estén ocupadas por Al o por Mg, respectivamente. Una clasificación detallada puede encontrarse en Grim (1968), Bayley (1980) y Dixon & Weed (1989), entre otros.

Existe un grupo (2:1:1) con una estructura similar a la de los minerales del tipo 2:1, al cual pertenecen las cloritas, en el que el balance de carga se mantiene por la presencia en el espacio interlaminar de grupos hidroxilos coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas. Por tanto, su capacidad de intercambio catiónico es nula, al igual que su capacidad de hinchamiento (Karathanasis et al., 1983; Ezzaim et al., 1999).

La Tabla I.4. muestra una clasificación de los filosilicatos junto con algunas de las principales especies minerales (Brown & Nadeau, 1984; Martin et al., 1991; Stephen, 1995).

Tabla I Clasificación de los filosilicatos y algunas especies minerales

TIPO	Grupo (x ^a)	Subgrupo	Algunas especies minerales; Fórmula Ideal.
1:1	Caolinitas-serpentinatas x ~ 0	Caolinitas	<u>Diquita</u> : Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ <u>Halosita</u> : Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·2H ₂ O <u>Metahalosita</u> : Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ <u>Caolinita</u> : Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ <u>Nacrita</u> : Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ <u>Anauxita</u> : Al ₂ Si ₃ O ₇ (OH) ₄
		Serpentinatas	<u>Crisotilo</u> : Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ <u>Antigorita</u> : Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ <u>Amesita</u> : Mg ₂ Al(SiAl)O ₅ (OH) ₄ <u>Bertierina</u> : (Fe ^{II} , Fe ^{III} , Al, Mg) ₂₋₃ (SiAl) ₂ O ₅ (OH) ₄ <u>Cronstedtita</u> : Fe ^{II} Fe ^{III} (Si, Fe ^{III})O ₅ (OH) ₄
	Pirofilita-talco x ~ 0	Pirofilita	<u>Pirofilita</u> : Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ <u>Ferripirofilita</u> : Fe ^{III} ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Talco	<u>Talco</u> : Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ <u>Minnesotaita</u> : (Fe ^{II} , Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Esmeclitas x ~ 0.2-0.6	Dioctaédricas (montmorillonitas)	<u>Montmorillonita</u> : 0.33M ⁺ ·(Al _{1.67} Mg _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ <u>Beidelita</u> : 0.33M ⁺ ·Al ₂ (Si _{3.67} Mg _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂ <u>Nontronita</u> : 0.33M ⁺ ·Fe ^{III} ₂ (Si _{3.67} Mg _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂ <u>Volkonskoita</u> : 0.33M ⁺ ·(Fe ^{III} , Cr ^{III} , Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Trioctaédricas (saponitas)	<u>Saponita</u> : 0.33M ⁺ ·(Mg, Fe ^{II}) ₃ (Si _{3.67} Al _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂ <u>Sauconita</u> : 0.33M ⁺ ·Zn ₃ (Si _{3.67} Al _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂ <u>Hectorita</u> : 0.33M ⁺ ·(Mg, Li) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
2:1	Vermiculitas x ~ 0.6-0.9	Dioctaédricas	<u>Vermiculita dioctaédrica</u> : 0.67M ⁺ ·(Al, Fe ^{III} , etc.) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Trioctaédricas	<u>Vermiculita</u> : 0.67M ⁺ ·(Mg, Fe ^{II} , etc.) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Micas-ilitas x ~ 1	Dioctaédricas	<u>Moscovita</u> : KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ <u>Paragonita</u> : NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ <u>ilita</u> : (K, H ₃ O)(Al, Mg, Fe ^{II}) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ <u>Glauconita</u> : (K, Na)(Fe ^{III} , Al, Mg) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Trioctaédricas	<u>Flogopita</u> : KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂ <u>Biotita</u> : K(Mg, Fe ^{II}) ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂ <u>Lepidolita</u> : K(Li, Al) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH, F) ₂
	Micas frágiles x ~ 2	Dioctaédricas	<u>Margarita</u> : CaAl ₂ (Si ₂ Al ₂)O ₁₀ (OH) ₂
		Trioctaédricas	<u>Clintonita</u> : Ca(Mg, Al) ₃ (SiAl ₃)O ₁₀ (OH) ₂
2:1:1	Cloritas x variable	Dioctaédricas	<u>Sudoita</u> : Mg ₂ (Al, Fe ^{III}) ₃ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₈
		Trioctaédricas	<u>Clinocloro</u> : (Mg, Fe ^{II}) ₃ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ <u>Nimita</u> : (Ni, Mg, Fe ^{II}) ₃ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈
2:1 (fibrosos)	Hormitas x variable	Mixoditrioctaédricas	<u>Paligorskita</u> : (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH)·4H ₂ O
		Trioctaédricas	<u>Sepiolita</u> : Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ ·6H ₂ O

^ax= carga eléctrica por fórmula ideal

I.6.1.2. Arcillas como adsorbentes de contaminantes de origen agrícola: plaguicidas y metales pesados

Por sus superficies internas accesibles y expandibles, los filosilicatos, presentan muy buenas propiedades adsorbentes para diversos contaminantes tanto orgánicos (Lagaly, 1994) como inorgánicos (Schmitt et al., 2002). Poseen una estructura laminar con carga negativa permanente, compensada por cationes interlaminares que otorgan una variedad de sitios de adsorción, tanto en las superficies externas como en el espacio interlaminar (Lagaly, 1994, 2001). Los centros activos de los filosilicatos con respecto a la adsorción de moléculas orgánicas e inorgánicas, son determinados puntos estructurales (Fig. I.8).

- Cationes de cambio hidratados en la interlámina y en los bordes del mineral. Los sitios donde se localiza la carga, procedente de las sustituciones isomórficas, están compensados por cationes de cambio que se asocian a moléculas de agua y tienen un fuerte carácter hidrofílico (Mortland, 1970).
- Grupos silanoles y aluminoles de los bordes de ruptura. Originados por la ruptura de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si (Cerezo et al., 2003), son sitios de carga variable dependiendo del pH del medio.
- Grupos siloxano laminares de los planos basales. Estas zonas de la superficie de los planos basales externos o interlaminares comprendidos entre sitios cargados tienen carácter hidrófobo (Jaynes & Boyd, 1991).

Los principales mecanismos de adsorción de metales pesados en los minerales dependen del pH, con bajos valores de pH el proceso de intercambio catiónico predomina en la adsorción (Siantar et al., 1994), mientras que los altos valores de pH, la retención metálica puede darse preferentemente en los sitios

creados por el desplazamiento de protones de hidroxilos superficiales, responsables de la complejación superficial (Stadler et al., 1993).

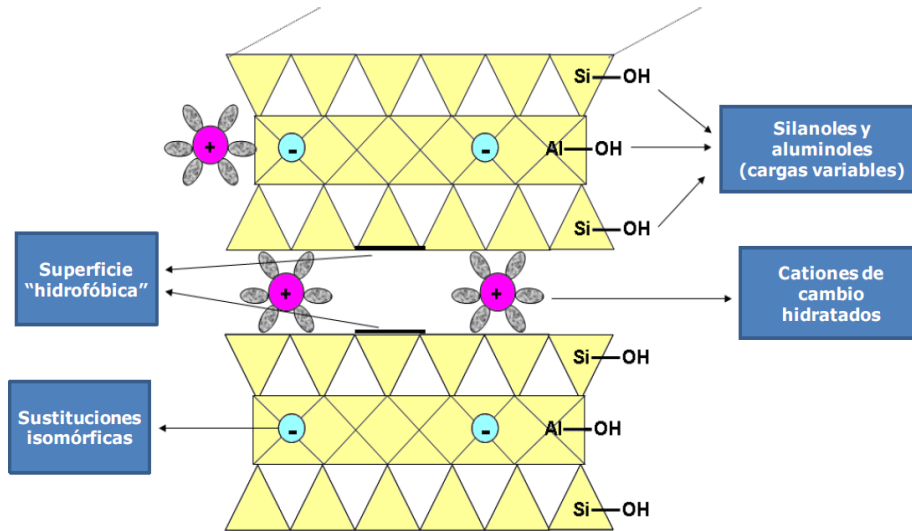


Fig. I.8. Centros activos de un filossilicato en relación con la adsorción de plaguicidas.

Los mecanismos de interacción de los minerales de la arcilla con los plaguicidas dependen fundamentalmente de las características de carga del plaguicida:

➤ *Plaguicidas catiónicos y protonables.* Son adsorbidos mediante procesos de intercambio iónico. Su adsorción y desorción mantiene los patrones de las interacciones electrostáticas entre los cationes y las cargas superficiales del mineral de la arcilla (Philen et al., 1971). Se ha demostrado cómo las arcillas son buenos adsorbentes de plaguicidas catiónicos y polares (Hermosín & Pérez-Rodríguez, 1981; Cox et al., 1997a) interaccionando mediante diferentes mecanismos como el intercambio catiónico, enlaces polares y de hidrógeno.

➤ *Plaguicidas aniónicos y ácidos débiles.* Los compuestos aniónicos son repelidos por las superficies con carga negativa de los filosilicatos, dando como resultado una adsorción pequeña o nula (Celis et al., 1999a). En el mineral de la arcilla existen sitios de adsorción para los plaguicidas aniónicos, aunque no son muy numerosos. Pueden unirse a los bordes cargados positivamente (si el pH < 5), mediante puentes de hidrógeno, a metales polivalentes en los sitios de intercambio o, con las condiciones apropiadas, mediante la dominancia de la atracción por fuerzas de Van del Waals (Lagaly, 2001).

➤ *Plaguicidas neutros: hidrófobos o polares.* Los compuestos orgánicos hidrófobos no presentan una alta afinidad por los filosilicatos, debido al ambiente hidrofílico de la superficie del mineral creado por los cationes hidratados interlaminares (Jaynes & Vance, 1996). Las fuerzas de Van der Waals son más fuertes cuando el plaguicida puede aproximarse a los átomos de oxígeno de la superficie de siloxano del mineral (regiones hidrofóbicas). Los plaguicidas con grupos funcionales polares (-OH, =O, -NH₂, -NO₂) son retenidos mediante fuerzas electrostáticas (ion-dipolo o dipolo-dipolo) o enlaces de coordinación. Estos enlaces se forman directamente entre las esmectitas y el adsorbato o través de las moléculas de agua que actúa como ligandos o puentes.

Las arcillas poseen una elevada superficie específica y una capacidad de intercambio catiónico muy importante; por esta razón se han utilizado como soporte inorgánico en la síntesis de complejos organoarcillosos. Estas propiedades estructurales y funcionales de dichos materiales los han convertido en interesantes materiales en cuanto a las posibles aplicaciones (Cuadros, 1997; Johnston, 2010; Darder et al., 2003; An & Dultz, 2007a; Aguzzi et al., 2010).

Por otro lado, las arcillas pueden adsorber metales pesados mediante intercambio catiónico y formación de complejos de esfera interna, gracias a los grupos de SiO₂ y Al₂O₃ de los bordes de ruptura (Mcbride et al, 1994; Sheng et al.,

1999). Sin embargo, existen limitaciones inherentes a los materiales arcillosos como adsorbentes de metales pesados, tales como, su baja capacidad de carga, constantes de unión a metales pesados relativamente bajas y baja selectividad en la retención del metal (Mercier et al., 1995,1998).

I.6.1.3. Modificación de las arcillas y sus propiedades adsorbentes

Por sus características de carga, las esmectitas son buenos adsorbentes de cationes y moléculas polares inorgánicas y orgánicas. Sin embargo, debido a la fuerte hidratación de los cationes intercambiables inorgánicos, que confieren propiedades hidrofílicas a su superficie, su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos hidrófobos se ve considerablemente reducida (Jaynes y Vance, 1996). Algo similar ocurre con los compuestos aniónicos, que son repelidos por las superficies basales con carga negativa, dando como resultado una adsorción muy pequeña o nula (Celis et al., 1999c).

El desplazamiento de estos cationes intercambiables interlaminares por cationes orgánicos mediante reacciones de intercambio iónico consigue modificar la naturaleza de la superficie de estos minerales de la arcilla, de hidrofílica a hidrofóbica. Por lo tanto, la modificación de estos minerales de la arcilla sería un buen método para la mejora de las propiedades de adsorción que presentan y aumentando, por tanto, su aplicación como un adsorbente muy eficiente.

Diversos estudios han demostrado como la naturaleza del catión inorgánico interlaminar puede influir en las propiedades adsorbentes de las arcillas esmectíticas. Por ejemplo, Cox et al., (1995) observaron que la adsorción del herbicida tiazafurón a la montmorillonita de Wyoming SWy-1 aumentaba al disminuir el potencial iónico del catión interlaminar. Los autores proponen que la adsorción del herbicida ocurre por desplazamiento de moléculas de agua de

hidratación de los cationes interlaminares y que dicho desplazamiento es más fácil a medida que disminuye el potencial iónico del catión interlaminar.

Además, se ha observado que la saturación con cationes Fe^{3+} aumenta considerablemente la afinidad de las arcillas por plaguicidas de carácter básico (como las s-triazinas) (Cox et al., 1995, Celis et al., 1996, 1997a). Como resultado del alto poder polarizante de los cationes Fe^{3+} , las moléculas de agua de hidratación llegan a ionizarse con la formación de policationes de Fe^{3+} e iones de H^+ . Este proceso aumenta la acidez superficial, incrementando la retención de moléculas con carácter ácido, las cuales pueden llegar a protonarse en la interlámina. Además, la introducción de este polication también se ha utilizado para la creación de pilares interlaminares que aumentan la accesibilidad del espacio entre las láminas de arcilla para las diversas especies orgánicas y, por consiguiente, su adsorción al mineral (Sanino et al., 1999; Vreysen & Maes, 2006).

Las especies de Fe^{3+} , interaccionan con la arcilla de manera muy diferente a como lo hacen la mayoría del resto de los cationes metálicos (Herrera & Peach, 1970). Los procesos de interacción son complicados debido a la tendencia del catión en disolución a hidrolizar, polimerizar y en ciertos casos, precipitar en presencia de arcillas (Alrichs, 1972, Oades, 1984). Las superficies con carga negativa de la arcilla son atraídas por el Fe^{3+} , esta interacción ocurre sólo en medio ácido, para asegurar la presencia de estos policationes en disolución.

Por otra parte, las arcillas pueden ser modificadas con cationes orgánicos, por lo que la facilidad con la que los cationes interlaminares de la montmorillonita y otras esmectitas se intercambian por estos cationes es conocido desde hace mucho tiempo (Smith, 1934). La posible aplicación de estas arcillas modificadas como adsorbentes de sustancias orgánicas tóxicas y plaguicidas ha sido muy estudiando por los diferentes autores (Margulies et al., 1994; Jaynes y Boyd, 1991; Hermosín y Cornejo, 1992, 1993; Lagaly, 2001; Wang et al., 2015b; Zhou et al.,

2015). Las arcillas orgánicas u organoarcillas son filosilicatos de tipo expandibles modificados mediante la sustitución de sus cationes interlaminares inorgánicos por cationes orgánicos. En general, la entrada de cationes orgánicos en el espacio interlaminar de las esmectitas puede seguir mecanismos de naturaleza diferente, siendo los principales las reacciones de intercambio catiónico y la adsorción física.

Los cationes orgánicos más utilizados para la modificación de esmectitas son los iones de alquilamonio cuaternarios de gran tamaño, de fórmula general $[(CH_3)_nNR_{4-n}]^+$, donde R es un hidrocarburo aromático o alifático (Carrizosa et al., 2001, Redding et al., 2002; Bonczek et al., 2002). Según Boyd et al. (1991), las organoarcillas pueden dividirse en dos clases, dependiendo de la densidad de carga laminar y del tamaño de los radicales, los cationes orgánicos pueden adoptar distintas configuraciones en la interlámina: monocapa, bicapa, pseudotrimolecular o parafínica (Fig.I.9.) (Lagaly, 1982; Jaynes y Vance, 1996).

Las organoarcillas con este tipo de cationes orgánicos pueden dividirse en dos clases con distintas características adsorbentes dependiendo del tamaño del catión interlaminar introducido:

I. *Organoarcillas organofilicas*. Son aquellas que han incorporado cationes alquilamonio de gran tamaño en su espacio interlaminar, tales como el octadecilamonio (ODA), dioctadecildimetilamonio (DODA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) (Fig.I.9.). Los grandes cationes alquilamonios se fijan a la superficie de la arcilla e interaccionan entre sí, formando una fase hidrofóbica que actúa como un medio de partición para compuestos orgánicos no iónicos y elimina eficazmente tales compuestos del agua (Jaynes y Vance, 1996). Este tipo de organoarcilla poseen una elevada afinidad por plaguicidas neutros (Aguer et al., 2000) e incluso por plaguicidas ácidos (Celis et al., 1999c; Carrizosa et al., 2000, 2001).

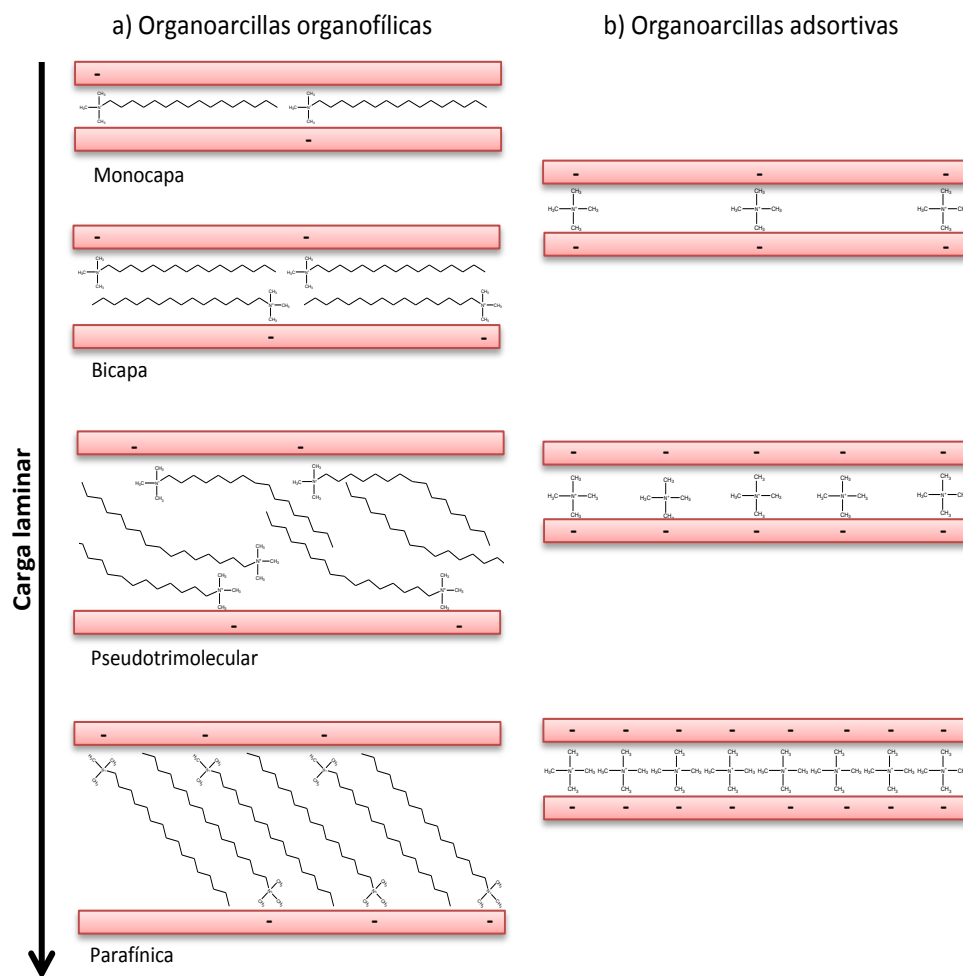


Fig.I.9. Ejemplos de las posibles disposiciones de cationes orgánicos en la interlámina de las arcillas catiónicas en función de su tamaño y de las cargas de las láminas.

II. *Organoarcillas adsortivas*. Son aquellas que han incorporado en su interlámina pequeños cationes de amonio cuaternario, tales como el tetrametilamonio, los cuales existen como especies discretas en la superficie del mineral de la arcilla, sin formar una fase de partición orgánica (Brixie y Boyd, 1994) (Fig.I.9.). En este caso los cationes orgánicos actúan como pilares no

hidratados que expanden las láminas de la arcilla, haciendo más accesible la abundante área superficial de siloxanos (Brixie y Boyd, 1994).

La posibilidad de modificación de las propiedades superficiales de las arcillas, mejora las propiedades adsorbentes del mineral para compuestos no iónicos hidrofóbicos y compuestos ácidos (Jaynes y Boyd, 1991; Hermosín y Cornejo, 1992, 1993). Además, una es importante una modificación selectiva de minerales de la arcilla con cationes orgánicos que contienen grupos funcionales apropiados para aumentar la afinidad del adsorbente por el plaguicida. Nir et al. (2000) señalaron la importancia de la compatibilidad estructural entre la molécula de plaguicida y el catión alquilamonio preadsorbido en el mineral de la arcilla en el rendimiento de las organoarcillas como adsorbentes de plaguicidas.

Sin embargo, existen una serie de limitaciones inherentes a los materiales arcillosos modificados como adsorbentes de metales pesados, tales como, su baja capacidad de carga, constantes de unión a metales pesados relativamente bajas además de una escasa selectividad para la adsorción de metales (Mercier et al., 1995,1998). Asimismo, la introducción de cationes orgánicos en el espacio interlaminar de la arcilla bloquea posibles sitios de adsorción de la arcilla para los metales pesados, ya que disminuyen los sitios de intercambio catiónico creando un medio hidrofóbico con poca afinidad por el catión metálico a adsorber (Xu et al., 1995; Lee et al., 2002).

Para salvar estos inconvenientes, se ha examinado la reacción de las arcillas con moléculas que contengan grupos funcionales quelatantes de metales pesados, consiguiendo aumentar así la adsorción y la selectividad de las arcillas para metales pesados (Sheng et al., 1999). De este modo, Celis et al., (2000b) estudiaron la introducción de ligandos orgánicos en la interlámina de montmorillonitas con grupos funcionales -SH (cationes 2-mercaptoetilamonio) que actúan como quelatantes de metales, obteniendo así organoarcillas con mejor capacidad que las

iniciales sin modificar para la adsorción, a bajas concentraciones, de Hg^{2+} y Pb^{2+} mientras que a altas concentraciones de Pb^{2+} y Zn^{2+} fueron menos efectivas. Además, para mejorar la selectividad de la organoarcilla por el catión metálico, es muy importante llevar a cabo una selección adecuada del ligando orgánico, de forma que posea los grupos complejantes con mayor afinidad por el catión metálico a enlazar, como pueden ser, tioles, aminas (McQuarrie et al., 1999), o éteres corona (Bradshaw et al., 1997).

I.6.1.4. Aplicaciones de las arcillas y arcillas modificadas.

A continuación, se detallan potenciales aplicaciones de las arcillas tanto sin modificar como modificadas con cationes orgánicos, en relación a la capacidad adsorbente que presentan:

➤ *Filtros para depuración de aguas.* La aplicación de estas arcillas modificadas en el ámbito de la remediación de ecosistemas acuáticos contaminados, ha sido uno de los primeros campos de investigación de este tipo de compuestos (Hermosín y Cornejo 1992; Socias- Viciano et al., 1998; Celis et al., 1999b; Aguer et al., 2000).

➤ *Soportes en formulaciones de liberación controlada de plaguicidas.* Para plaguicidas muy solubles y para evitar las pérdidas por transporte, principalmente escorrentía y percolación, se han sintetizado complejos o formulaciones de liberación lenta en las cuales sólo una parte del ingrediente activo del plaguicida se encuentra en una forma inmediatamente disponible, mientras que la mayor parte se encuentra atrapado o adsorbido sobre un soporte inerte, en este caso arcilla u organoarcilla, que lo va liberando gradualmente con el tiempo (Fernández-Pérez et al., 1998; Celis et al., 2000, 2002a; Undabeytia et al., 2003). El empleo de arcillas sin modificar y modificadas como soportes para la liberación controlada de plaguicidas ha sido estudiado ampliamente (Margulies et

al., 1994; Cox et al., 2000a; Undabeytia et al., 2000; Celis et al., 2002a; 2002b; Trigo et al., 2009). El uso de estas formulaciones reduce la pérdida del producto activo de plaguicida por transporte (lixiviación y escorrentía), por lo que supone una reducción de la cantidad de producto, ahorro de energía y mano de obra y así como un ahorro económico al agricultor gracias a la reducción de las aplicaciones, un aumento de la seguridad en la aplicación y un descenso de efectos perjudiciales (Trigo, 2010).

➤ ***Barreras inmovilizantes de plaguicidas: uso como enmiendas agrícolas.*** Trabajos recientes han demostrado la eficiencia de las organoarcillas como barreras para retener plaguicidas en suelos. Rodríguez-Cruz et al. (2007) realizaron estudios de lixiviación en columnas de suelo encontrando que barreras compuestas por distintos minerales de la arcilla (montmorillonita, kaolinita, paligorskita) modificados con octadeciltrimetilamonio (ODTMA) redujeron drásticamente la lixiviación de varios plaguicidas, llegando casi a su inmovilización.

I.6.2. Producción de aceite de oliva y residuos

La importancia del cultivo del olivar desde el punto de vista de la producción agraria, es incuestionable, según fuentes de la Consejería de Agricultura y Pesca, la extensión de cultivo que es destinada al olivar es de aproximadamente un 48 % (Figura I.3). Por otro lado, las ventas de aceite de oliva y aceituna de mesa representan en torno al 30% de la producción final agraria y un 3% PIB total de Andalucía. (Guzmán-Alvárez et al., 2009). La media de producción en 6 campañas (2007/08 – 2012/13) ha sido de 1.215.798 t, con un récord de 1.615.000 t en la campaña 2011/12. Es importante destacar que, en el último decenio, la producción media se ha incrementado un 23% respecto al anterior periodo que era de 986.654 t. Estas ventas y producción tan altas suponen la generación de gran cantidad de productos de desechos, entre 3 500 000 y 4 000

000 de toneladas/ año. (Datos campaña 2006 suministrados por la Agencia para el Aceite de Oliva del Ministerio de agricultura, alimentación y pesca)

I.6.2.1. Obtención del aceite de oliva.

La obtención del aceite de oliva implica una serie de procesos, desde la recolección de la aceituna en el campo hasta su transporte y recepción en las almazaras, donde comienza el lavado de la aceituna, molienda, batido y la propia extracción, que constituyen los pasos básicos de todo el proceso. La cantidad de residuos y/o subproductos que conlleva la obtención de aceite de oliva representa un problema técnico, en cuanto a su eliminación y gestión, financiero y medioambiental (Rodríguez-Lucena et al., 2010; Lozano-García et al., 2011). Durante años, la acumulación de residuos procedentes de almazaras en todos los países mediterráneos ha sido un grave problema (Roig et al., 2006) y han sido muchos los esfuerzos de la comunidad científica para revalorizar estos subproductos, De esta forma, su gestión ha sido ampliamente investigada y algunas de las críticas van encaminadas a la gestión y reciclaje para revalorizar los residuos y darles posterior uso.

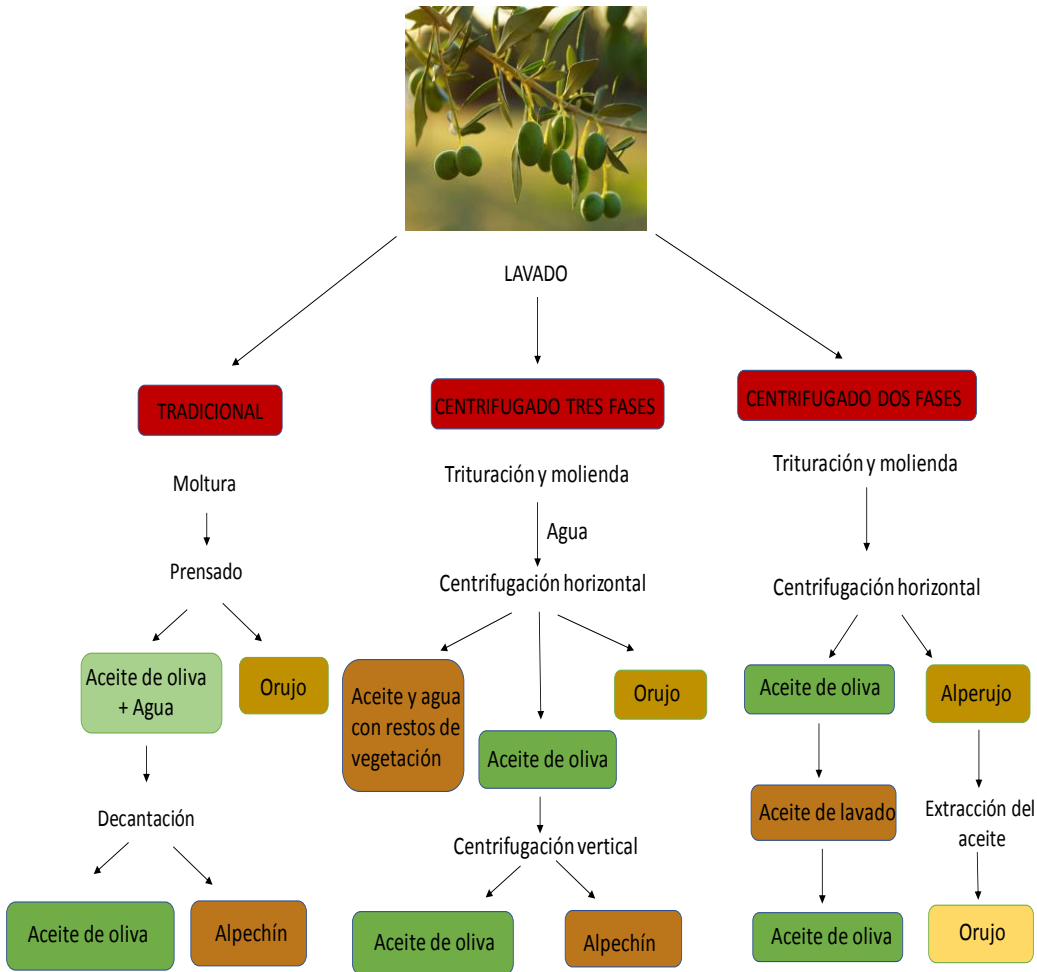


Fig.I.10. Esquema de los sistemas de centrifugación tradicional, en tres fases y el actualmente más usado, de dos fases. Adaptación de Morillo et al., 2009.

La tecnología de extracción de aceite de oliva ha sufrido modificaciones a lo largo del tiempo, impulsando notablemente la producción de aceite a partir de los años 70, especialmente en España, con la introducción del sistema continuo de centrifugación en tres fases, que sustituyó al sistema tradicional de prensado de aceitunas (Fig.I.10.). Con este nuevo proceso se obtienen dos residuos, uno sólido (orujo) y uno líquido (alpechín) y aceite de oliva. Mientras que el primero no puede considerarse residuo como tal, sino más bien un subproducto, ya que tras un segundo tratamiento puede producir aceite de orujo de oliva, las grandes cantidades

de alpechín generadas (alrededor de 750 l por tonelada de aceituna molida) (Morillo et al., 2009), constituyen un serio problema de gestión ambiental debido a su alto contenido en materia orgánica y su fitotoxicidad (Roig et al., 2006).

La introducción en la década de los 90 de un nuevo sistema de centrifugación en dos fases, redujo tanto las cantidades de los residuos producidos en el proceso (hasta un 75%) como el volumen de agua usado en la extracción (Roig et al., 2006, Morillo et al., 2009). La nueva tecnología de extracción de aceite de oliva consiste en un proceso de dos fases que genera una parte líquida (aceite de oliva) y una parte residual sólida, conocida como alperujo (Alburquerque et al., 2004, 2009). Usando este sistema, las almazaras generan aproximadamente 4.000.000 de toneladas al año de este residuo durante períodos muy cortos en el tiempo como es la cosecha de la aceituna, constituyendo su gestión y eliminación un problema técnico, financiero y medioambiental (Rodríguez-Lucena et al., 2010).

Concretamente, el alperujo contiene mayoritariamente especies químicas solubles en agua y una alta relación C/N. La fracción orgánica presenta una composición variada de: proteínas (4-11%), lípidos (8-20%), ligninas (32-56%), hemicelulosa (27-42%), celulosa (14-25%) e hidratos de carbono solubles (1-16%) (Alburquerque et al., 2004), además de nutrientes como el potasio que lo hacen atractivo, pero también se compone de compuestos fitotóxicos, principalmente fenólicos (1-2%), que inhiben el crecimiento microbiano (Capasso et al., 1995; Ramos-Cormenzana et al., 1996; Linares et al., 2003).

Para el aprovechamiento de este alperujo este residuo se ha una segunda extracción de aceite (aceite de orujo), dando lugar a la aparición de otro residuo sólido importante, el orujo. Este subproducto se caracteriza por poseer un bajo porcentaje de aceite y un contenido en humedad del 10-13 % (Usaquen, 2008).

I.6.2.2. Propiedades adsorbentes del orujo y el alperujo

Hace unas décadas fue descrita la posibilidad del uso de residuos procedente de la biomasa vegetal como material adsorbente en filtros para la remediación de aguas residuales. Posteriormente, fueron Schneegurt et al., (2001), entre otros, quienes fueron más concretos y describieron la utilización de estos materiales para la remediación de aguas contaminadas de plaguicidas y metales. Los residuos orgánicos procedentes de la agricultura como la cáscara de naranjas, de plátano, de coco, patatas, o el arroz, pueden ser utilizados como adsorbentes (Bhatnagar et al., 2010; Okoro & Okoro, 2011).

La aplicación de los residuos orgánicos en el suelo favorece la retención y adsorción de contaminantes, reduciendo su movilidad en el suelo, y previniendo, por tanto, la contaminación del agua subterránea y superficial. De esta forma numerosos autores han propuesto el uso de residuos de almazara, como el orujo o alperujo como enmiendas de suelos, no sólo como herramienta para mejorar sus propiedades, sino también como medida para prevenir la contaminación de los plaguicidas (Albarrán et al., 2003, 2004; Fernandes et al., 2006; Cox et al., 2007). Diversos estudios han abordado los efectos de la adición de alperujo al suelo en el transporte y degradación de plaguicidas (Albarrán et al., 2003; Cabrera et al., 2007). Este efecto amortiguador sobre la movilidad se consigue por el aumento en la adsorción de los plaguicidas en la materia orgánica del suelo, como consecuencia de su incremento al incorporar la enmienda (Cox et al., 1999b; Fernandes et al., 2003). Por lo general, la materia orgánica de estos residuos afecta a la adsorción de estos plaguicidas, en mayor o menor medida, dependiendo de la afinidad de la molécula del plaguicida por la materia orgánica sólida, que puede definirse por su valor de K_{oc} . Sin embargo, en contacto con el agua, estos residuos pueden originar elevadas concentraciones de materia orgánica disuelta (MOD), cuyo efecto en la adsorción de plaguicidas puede ser más variable (Cox et al., 2004; Fernandes et al., 2006), ya que por un lado puede proporcionar sitios

adicionales para la adsorción o por otro lado, reducir la adsorción por la competencia por los mismos lugares de adsorción en el suelo (Celis et al., 1998a).

La adsorción de contaminantes orgánicos en el alperujo y el orujo se debe a una combinación de varios mecanismos como pueden ser las atracciones electrostáticas, la formación de complejos, intercambio catiónico, enlaces covalentes y la precipitación (Bhatnagar & Sillanpää, 2010).

Para el caso de la adsorción de metales pesados en este tipo de residuos, podrían deberse principalmente a la formación de complejos (Fiol et al., 2006) y a mecanismos de intercambio catiónico. Autores como Ding et al., (2012) y Krishnani et al., (2008), mostraron el papel fundamental que tienen los iones presentes en estos residuos, como Na^+ , el K^+ , el Ca^{2+} o el Mg^{2+} , durante el proceso de adsorción mediante intercambio catiónico.

I.6.3. Producción de Biocarbones

El biocarbón (BC) es un material sólido formado durante descomposición térmica de cualquier tipo de biomasa, en condiciones limitadas de oxígeno (Lehmann, J., & Joseph, S., 2015). Los mecanismos o etapas de formación del biocarbón durante el proceso de pirólisis son principalmente tres (Dermibas, 2000):

- ✓ Etapa inicial, se trata de la etapa donde se produce la pérdida de humedad mediante la eliminación de agua, seguida de una volatilización de compuestos.

- ✓ Etapa intermedia, que es aquella donde se produce el denominado biocarbón primario. Este BC primario se origina tras una volatilización rápida de compuestos orgánicos.

- ✓ Etapa final, en la cual el BC primario se descompone lentamente formando sólidos residuales con un alto contenido en carbono fijo. Este residuo, se reordena formando el biocarbón secundario o residuo final (Demirbas; 2007).

Los métodos de obtención de biocarbón producen energía residual en forma de biogás o aceite, el cual puede ser reutilizado como fuente de calor, por lo que se trataría de una tecnología limpia y barata. (Fig.I.11).

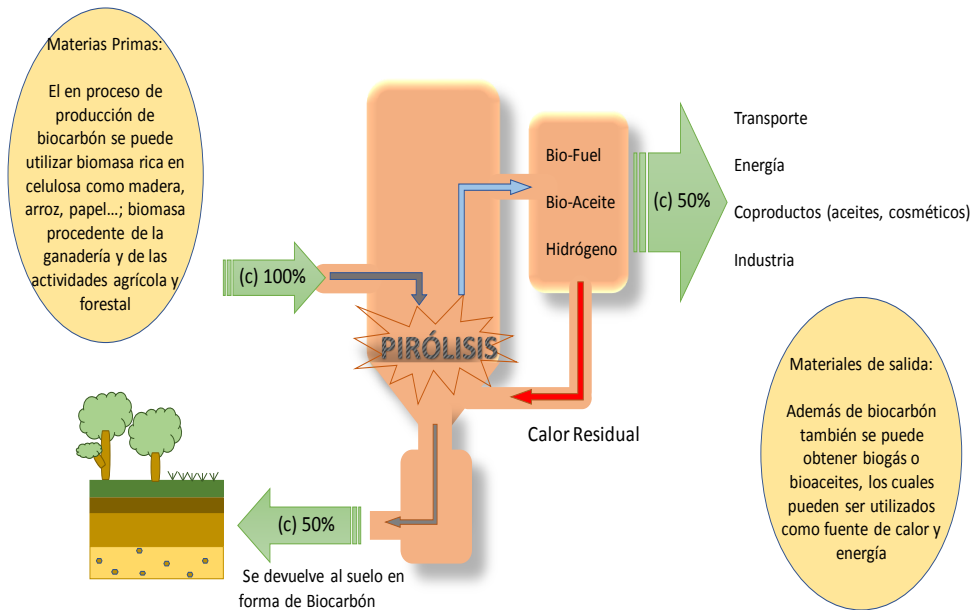


Fig.I.11. Esquema de un sistema de producción de biocarbón.

En general los sistemas de producción de biocarbón deberán incluir los siguientes elementos:

- ✓ Recogida, transporte y procesamiento de las materias primas usadas para la elaboración del biocarbón.
- ✓ Caracterización y análisis de los biocarbones.

- ✓ Producción y utilización de energía procedente de los subproductos que se obtienen como el biogás.
- ✓ Transporte del biocarbón y aplicación de biocarbón en el suelo.
- ✓ Evaluación del ciclo de vida para estudiar la sostenibilidad del sistema.

El proceso de pirólisis lo podemos clasificar en función del incremento temperatura durante el proceso de calentamiento del material pudiendo ser lenta o rápida (Cha et al., 2016). La pirólisis lenta es aquella en la que el proceso tiene lugar a bajas temperaturas durante un periodo prolongado de tiempo, mientras que en la pirólisis rápida el proceso tiene lugar a mayores temperaturas.

I.6.3.1. Propiedades adsorbentes de los biocarbones

La capacidad de adsorción de compuestos orgánicos en el BC dependerá principalmente de la superficie específica, porosidad y los grupos funcionales presentes en la superficie del mismo. Estas propiedades están altamente influenciadas por las condiciones de pirólisis, el contenido en carbono aromático, y la materia prima utilizada (Keiluweit et al., 2010). Las características similares que presentan el biocarbón y el carbón activo lo hacen muy interesante para su uso como adsorbente de contaminantes en el tratamiento de agua y como remediación del suelo (Zhang et al., 2013; Ahmad et al., 2014).

En general, los biocarbones preparados a temperaturas de pirólisis superiores a 500°C, se hacen más aromáticos y su polaridad disminuye como consecuencia de la pérdida de grupos funcionales, pudiendo afectar a la adsorción de compuestos orgánicos. Por el contrario, los BC preparados a bajas temperaturas (<300°C), se caracterizan por tener una baja superficie específica, y mayor presencia de grupos

funcionales en su superficie, lo que implica, interacciones específicas en la superficie del BC (Dechene et al., 2014). El incremento en la capacidad de adsorción está relacionado con el aumento de la temperatura de preparación de los BC que se caracterizan por su de alta aromaticidad y baja polaridad (Chen et al., 2008; Wang et al., 2016).

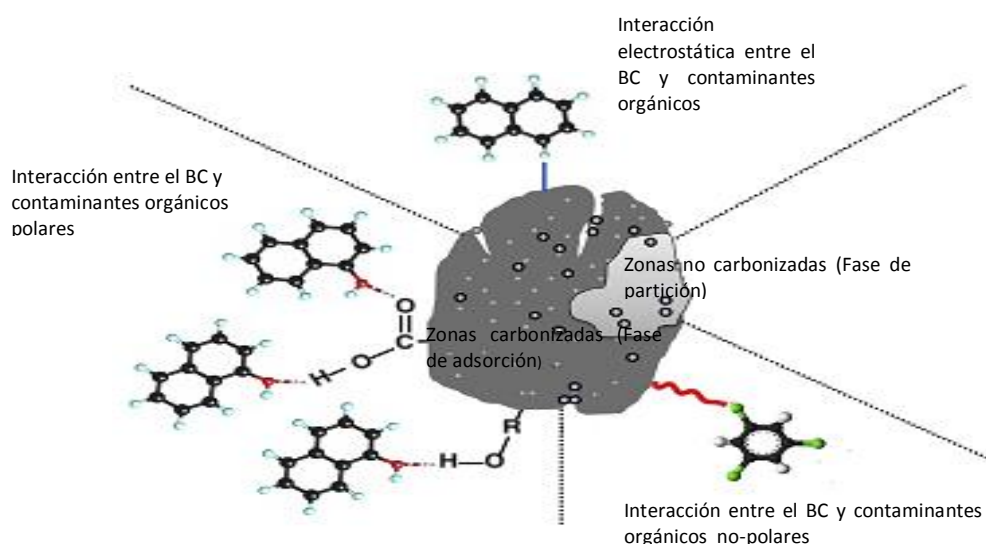


Fig.I.12. Mecanismos de interacción del biocarbón (BC) con contaminantes orgánicos. Los círculos en las partículas de BC muestran la partición o adsorción (adaptado de Ahmad et al., 2014).

La aplicación de biocarbones para la remediación de aguas contaminadas por metales pesados ha sido ampliamente estudiada (Lima et al., 2010; Tong et al., 2011; Lu et al., 2012). La capacidad de adsorción de compuestos inorgánicos en BC se debe principalmente a mecanismo de intercambio catiónico, precipitación y a fuerzas de atracción electrostática y dependerá por tanto, de la facilidad que posea el metal para intercambiarse o precipitarse, etc,...

I.7. BIBLIOGRAFIA

Aguer J.P., M.C. Hermosin, M.J. Calderon, J. Cornejo. 2000. Fenuron sorption on homoionic natural and modified smectites. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 35, 3, 279-296.

Aguzzi C., P. Capra, C. Bonferoni, P. Cerezo, I. Salcedo, R. Sanchez, C. Caramella, C. Viseras. 2010. Chitosan–silicate biocomposites to be used in modified drug release of 5-aminosalicylic acid (5-ASA). *App. Clay Sci.* 50, 106–111.

Ahmad, M., A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, Y.S. Ok. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere.* 99, 19-33.

Albarrán, A., R, Celis, M.C. Hermosín, A. López-Piñero, J.J. Ortega-Calvo, J. Cornejo. 2003. Effects of solid olive-mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manage.* 19, 150-156.

Albarrán, A., R, Celis, M.C. Hermosín, A. López-Piñero, J. Cornejo. 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere.* 54, 717-724.

Alburquerque, J.A, J. González, D. García, J. Cegarra. 2004. Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresour. Technol.* 91,195–200.

Alburquerque, J.A., I. Bautista-Carrascosa, A. Lidón, R. García-de-la-Fuente, J. Girbent, M. Abad, J. Cegarra. 2009. Co-composting an animal fatty-

proteinaceous waste with a solid lignocellulosic by-product from the olive oil industry ('alperujo'). *J Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 918–926.

Alonso-Castillo, M.L., E. Vereda-Alonso, A. García de Torres, J. M. Cano-Pavón. 2014 Exposure assessment of heavy metals in water and sediments from a Western Mediterranean basin (Rio Guadalhorce, Region of Andalusia, Southern Spain) *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 94 (5), 441–462.

Alrichs, J. L. 1972. The soil environment. En: *Organic Chemical in the Soil Environment* (eds C.A.I. Goring y J.W. Hamaker) Vol.1 Marcel Dekker, New York.

An J.H. y Dultz S. 2007a. Polycation adsorption on montmorillonite: pH and T as decisive factors for the kinetics and mode of chitosan adsorption. *Clay Minerals*.42, 329-339.

Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today.* 53, 51-59.

Andreozzi, R., V. Caprio, R. Marotta, A. Radovnikovic. 2003b. Ozonation and H₂O₂/ UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *J. Hazard. Mater.* 103, 233-246.

Andreu, V., E. Gimeno-García, J.A. Pascual, P. Vazquez-Roig, Y. Pico. 2016. Presence of pharmaceuticals and heavy metals in the waters of a Mediterranean coastal wetland: Potential interactions and the influence of the environment. *Sci. Tot. Environ.* 540, 278-286.

Baiamonte, G., C. De Pascuale, V. Marsala, G. Cimò, G. Alonzo, G. Crescimanno, P. Conte. 2015. Structure alteration of a sandy-clay soil by biochar amendments. *J. Soils Sediments.* 15, 816-824.

Barbier, F., G Duc, M. Petit-Ramel. 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects*. 166, 153-159.

Barceló, D., S. Chiron, A. Fernández-Alba, A. Valverde, M.F. Alpendurada. 1996. Monitoring pesticides and metabolites in surface waters and groundwaters in Spain. En: *Herbicides–Metabolites in Surface and Groundwater*. M.T. Meyer (Ed.). *Am. Chem. Soc.* Washington.

Barriuso, E., S. Houot, C. Serra-Wittling. 1997. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pest. Sci.* 49, 65-75.

Basha, C.A., M. Somasundaram, T. Kannadasan, C.W. Lee. 2011. Heavy metals removal from copper smelting effluent using electrochemical filter press cell. *Chem. Eng. J.* 171, 563-571.

Bayley S.W. 1980. Structures of layer silicates. En: *Crystal Structures of clay minerals and their X-Ray Identification* (Eds. G.W. Brindley y G. Brown) Mineralogical society. London.

Benítez, F.J., J.L. Acero, F.J. Real. 2002a. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 89, 51-65.

Bergaya, F., G. Lagaly. 2006. General introduction: clays, clay minerals and clay science. En: *Handbook of Clay Science* (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, Eds.). Elsevier, Amsterdam. pp. 1-18.

Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment. A review. *Chem. Eng. J.* 157, 277–296.

Bhatnagar, A.; F. Kaczala, W. Hogland, M. Marques, C.A. Paraskeva, V.G. Papadakis, M. Sillanpää, M. 2014. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control: A review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21, 268–298

Bjerregaard, P., Andersen, O. 2007. Ecotoxicology of metals: sources, transport, and effects in the ecosystem. En: Gunnar FN, Bruce AF, Monica N, Lars TF (eds) Handbook on the toxicology of metals, 3rd edn. Academic Press, Burlington, 251–277.

Bonczek, J.L., W.G. Harris, P. Nkedi-Kizza. 2002. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite. *Clays Clay Min.* 50, 11-17.

Bradshaw, J.S. & Izzat, R.M. 1997. The search for selective ion ligating agents. *Acc. Chem. Res.* 30, 338-345.

Brixie J.M. & Boyd, S.A. 1994. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. *J. Environ. Qual.* 23, 1283-1290.

Brouwer D.H., Brouwer E.J., Vanhemmen J.J. 1994. Estimation of long term exposure to pesticides. *Am. J. Ind. Med.* 25, 4, 573-588

Brower, J.B., R.L. Ryan, M. Pazirandeh. 1997. Comparison of Ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating Factory. *Wastewater. Environ. Sci. Technol.* 31 2910-2914.

Brown, G., P. Nadeau. 1984. Crystal structure of clay minerals and related phyllosilicates. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.* The Royal Society. 311, 221-240.

Bouchard, D. C. & Lavi, T. L. 1985. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. *J. Environ. Qual.* 14, 181-186.

Cabrera, A., L. Cox, P. Velarde, W.C. Koskinen, J. Cornejo. 2007. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.* 55, 4828-4834.

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

Calderón, M. J., M.C. Hermosín, F. Moreno, J. Cornejo. 1999. Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. En: *Estudios de la zona no saturada del suelo.* R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón (eds.). Tenerife. 83-88.

Campos, J.C., R.M.H. Borges, A.M. Oliveira Filho, R. Nobrega, G.L. Sant'Anna. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Res.* 36, 95-104.

CAP. 2011. Consejería de Agricultura y Pesca. Avances de superficies y producciones.

[:http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/portal/export/sites/default/comun/galerias/galeriaDescargas/cap/servicio-estadisticas/Estudios-e-informes /EI_sector_agrario_AND_090211.pdf](http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/portal/export/sites/default/comun/galerias/galeriaDescargas/cap/servicio-estadisticas/Estudios-e-informes/EI_sector_agrario_AND_090211.pdf)

Carabias-Martínez, R., E. Rodríguez-Gonzalo, M.E. Fernández-Laespada, L. Calvo-Serono, F.J. Sánchez-San Román. 2003. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Res.* 37, 928-938.

Capasso, R., A. Evidente, L. Schivo, G. Orru, M.A. Marcialis, G. Cristinzio. 1995. Antibacterial polyphenols from olive oil mill waste waters. *J. Appl. Bacteriol.* 79, 393-398.

Carrizosa, M.J., M.J. Calderón, M.C. Herмосín, J. Cornejo. 2000. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Sci. Total Environ.* 247, 285-293.

Carrizosa, M.J., W.C. Koskinen, M.C. Herмосín, J. Cornejo. 2001. Dicamba adsorption-desorption on organoclays. *Appl. Clay Sci.* 18, 223-231.

BDR CEDEX-MMA

http://www.mapama.gob.es/es/agua/temas/delimitacion-y-restauracion-del-dominio-publico-hidraulico/Reutilizacion_aguas_tcm7-213477.pdf

Celis, R., L. Cox, M.C. Herмосín, J. Cornejo. 1996. Retention of metamitron by model and natural particulate matter. *J. Environ. Anal. Chem.* 65, 245-260.

Celis, R., L. Cox, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1997a. Sorption of thiazafluron by iron- and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26, 472-479.

Celis, R., E. Barriuso, S. Houot. 1998a. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects. *J. Environ Qual.* 27, 1348–1356.

Celis R., Hermosín M.C., Cox L., Cornejo J. 1999a. Sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1200-1206. Cuadros, J. 1997. Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *Amer. J. Sci.* 297 (8), 829-841.

Celis, R., M.C. Hermosín, L. Cox, J. Cornejo. 1999b. Sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1200-1206.

Celis, R., W.C. Koskinen, A.M. Cecchi, G.A. Bresnahan, M.J. Carrizosa, M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, M.C. Hermosín. 1999c. Sorption of the ionisable pesticide imazamox by organoclays and organohydrotalcites. *J. Environ. Sci. Health B.* 34, 929-941.

Celis R., Koskinen W.C., Hermosín M.C., Ulibarri M.A., Cornejo J. 2000. Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 64, 36-43.

Celis, R., M.C. Hermosín, M.J. Carrizosa, J. Cornejo. 2002a. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2324- 2330.

Celis, R., M.C. Hermosín, L. Cornejo, M.J. Carrizosa, J. Cornejo. 2002b. Clay-herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 82, 503-517.

Cerezo P., Viseras C., Aguzzi C., Cerezo A. 2003. Aproximación al estudio de complejos maleato de timolol-sepiolita para su uso en farmacia. In VI Congreso de la Sociedad española de Farmacia Industrial y Galénica, Granada.

Cha, J.S., S.H. Park, S-C. Jung, C. Rye, J-K, Jeon, M-C. Shin, Y-K. Park. 2016. Production and utilization of biochar: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 40, 1-15.

Chen, B., D. Zhou, L. Zhu. 2008. Transitional adsorption and partition on nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137–5143.

Chen, K.L. & M. Elimelech, M. 2009. Relating colloidal stability of fullerene (C60) nanoparticles to nanoparticle charge and electrokinetic properties. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7270-7276.

Chen, Y-H, Wen, X-W, B. Wang, P. Nie. Agricultural Pollution and Regulation: How to Subsidize Agriculture?

Clifford., D. & Liu, X. 1993. Ion Exchange for Nitrate Removal. *Journal (American Water Works Association)* 85,135-143.

Cornejo, J. & Jamet, P. 2000. Pesticide/soil interactions: some current research methods. Paris. Institut National de la Recherche Agronomique (INRA). pp. 199-205.

Cornelis, R., & Nordberg, M. 2007. General Chemistry, sampling, analytical methods, and speciation. In: Gunnar F.N., Bruce A.N., Monica N, Lars T.F. (eds) Handbook on the toxicology of metals, 3rd edn. Academic Press, Burlington, pp. 197-208.

Comninellis, C., A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poullos, D. Mantzavinos. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biot.* 83, 769-776.

Cox, L., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1995. Adsorption mechanisms of thiazafururon in mineral soil clay components. *Europ. J. Soil Sci.* 46, 431-438.

Cox L., M.C. Hermosin, R. Celis, J. Cornejo. 1997a. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res.* 31, 1309–1316

Cox L., M.C. Hermosin, R. Celis, J. Cornejo. 1997a. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res.* 31, 1309–1316.

Cox, L., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1999b. Leaching of simazine in organic amended soils. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 30, 1697-1706

Cox, L., R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2000a. Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. Food Chem.* 48, 93-99.

Cox, L., M.C. Fernandes, A. Zsolnay, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2004. Changes in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behavior. *J. Agric. Food Chem.* 52, 5635-5642.

Cruz-Guzmán M. 2004. Estudio de coloides naturales y modificados como adsorbentes para la reducción de contaminación de suelos y aguas. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E., 2003. Biopolymer–clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater.* 15, 3774–3780

Deblonde, T., Cossu-Leguille C, Philippe P. 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature *International Journal of Hygiene and Environmental Health.* 214, 442–448.

Dechene, A., I. Rosedahl, Laabs, Amelung. 2014. Sorption of polar herbicides and herbicides metabolites by biochar-amended soil. *Chemosphere.* 109, 180-186.

Demirbas A. 2000. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass. *Energ. Convers. Manage.* 42 (11), 1357-1378.

Demirbas, A. 2007. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Process Technol.* 88 (6), 591-597.

De Wever, H., S. Weiss, T. Reemtsma, J. Vereecken, J. Muller, T. Knepper, O. Rorden, S. Gonzalez, D. Barcelo, M. Dolores Hernando. 2007. Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment. *Water Res.* 41, 935-945.

De Wilde, T., P. Spanoghe, J. Ryckeboer, P. Jaeken, D. Springael. 2009. Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere*. 75, 100–108.

Ding, Y., D. Jing, H. Gong, L. Zhou, X. Yang. 2012. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresour. Technol.* 114, 20–25.

Dixon, J.B. y Weed S.B. 1989. Minerals in soil environments. 2nd Ed. SSSA, Madison, 1244 p.

Duke M. 1996. Geological sources of metals in the environment. Report of the International workshop on risk assessment of metal and their inorganic compounds. Angers, 13-15 November, 1996, pp,127. The International Council on Metals and the Environment, Ottawa, Canada.

Dursun, A.Y., G. Uslu, O Tepe, Y. Cuc, H. Ekz..2003.A comparative investigation on the bioaccumulation of heavy metals ions by growing *Rhizopus arrhizus* and *Aspergillus niger*. *Biochem. Eng. J.* 15, 87-92.

EEA. 1995. Europe's environment. In the Drobis report, ed. D. Stanners and P. Burdeau. Earthscan Publications, London.

Ezzaim A., Turpault M.P., Ranger J. 1999. Quantification of weathering processes in an acid brown soil developed from tuff (Beaujolais, France). Part II. Soil formation. *Geoderma*. 87, 155-177.

FAO: <http://www.fao.org/docrep/003/t0800s/t0800s09.htm>

Fernández, L., Cox, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2003. Adsorption-desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pest. Manag. Sci.* 59, 545-552.

Fernández, L., Cox, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2006. Organic amendments affecting sorption, leaching and dissipation of fungicides in soils. *Pest. Manag. Sci.* 62, 1207-1215.

Fernández-Pérez, M., E. González-Pradas, M.D. Ureña-Amate, R.M. Wilkins, I. Lindrup. 1998. Controlled release of imidacloprid from a lignin matrix. Water release kinetics and soil mobility study. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3828-3834.

Field, J.A., Johnson, C.A., Rose, J.B., 2006. What is “emerging”? *Environ. Sci. Technol.* 40 (23), 7105.

Fiol, N., I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols. 2006. Sorption of Pb (II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Sep. Purif. Technol.* 50, 132–140.

Forsberg, J., R. Dahlqvist, J. Gelting-Nystro, J. Ingri. 2006. Trace metal speciation in brackish water using diffusive gradients in thin films and ultrafiltration: comparison of techniques. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3901–3905.

Fu, F. & Q. Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 92, 407-418.

Gámiz, B. 2010. Uso de residuos orgánicos y de arcillas modificadas para aumentar la eficacia de herbicidas y reducir la contaminación de suelos y aguas por los mismos en cultivos andaluces Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.

Gámiz, B., J.J. Pignatello, L. Cox, M.C. Hermosin, R. Celis. 2016. Environmental fate of the fungicide metalaxyl in soil amended with composted olive-mill waste and its biochar: An enantioselective study. *Sci. Tot. Environ.* 541, 779-783.

Gámiz, B., P. Velarde, K.A. Spokas, MC Herмосín, L. Cox. 2017. Biochar soil additions affect herbicide fate: importance of application timing and feedstock species. *J. Agric Food Chem.* 65, 3109-3117.

Gamon, M., E. Sáez, J. Gil, R. Boluda. 2003. Direct and indirect exogenous contamination by pesticides of rice-farming soils in a Mediterranean wetland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 141-151.

García-Jaramillo, M., Cox, L., Cornejo, J., Herмосín, M.C., 2014. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. *Sci. Total Environ.* 466-467, 906-913

Garrido, T., J. Fraile, J.M. Ninerola, M. Figueras, A. Ginebreda, L. Olivella. 2000. Survey of ground water pesticide pollution in rural areas of Catalonia (Spain). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 78, 51-65.

Gautam, R.K., S.K. Sharma, S. Mahiya, M.C. Chattopadhyaya, 2015. Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation, In: S.K. Sharma, (Ed.), *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, Royal Society of Chemistry

González, M.A., 2016. Eliminación de herbicidas y metales pesados en aguas mediante el uso de hidróxidos dobles laminares. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.

Greenpeace

<http://www.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/other/cuenca-hidrografica-del-guadal.pdf>

Grey, D., D. Garrik, D. Blackmore, J. Kelman, M.Muller, C. Sadoff. 2013. Water security in one blue planet: twenty-first century policy challenges for science, *Phylos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 371.

Grim RE. 1968. Clay Mineralogy, International Series in Earth and Planetary Science, McGraw-Hill Book Company, New York.

Gu, B. & Brown, G.M. 2007. Treatment of Perchlorate-Contaminated Groundwater Using Highly Selective, Regenerable Ion-Exchange Technologies. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6277-6282

Guenzi, W.D. & Beard, W.E. 1967. Movement and persistence of DDT and lindane in soil columns. *Soil.Sci. Am.J.* 31, 664-674.

Guo, L., T.J. Bicki, A.S. Felsot, T.D. Hinesly. 1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified carbo-rich wastes. *J. Environ. Qual.* 22, 186-194.

Gupta, V., & Saleh, T. 2013. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene- An overview. *Environ. Sci. Pollut. R.* 20, 2828-2843.

Haith, D.A., P.C. Lee, J.M. Clark, G.R. Roy, M.J. Imboden, R.R. Waden. 2002. Modeling pesticide volatilization from turf. *J. Environ. Qual.* 31, 724-729.

Hamaker, J.W., C.A.I. Goring, C.R. Youngson. 1966. Sorption and leaching of 4-amino-3,5,6- trichloropicolinic acid in soils. *Advan. Chem. Ser.* 66, 23-27.

Herrera, R., & Peach, M. 1970. Reaction of montmorillonite with iron. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 34, 740-742.

Hermosín, M.C. 1978. Estudio de la adsorción del pesticida clordimeform por minerales de la arcilla. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 242 pp.

Hermosín, M.C. & Pérez-Rodríguez J.L. 1981. Interaction of chlordimeform with clay minerals. *Clays Clay Miner.* 29, 143-152.

Hermosín M.C. y Cornejo J. 1992. Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere.* 24, 10, p. 1493-1503.

Hermosín M.C. y Cornejo J. 1993. Binding mechanism of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by organoclays. *J. Environ. Q.* 22, 325-331.

Hermosín, M.C., A. Rodríguez-Lizana, J. Cornejo, R. Ordóñez-Fernández. 2009. Efecto del uso de agroquímicos en olivar sobre la calidad de las aguas. En: Sostenibilidad de la Producción de Olivar en Andalucía. (J.A. Gómez-Calero, Ed) Junta de Andalucía, Sevilla. pp. 87-108.

Hildebrandt, A., M. Guillamón, S. Lacorte, R. Tauler, D. Barceló. 2008. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and ground water quality (North Spain). *Water Res.* 42, 3315-3326.

Ho, Y.S. & McKay, G. 1999. Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics. *Trans. Chem. E. Part. B.* 77, 165-173.

Holt., M.S. 2000. Sources of chemical contaminants and routes into freshwater environment. *Food Chem. Toxicol.* 38, 21-27.

Hua, M., S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang. 2012. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review *J. Hazard. Mat.* 211-212, 317-331.

Huang, Y., J.-K. Yang, A.A. Keller. 2014. Removal of arsenic and phosphate from aqueous solution by metal (hydr-)oxide coated sand. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2, 1128-1138.

Huston, P.L., & Pignatello, J.J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* 33, 1238-1246.

Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 354, 56-58.

International Biochar Initiative:

<http://www.biochar-international.org/technology>.

Jacobsen, O.S., W. Bruschi, T. Laier, S.U. Hansen, N.H. Spliid, A. Helweg. 1999. Transport and dating of pesticide residues from a 40 years old point source. En: *Human and Environmental Exposure to Xenobiotics* (A.A.M. Del Re, C. Brown, E. Capri, G. Errera, M. Trevisan, Eds), La Goliardica Pavese, Pavia. pp. 355– 362.

Jaynes W.F. & Boyd S.A. 1991. Hydrophobicity of siloxanes surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Miner.* 39, 428-436.

Jaynes W.F. & Vance G.F. 1996. BTEX sorption by organoclays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 60, 1742-1749

Joshi, K.M., B.N. Patil, D.S. Shirsath, V.S. Shrivastava. 2011. Photocatalytic removal of Ni (II) and Cu (II) by using different Semiconducting materials. *Advances in Applied Science Research.* 2, 445-454.

Johnston, C.T. 2010. Probing the nanoscale architecture of clay minerals. *Clay Miner.* 45, 245-279

Jury, W.A., R. Grover, W.F., Spencer. 1987. Modelling vapor losses of soil incorporated triallate. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 44, 445-450.

Karathanasis A.D., Adams A.D.F., Hajek B.F. 1983. Stability relationships in kaolinite, gibbsite and Al-hydroxy interlayered vermiculite soil systems. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.* 3, 1247-1251.

Keiluweit, M., P.S. Nico, M.G. Johnson, M. Kebler. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247-1253.

Kitsiou, V., N. Filippidis, D. Mantzavinos, I. Poulios. 2009. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid aqueous solutions. *App. Catal. B. Environ.* 86, 27-35.

Koskinen, W.C. & Harper, S.S. 1990. The retention process: mechanism. En: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling.* (eds. Cheng H. H.). SSSA, Madison, WI. Pp. 51-77.

Kozlova, T., C.M. Wood, J.C. McGeer. 2009. The effect of water chemistry on the acute toxicity of nickel to the cladoceran *Daphnia Pulex* and the development of a biotic ligand model. *Aquat. Toxicol.* 91, 221-228.

Krishnani, K.K., X. Meng, C. Christodoulatos, V.M. Boddu. 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 153, 1222–1234.

Kurniawan, T.A., G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* 118, 83-98.

Lagaly, G. 1982. Layer charge heterogeneity in vermiculites. *Clays Clay. Miner.* 30, 215-222.

Lagaly, G. 1994. Bentonites: adsorbent of toxic substances. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 95, 61-72

Lagaly G. 2001. Pesticide–clay interactions and formulations. *Appl. Clay Sci.* 18, 205–209.

Laird, D.A., P. Fleming, D.D. Davis, R. Horton, B. Wang, D.L. Karlen. 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma.* 158, 443-449.

Lee, J.J., J. Choi, J.W. Park. 2002. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonites. *Chemosphere.* 49, 1309-1315.

Legrini, O., E. Oliveros, A.M. Braun. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93,671-698.

Lehmann J., Joseph S. 2009. Biochar for environmental management, science and technology; Earthscan Publ. London, U.K.

Lehmann, J., M.C. Rillig, J. Thies, C.A. Masiello, W.C. Kockaday, D. Crowley. 2011. Biochar effects on soil biota: a review. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1812–1836.

Lehmann, J., and Joseph, S. (2015). Biochar for Environmental Management: An Introduction. In: Biochar for Environmental Management - Science and Technology, 2nd edition. J. Lehmann and S. Joseph (eds.). Routledge.

Levin, R., P. Epstein, T. Ford, W. Harrington, E. Olson, E. Reichard. 2002. US drinking water challenges in the twenty-first century. *Environ. Health Perspect.* 110, 43-52.

Li, D., Hockaday, W.C., Maseillo, C.A., Alvarez, P.J.J., 2011. Earthworm avoidance of biochar can be mitigated by wetting. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1732–1737.

Lima, I.M., Boateng, A.A., Klasson, K.T. 2010. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 1515–1521.

Linares, A., J.M. Caba, F. Ligeró, T. De la Rubia, J. Martínez. 2003. Detoxification of semisolid olive-mill wastes and pine-chip mixtures using *Phanerochaete flavido-alba*. *Chemosphere* 51, 887–891.

Lofrano, G., M. Carotenuto, R.K. Gautam, R.K. Mahesh, M.C. Chattopadhyaya. 2015. Heavy Metals in Tannery Wastewater and Sludge: Environmental concerns and Future Challenges, In: S.K. Sharma, (Ed.), Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety, Royal Society of Chemistry.

Loumou, A., & Giourga, C. 2003. Olives groves: “The life and identify of the Mediterranean”. *Agriculture and Humans Values*. 20, 87-95.

Lozano-García, B., L. Parras-Alcántara, M. del Toro Carrillo de Albornoz. 2011. Effects of oil mill wastes on surface soil properties, runoff and soil losses in traditional olive groves in southern Spain. *Catena* 85, 187–193.

Lu, H., W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, R. Qiu. 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.* 46, 854–862.

MacEwwan, D.M.C. & Wilson M.J. 1980. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. En; Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification (eds. G.W. Brindley y G. Brown) Mineralogical Society. London.

MacQuarrie, D.J. 1999. Organically modified hexagonal mesoporous silicas: clean synthesis of catalysts and the effect of high loadind and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials. *Green Chem.* 1, 195-198.

Martin, R.T., S.W. Bailey, D.D. Eberl, D.S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, D.R. Pevear, J. Srodon, F.J. Wicks. 1991. Report of the clay minerals society nomenclature committee: revised classification of clay materials. *Clays Clay Miner.* 39, 333-335.

Martinez-Huitle, C.A. & Ferro, S. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35.

Malpass, G.R.P., D.W. Miwa, S.A.S. Machado, P. Olivi, A.J. Motheo. 2006. Oxidation of the atrazine at DSAR electrodes. *J. Hazard. Mat.* 137, 565-572.

Manahan, E.S. 2007. Introducción a la química ambiental”, Ed. Reverté. Unam.

Majewska-Nowak, K., M. Kabsch-Korbutowicz, M. Dodź, T. Winnicki. 2002. The influence of organic carbon concentration on atrazine removal by membranes. *Desalination.* 147, 117-122.

Margulies L., Stern T., Rubin B. 1994. Slow-Release of S-Ethyl Dipropylcarbamothioate from Clay Surfaces. *J. Agric. Food Chem.* 42, 5, 1223-1227.

Masten, S.J., & Davies, H.R. 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in waste water. *Environ. Sci. Technol.* 28, 180-185.

Mcbride, M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York.

Mercier, M., & 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.

Mercier, L., & Pinnavaia, T.J. 1998. Heavy metals ion adsorbents formed by the grafting of thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg^{2+} uptake. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2749-2754.

Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medioambiente :
http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion_ambiental/publicaciones/agricultura_tcm7-303856.pdf.

Misaelides, P. 2011. Application of natural zeolites in environmental remediation. A short review. *Micropor. Mesopor. Mat.* 144, 15-18.

Mohan, D. & Pittman, C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mat.* 142, 1-53.

Mohan, D., K.P. Singh, V.K. Singh. 2008. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts: A case study. *J. Hazard. Mat.* 152, 1045-1053.

Mollah, M.Y.A., S.R. Pathak, P.K. Patil, M. Vayuvegula, T.S. Agrawal, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, D.L. Cocke. 2004. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes, *J.Hazard. Mat.* 109, 165-171.

Moore, J.W. 1991. Inorganic contaminants of surface water: Research and Monitoring Priorities. Springer, Verlang, New York.

Mortland, M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* 22, 75-117.

Morillo, J. A., Antizar-Ladislao, B., Moteoliva-Sánchez, M., Ramos-Cormenzana, A., Russell, N.J. 2009. Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Appl. Microbiol Biotechnol.* 82, 25-39.

Guzmán-Alvárez, J.R., Gómez, J.A., Rallo, L. 2009. Sostenibilidad de la producción de Olivar en Andalucía (eds) Junta de Andalucía y Consejería de Agricultura y pesca.

Mudho, A., & Kumar, S. 2013. Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 10, 1383–1398.

Muñoz. I., J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Doménech. 2005. Environmental assessments of different solar driven advanced oxidation processes. *Sol Energy.* 79, 369-375

Murphy, C.B. & Spiegel, S.J. 1982. Bioaccumulation and toxicity of heavy metals and related trace elements. *J. Water Pollut. Control. Fed.* 54, 849-854.

Nir S., T. Undabeytia, D. Yaron-Marcovich, Y. El-Nahhal, T. Polubesova, C. Serban, G. Rytwo, G. Lagaly, B. Rubin. 2000. Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cations: Interaction between phenyl rings. *Environ. Sci. Technol.* 34, 7, 1269-1274.

Hubbe, M.A.; S.H. Hasan, J.J. Ducoste. 2011. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. *Metals, Bioresources.* 6, 2161–2287.

Oades., J.M. 1984. Interactions of polycations of aluminium iron with clays. *Clays Clay Min.* 32, 49-57.

Okoro, I.A. & S.O. Okoro. 2011. Agricultural by products as green chemistry adsorbents for the removal and recovery of metal ions from waste-water environments. *Cont. J. Water. Air and Soil Pollution*. 2, 15–22.

Ormad, M.P., N. Miguel, A. Claver, J.M. Matesanz, J.L. Ovelleiro. 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*. 71, 97-106.

Osgerby, J.M. 1970. Sorption of un-ionized pesticides by soils. En: *Sorption and Transport Processes in Soil*. SCI. Monograph 37. pp. 63-78.

Ospina-Alvarez, N., L. Głaz, K. Dmowski B, Krasnodebska-Ostrega. 2014. Mobility of toxic elements in carbonate sediments from mining area in Poland. *Environ. Chem .Lett*. 12, 435–441

Padilla-Ortega, E., R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano. 2013. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chem. Eng. J*. 225, 535–546.

Pagnatelli, F., S. Mainelli, F. Vegliò L. Toro. 2003. Heavy metal removal by olive pomace: adsorbent characterization and equilibrium modeling. *Chem. Eng. Sci*. 58, 4709-4717.

Philen O.D., Weed S.B., Weber J.B. 1971. Surface charge characterization of layer silicates by competitive adsorption of two organic divalent cations. *Clay. Clay. Miner*. 19, 295-302.

Picó, Y., J.C. Molto, M.J. Redondo, F. Viana, J. Manes, G. Font. 1994. Monitoring pesticide levels in natural waters of the Valencia community (Spain). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 53, 230-237.

Prairie, M.R., B.M. Stange, L.R. Evans. 1993. TiO₂ photocatalysis for the destruction of organics and the reduction of heavy metals. En: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Ed by Ollis DF and Al-Ekabi H, Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 353, 363.

Qiu, Y., Z. Zheng, Z. Zhou, G.D. Sheng. 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresour. Technol.* 100, 5348–5351.

Qu, X., J. Brame, Q. Li, P.J.J. Alvarez. 2012. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Accounts Chem. Res.* 46, 834-843.

Ramos-Cormenzana, A., B. Juárez-Jiménez, M.P. Garcia-Pareja. 1996. Antimicrobial activity of olive mill waste-waters (alpechin) and biotransformed olive oil mill wastewater. *Int. Biodet. Biodeg.* 38, 283–290.

Redding, A.Z., S.E. Burns, R.T. Upson, E.F. Anderson. 2002. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content. *J. Colloid Interface Sci.* 1, 261-264.

Rodriguez-Cruz M.S., Sanchez-Martin M.J., Andrades M.S., Sanchez-Camazano M., 2007. Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. *J. Hazard. Mat.* 139, 363–372.

Rodríguez-Lucena, P., Hernández, D., Hernández-Apaolaza, L., Lucena, J.J. 2010. Revalorization of a two-phase olive mill waste extract into a micronutrient fertilizer. *J. Agric. Food. Chem.* 58, 1085-1092.

Roig, A., M.L. Cayuela, M.A. Sánchez-Monedero. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Manag.* 26, 960-969.

Rojas, R., E. Vanderlinden, J. Morillo, J. Usero, H. El Bakouri. 2014. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Sci. Total Environ.* 488-489, 124-135.

Rosales, E., M. Pazos, M.A. Longo, M.A. Sanroman. 2009. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment. *Chemical Eng. J.* 155, 62-67.

Saglam, D., G. Atli, M. Canli. 2013. Investigations on the osmoregulation of freshwater fish (*Oreochromis nicoticus*) following exposures to metals (Cd, Cu) in differing hardness. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 92, 79-86.

Sainz, A., J.A. Grande, M.L. de la Torre. 2003. Odiel river, acid mine drainage and current characterization by means of univariate analysis. *Environ.Int.* 29, 51-59.

Sánchez-Camazano, M., M.J. Sánchez-Martín, T. Crisanto. 1995. Occurrence of atrazine in surface and ground waters in the province of Salamanca (Spain). *Toxicol. Environ. Chem.* 47, 203-208.

Sánchez-Marín, P., J.I. Lorenzo, R. Blust, R.Beiras. 2007. Humic acids increase dissolved lead bioavailability for marine invertebrates. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5679-5984.

Sanino, F., M.T., Filazzola, A. Violante, L. Gianfreda. 1999. Adsorption-desorption of simazine on montmorillonite coated by hydroxyl aluminum species. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4221-4225.

Sauvé, S., C.E. Martinez, M. McBride, W. Hendershot. 2000. Adsorption of free lead (pb²⁺) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 618-621.

Schmitt, D., H.E. Taylor, G.R. Aiken, D.A. Roth, F.H. Frimmel. 2002. Influence of natural organic matter on the adsorption of metal ions onto clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2932-2938.

Schneegurt, M.A., J.C. Jain, J.A. Menicucci, S.A. Brown, K.M. Kemner, D.F. Garofalo, M.R. Quallick, C.R., Neal, C.F. Kulpa. 2001. Biomass byproducts for the remediation of wastewaters contaminated with toxic metals. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3786-3791.

Sheng, G., S.H. Xu, S.A. Boyd. 1999. A dual functional organoclay sorbent for lead and chlorobenzene. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 73-78.

Shi, B., G. Li, D. Wang, C. Feng, H. Tang. 2007. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *J. Hazard. Mat.* 143, 567-574.

Siantar, D.P., B.A. Feinberg, J.J. Fripiat. 1994. Interactions between organic and inorganic pollutants in the clay interlayer. *Clays Clay Min.* 42, 187-196.

Socias-Viciano, M.M., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1998. Removing prometryn from water by clays and organic clays. *Chemosphere.* 37, 2, 289-300.

Solbe, 1984. Effects of land use on fresh waters, ed. J. Solbe. Ellis Horwood, Chichester.

Sopeña, F., K. Semple, S. Sohi, G. Bending. 2012. Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. *Chemosphere*. 88, 77-83.

Sparks, D.L. 2005. Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces *Elements* 1, 193-197.

Srivastava, N.K. & Majumder, C.B. 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mat.* 151, 1-8.

Stephen, G. 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the aiopa nomenclature and cms nomenclature committees. *Clays Clay Miner.* 43, 255-256.

Sun, K., M. Keiluweit, M. Kleber, Z. Pan, B. Xing. 2011. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. *Bioresour. Technol.* 102, 9897–9903.

Teixido, M., J.J. Pignatello, J.L. Beltran, M. Granados, J. Peccia. 2011. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 45, 10020–10027.

Thomas, R.G. 1982. Volatilization from soil. En: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. W.J. Lyman, W.P. Reehl and D.H. Roseblatt (eds). McGraw Hill, New York. Cap.16, pp. 1-50.

Trigo, C., R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2009. Organoclay-based formulations to reduce the environmental impact of the herbicide diuron in olive groves. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 1652–1657

Trigo, C. 2010. Evaluación de Formulaciones Basadas en Minerales de la Arcilla para Aumentar la Eficacia y Reducir la Contaminación de Aguas Superficiales y Subterráneas por Herbicidas Utilizados en el Olivar. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.

Tong, S.J., Li, J.Y., Yuan, J.H., Xu, R.K., 2011. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chem. Eng. J.* 172, 828–834.

Ulloa, J.J., 1996. El tratamiento de las aguas residuales. Necesidades, objetivos y sistemas. Curso sobre reutilización de aguas residuales y salinas en regadíos: aplicación de tecnologías avanzadas. Colegio Oficial de Ingenieros Agrónomos de Centro y Canarias. Madrid.

Undabeytia T., S. Nir, B. Rubin. 2000. Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. *J. Agric. Food Chem.* 48, 10, 4767-4773.

Undabeytia T., Y.G. Mishael, S. Nir, B. Papahadjopoulos-Sternberg B., B. Rubin, E. Morillo, C. Maqueda. 2003. A novel system for reducing leaching from formulations of anionic herbicides: clay-liposomes. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4475-4480.

Vince, F., E. Aoustin, P. Breant, F. Marechal. 2008. LCA tool for the environmental evaluation of potable water production. *Desalination.* 220, 37-56.

Volesky, B. 1990. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. En: *Biosorption of heavy metals*, B. Volesky (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 7-43.

Vreysen, S., & A. Maes. 2006. Influence of pH on the aluminium speciation in freeze-dried poly (hydroxo aluminum) intercalated bentonites. *Appl. Clay Sci.* 33, 260-268.

Wan Ngah, W.S. & Isa, I.M. 1998. Comparison study of copper ion adsorption on chitosan dowex A-1 and zerolites. *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 1067-1070.

Wang, W.B., G.Y. Tian, Z.F. Zang, A.Q. Wang. 2015b. A simple hydrothermal approach to modify palygorskite for high efficient adsorption of methylene blue and Cu⁺² ions. *Chem. Eng. J.* 265, 228-238.

Wang, F., X. Ren, H. Sun, L. Ma, H. Zhu, J. Xu. 2016. Sorption of polychlorinated biphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol. *Bioresource Technol.* 219, 458-465.

Weber, J. B., Swain, L. R., Streck, H. J. Sartori, J. L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. En: *Research Methods in Weed Science*. N. D. Camper (ed.). Southern Weed Science Society. Champaign, IL. 189-200.

Xu, S. & Boyd, S.A. 1995. Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding. *Environ. Sci. Technol.* 29, 312-320

Xu, S., G. Sheng, S.A. Boyd. 1997. Use of organoclays in pollution abatement. Review. *Adv. Agron.* 25-62.

Xu, R.K., S.C. Xiao, J.H. Yuan, A.Z. Zhao. 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresour. Technol.* 102, 10293–10298.

Zeyer, J., E.P. Kuhn, R.P. Schwarzenbach. 1986. Rapid Microbial Mineralization of Toluene and 1,3-Dimethylbenzene in the Absence of Molecular Oxygen. *Appl. Environ. Microbiol.* 52, 944-947.

Zhang, X., H. Wang, H., L. He, K. Lu, A. Sarmah, J. Li, N.S. Bolan, J. Pei, H. Huang. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.*20(12), 8472-8483.

Zhao, D. & A.K. Sengupta. 1998. Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers. *Water Res.* 32,1613-1625.

Zhou, S.Y., A.L. Xue, Y. Zhang, M.S. Li, K. Li, Y.J. Zhao, W.H. Xing. 2015. Novel polyamidoamine dendrimer-functionalized palygorskite adsorbents with high adsorption capacity of Pb^{+2} and reactive dyes. *App. Clay Sci.* 107, 220-229.

Zhu, Y., S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff. 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials.* 22, 3906-3924.

CAPÍTULO II:
Objetivos Generales

II.1.OBJETIVOS GENERALES

El crecimiento de la población y la presión que esta situación supone sobre la producción de alimentos y recursos naturales, ha generado una intensificación en la explotación de los cultivos. Esta situación ha dado lugar a uno de los problemas medioambientales que más afectan a nuestra sociedad, la contaminación tanto de aguas superficiales como subterráneas. Actualmente los esfuerzos científicos van encaminados a controlar y eliminar la presencia de contaminantes de las aguas. La búsqueda y aplicación de adsorbentes, alternativos a los utilizados actualmente, para la descontaminación de las aguas, constituye campo de investigación y desarrollo innovador para reducir costes y aportar soluciones medioambientales más sostenibles.

El desarrollo de la presente Tesis Doctoral se encuadra dentro de dos proyectos desarrollados en el grupo de investigación de Agroquímica Ambiental. Un Proyecto de Excelencia-Motriz (2013-17) de la Junta de Andalucía cuyo objetivo era desarrollar un sistema para eliminar contaminantes del agua de origen agrícola, principalmente asociados al olivar, basado en materiales nanométricos como son las arcillas, El segundo proyecto, procede del fondo tecnológico y denominado RECUPERA2020: (Contrato CSIC-MINECO2013-15) y se fundamenta en el Desarrollo de Tecnologías Innovadoras para la Modernización y Valorización de la Explotación Agraria Andaluza mediante Compra Pública Pre-comercial, concretamente el Hito 2.2. Minimización del impacto ambiental de fitosanitarios en suelos y aguas, que perseguía de forma general la aplicación de una investigación en fase avanzada y próxima a ser transferida, de modo que posibilitara el desarrollo posterior de industria y empleo en zonas rurales de Andalucía. Ambos proyectos implicaban la contratación de una parte a empresa o centro tecnológico que las represente.

El objetivo global de la esta Tesis Doctoral será consistió en la preparación de adsorbentes de bajo coste y evaluación de su capacidad adsorbente para la

CAPÍTULO II

eliminación de contaminantes derivados de las actividades agrícolas en aguas. Los materiales elegidos fueron tanto de origen mineral (las arcillas) como de origen orgánico (biocarbón). Entre los adsorbentes que presentaron mejores propiedades se ensayaron su rendimiento en filtros a escala semipiloto.

Para la consecución del objetivo global se desarrollaron los siguientes objetivos específicos que se han abordado de forma específica en cada uno de los capítulos siguientes de esta memoria:

- ✓ Selección y modificación de materiales arcillosos mediante materia orgánica soluble de origen natural que pudieran aumentar su afinidad en la adsorción de diversos contaminantes orgánicos (plaguicidas) e inorgánicos (metales pesados).
- ✓ Evaluación de la capacidad de adsorción para compuestos orgánicos de biocarbones obtenidos a partir de diferentes residuos agrícolas.
- ✓ Identificación, preparación y caracterización de adsorbentes obtenidos a partir de arcillas bajo coste y comparación con una comercial para eliminar plaguicidas de aguas a diferentes escalas, incluyendo en alguno la escala semipiloto o precomercial. .

En concreto cada uno de los objetivos presentados se ha abordado de forma independiente en cada uno de los capítulos que conforman esta esta memoria:

CAPÍTULO III:

Adsorción de contaminantes
orgánicos e inorgánicos en arcillas
modificadas con materia orgánica
de origen natural

III.1. INTRODUCCIÓN

La materia orgánica soluble (MOS) puede afectar a la dinámica de los contaminantes en el suelo, pudiendo favorecer la adsorción de determinados compuestos orgánicos, aumentando su persistencia y reduciendo su movilidad (Cox et al., 2000b, Albarrán et al., 2003; 2004; Carrizosa et al., 2003, Celis et al., 2012, Cabrera et al., 2012). No obstante, también se ha observado el efecto contrario, una menor persistencia debido al aumento de la actividad microbiana del suelo y un incremento en la movilidad de compuestos orgánicos debido al transporte facilitado por la MOS (Gao et al., 1997; Seta & Karathanasis, 1997; Williams et al., 2000). Como consecuencia de este fenómeno, se han detectado contaminantes poco solubles en aguas, y se ha atribuido a las interacciones en disolución con la MOS (Spark & Swift, 1994), ya que existen evidencias de que los plaguicidas pueden reaccionar con la MOS en ausencia de componentes sólidos del suelo (Lee & Farmer, 1989; Celis et al., 1998b, Cox, et al., 2000b).

Por otro lado, la MOS también afecta al comportamiento de los metales pesados. Ésta puede aumentar la solubilidad de los metales mientras que también puede facilitar determinadas interacciones que contribuyen a la inmovilización y/o retención de los mismos (Cruz-Guzman, 2004). En cualquier caso, estas interacciones se producen a través de los grupos funcionales presentes en la MOS con los metales (Senesi, 1992).

En este capítulo se han utilizado dos tipos de enmiendas orgánicas para la obtención de la MOS: el fertiormont líquido® (FL) y el alperujo (ALP). El FL es una enmienda líquida orgánica comercial procedente de la fermentación biológica natural de residuos vegetales. Puede ser utilizada en cultivos hortícolas, hortofrutícolas y floricultura (Blatta, 2002b). Este fertilizante se caracteriza por el bajo nivel de humificación de su materia orgánica (Cox et al., 2000). Por otro lado, el ALP es un residuo de la producción del aceite de oliva muy húmedo (57-

75% de humedad), altamente rico en materia orgánica, en K, N total, sustancias fenólicas hidrosolubles y en grasas (Albuquerque et al., 2004, 2009; Morillo et al., 2009). El uso del alperujo como enmienda orgánica ha contribuido a la revalorización de este residuo.

En otra sección del presente capítulo se ha utilizado un residuo orgánico de origen natural como es el quitosano (CH) que puede ser extraído del caparazón de los crustáceos e insectos (Tolaimate et al., 2003, Tan et al., 2008, , Wan et al., 2011). Este biopolímero natural, es una modificación de la quitina y es el segundo polímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Los grupos químicamente activos en la estructura del CH son los grupos aminos, localizados en el C2 de la glucosa de la cadena del polisacárido (Darder et al., 2003).

El quitosano puro ha sido utilizado para eliminar metales y sustancias orgánicas del agua debido a su alta capacidad adsorbente, como consecuencia de la presencia de grupos funcionales, como los grupos amino e hidroxilo, que ofrecen nuevos centros activos de adsorción (Monterio et al., 2005; Chen et al., 2007; Hasan et al, 2008). Presenta una buena capacidad para la retención de metales equivalente a más de 1 mmol/g, llegando a ser más eficiente que otros polímeros naturales procedentes de residuos (Yang & Zall, 1984; Varma et al., 2004).

Su utilización presenta más ventajas dada su amplia distribución en el medio, su hidrofobicidad, su biodegradabilidad y su inocuidad (Ravi, 2000, Tan et al., 2008; Pillai et al., 2009, Kittinaovarat et al., 2010, Wan et al., 2011). Sin embargo, un inconveniente del quitosano puro es su tendencia a aglomerarse y formar un gel en medio acuoso, haciendo que la mayoría de los grupos hidroxilo y amino sean inaccesibles para metal vinculante. (Chang & Juang, 2004; Futralan et al., 2011). Debido a su alta carga positiva ha sido utilizado para la preparación de bionanomateriales basados en minerales de la arcilla (Darder et al., 2005; Günister et al 2007; Celis et 2012). Estos materiales han recibido un gran interés por parte

de la comunidad científica como resultado de las diversas aplicaciones que pueden tener relacionadas con la adsorción de diversos tipos de contaminantes como metales pesados (Tirmton et al., 2012), herbicidas (Celis et al., 2012) o colorantes (Wang & Wang, 2007, Liu et al., 2010). Al tratarse de materiales naturales, el uso de este tipo de bionanomateriales en aplicaciones medioambientales presenta la ventaja de provocar un bajo impacto ambiental (Darder et al., 2003).

Teniendo todo esto en cuenta, se han estudiado los cambios en la capacidad adsorbente de arcillas modificadas tanto con MOS como las modificadas con quitosano, con objeto de evaluar la capacidad adsorbente de los mismos para contaminantes (orgánicos e inorgánicos). Estos resultados podrían tener aplicación en desarrollo de adsorbentes arcillosos para reducir la contaminación y el impacto ambiental.



III.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este capítulo ha sido la obtención de materiales adsorbentes basados en minerales de la arcilla que al ser modificados, aumenten su afinidad hacia contaminantes de origen orgánico, como plaguicidas, o inorgánicos, como el cobre, para que puedan ser utilizados como materiales adsorbentes en filtros. Los modificadores utilizados poseen como particularidad su origen orgánico y su fácil obtención. Para alcanzar este objetivo global se plantearon los siguientes objetivos parciales:

1.- Preparación y caracterización de diversas arcillas modificadas con materia orgánica soluble (procedente del Fertiomont® y del alperujo).

2.- Evaluación de la capacidad adsorbente de las arcillas modificadas con materia orgánica soluble para la eliminación de contaminantes orgánicos y cobre.

3.- Preparación y caracterización de las arcillas modificadas con quitosano y el estudio de la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos y cobre para poder conocer su posible utilización como protector ambiental.

III.3. MATERIALES Y MÉTODOS**III.3.1. Materiales****III.3.1.1. Arcillas**

Las arcillas seleccionadas para la preparación de los adsorbentes fueron dos esmectitas de referencia, una montmorillonita dioctaédrica rica en Na^+ (SWy-2), y una esmectita de trioctaédrica rica en Ca^{2+} (SHCa). Ambas esmectitas fueron suministradas por *The Source Clays Repository of the Clay Minerals Society* (Universidad de Purdue, Indiana, EEUU). Además, se seleccionó una arcilla local (CTI) de una explotación comercial situada en Bailén (Canteras de Comercial Cerámicas de Bailén y Arcisur) (Fig.III.1.), procedente de un yacimiento de margas perteneciente a sedimentos del Neógeno de la Cuenca del Guadalquivir (González et al., 1988). Se trata de una arcilla de rechazo, ya que se corresponde con la de las capas más superficiales y además tiene un alto contenido en carbonatos y que por tanto no es útil para la industria cerámica. Fue proporcionada por el Centro Tecnológico de Innovarcilla (Bailén). Previo a su utilización, se eliminaron los carbonatos mediante la adición de HCl 1M. Las características principales de cada una de las arcillas seleccionadas quedan recogidas en la Tabla III.1.

Tabla III.1. Principales características de las arcillas de partida utilizadas.

	$d_{001}(\text{Å})^a$	SSA (m^2/g) ^a	CIC (meq/g) ^a	ZP (mV) ^a
CTI	13.7	69.26	42.6	-31.7
SWy-2	13.0	42.00	76.4	-24.7
SHCa	14.8	63.19	78.0	-23.3

^a d_{001} : Espaciado basal, SSA: Superficie Específica; CIC: Capacidad de Intercambio ZP: Potencial Zeta;



Fig.III.1. Imagen de la explotación comercial de la CTI en Bailén.

III.3.1.2. Modificadores

Para facilitar la modificación de las arcillas SW_{y-2} y $SHCa$, éstas fueron saturadas previamente en Na^+ mediante lavados sucesivos (3 veces) con una disolución de $NaCl$ 1 M. Asimismo, también se modificaron con Fe^{3+} para estudiar el efecto en la adsorción que podía ejercer este catión. Para ello, se tomaron muestras de la $SWNa$ y $SHNa$ y se lavaron sucesivamente (3 veces) con cloruro férrico hexahidratado. A continuación, las arcillas se lavaron con agua destilada hasta la eliminación de cloruros, tras lo cual las arcillas se liofilizaron y se guardaron a temperatura ambiente hasta su utilización.

A continuación, se describen los materiales utilizados para la modificación orgánica de las arcillas.

III.3.1.2.1. Fertiormont líquido

Fertiormon líquido® es una enmienda húmica líquida comercial procedente de la fermentación biológica natural de residuos vegetales. Se caracteriza por el bajo nivel de humificación de su materia orgánica y el pequeño tamaño de las moléculas orgánicas solubles (Cox et al., 2000). El Fertiormont líquido® fue suministrado por Fertilizantes Montaña S.L.

III.3.1.2.2. Materia orgánica soluble procedente de alperujo

El alperujo utilizado procedía de una almazara-orujera localizada en Morón de la Frontera (Sevilla). Una vez en el laboratorio, el alperujo se dejó secar a temperatura ambiente para eliminar el exceso de humedad y posteriormente, se tamizó por un tamiz de 2 mm de luz de malla. Para extraer la MOS, se pesaron 2.5 g de alperujo y se agitaron con 100 ml de agua desionizada en tubos de centrifuga durante 24 h. Seguidamente los tubos se centrifugaron durante 10 min a 10.000 r.p.m. y se separó el sobrenadante que se utilizó en los diferentes experimentos dentro de las 24 h siguientes a su extracción.

III.3.1.2.3. Quitosano

Se utilizó quitosano de bajo peso molecular (LMW) suministrado por Sigma-Aldrich (España) con una desacetilación aproximada de 80%, cuyo peso molecular está en torno a 50000-190000 g/mol, tiene un número de unidades de glucosamina entre 250-940. La estructura química del quitosano se muestra en la Fig. III.2.

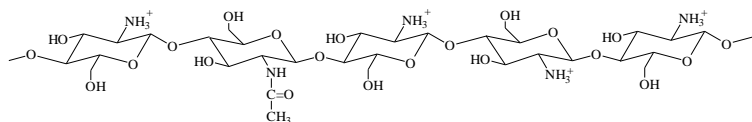


Fig. III.2. Estructura química del Quitosano.

III.3.1.3. Contaminantes

Se seleccionaron cuatro contaminantes orgánicos representativos, tres plaguicidas, y un hetero hidrocarburo aromático o dioxina. Los plaguicidas objeto de estudio en esta Tesis fueron seleccionados por su continua presencia en aguas superficiales y subterráneas en zonas de la cuenca del Guadalquivir, como han demostrado diferentes estudios (Espigares et al. 1997, Belmonte-Vega et al. 2005, Hermosín et al. 2013). Estos fueron dos herbicidas: terbutilazina (Ter) y MCPA, y un fungicida, tebuconazol (Teb). Como hetero hidrocarburo se seleccionó el dibenzofurano (Di). Adicionalmente se escogió un compuesto inorgánico, el cobre (Cu^{2+}), ya que se ha detectado en aguas como consecuencia del uso reiterado de fertilizantes y fungicidas (Schramel et al., 2000; Bai et al., 2011; Sakizadeh et al., 2016).

III.3.1.3.1. Terbutilazina

La terbutilazina (Fig. III.3) es un herbicida básico perteneciente a la familia de las triazinas. Se trata de un polvo incoloro con una solubilidad en agua de 8.5 mg/l a 20 °C, punto de fusión entre los 177 °C y 179 °C y su presión vapor de 0.15 mPa a 25 °C (Worthing & Hance, 1991). Es sistémico, selectivo, bien adsorbido por las raíces y más débilmente por las hojas (Liñan 2009). Actúa inhibiendo el transporte de electrones en la fotosíntesis. Su vida media en el suelo es de 30-90 días (Worthing & Hance, 1991). Actualmente está prohibido en el olivar desde principios del 2014, pero se permite en los cultivos del algodón y maíz a dosis máxima de 1 kg/ha de materia activa. En este trabajo se ha utilizado un producto técnico adquirido al Dr. Ehrenstorfer GmbH (Ausburgo, Alemania) con un 99 % de pureza.

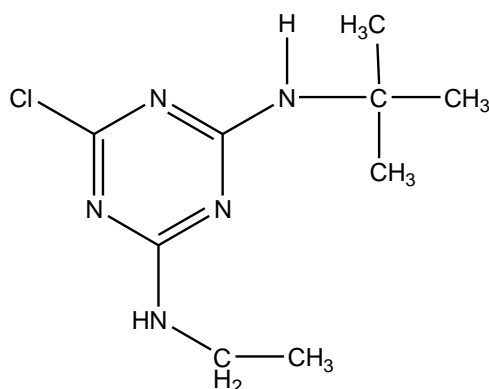


Fig. III.3. Estructura química de la terbutilazina.

A pesar de tener una solubilidad moderadamente baja, su uso masivo y las altas dosis han dado lugar a contaminación de aguas (Botonni et al., 2013).

III.3.1.3.2. Tebuconazol

El tebuconazol (Fig. III.4) es un fungicida básico perteneciente a la familia de los triazoles y es usado para el control de patógenos en algunos cultivos. Es un polvo incoloro con una solubilidad en agua de 36 mg/l (pH 5-9 a 20 ° C). De acuerdo con Kamrin (1997) se considera un plaguicida con baja solubilidad y ligeramente móvil en los diferentes compartimentos del medio (SSLR, Soil Survey and Land Research Center, Cranfield University, UK). Su punto de fusión es de 105 °C y su presión vapor de 1.7×10^{-3} mPa a 20 °C. Tiene un peso molecular 307,8 g/mol (Worthing & Hance, 1991). El producto empleado en este trabajo ha sido el producto estándar suministrado por Sigma Aldrich GmbH (Seelze, Alemania) y con una pureza del 98.8 %.

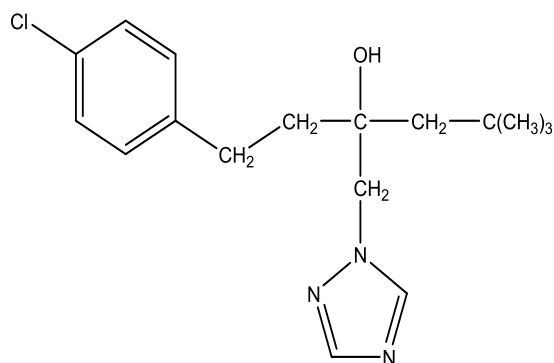


Fig. III.4. Estructura química del tebuconazol.

Tebuconazol es adsorbido principalmente en la capa más superficial del suelo (FAO) (0-15 cm), sin embargo, se ha encontrado en aguas a concentraciones de 9µg/L (Berenzen et al., 2005). Además, se ha visto que su uso frecuente puede dar lugar a acumulación (Komárek et al., 2010).

III.3.1.3.3. MCPA

Este herbicida es un ácido perteneciente a la familia de los fenoxiácidos (Fig.III.5.). Su peso molecular es de 200.6 g/ mol y tiene una solubilidad en agua de 825 mg/l y pKa =3.73 a 25°C (Hiller et al., 2009). Su punto de fusión es de 119-120.5 °C y su presión vapor 2.3×10^{-2} mPa (25°C) (Worthing & Hance, 1991). Se trata de un herbicida hormonal sistémico, selectivo, absorbido por vía foliar rápidamente y también por las raíces. Se utiliza para el control de malas hierbas anuales o perennes de hoja ancha cuando se aplica en postemergencia de las mismas. Es selectivo y puede aplicarse en cereales, lino, arroz, vides, patata, espárragos y olivo a una dosis de 0.28-2.25 kg/ha. Con frecuencia se usa en combinación con otros herbicidas. Su vida media en suelos va de los 7-14 días. El producto empleado ha sido el herbicida estándar suministrado por Sigma Aldrich GmbH (Seelze, Alemania) y con una pureza del 98.8 %.

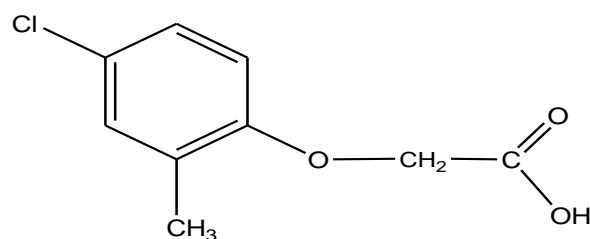


Fig. III.5. Estructura química del MCPA

El MCPA es adsorbido débilmente en el suelo, por lo tanto, posee una gran movilidad siendo alto el riesgo de lixiviación a aguas subterráneas. (Socías-Viciano et al., 1999; Cabrera et al., 2011).

III.3.1.3.4. Dibenzofurano

El dibenzofurano (Fig. III.6.) deriva del petróleo y de distintos procesos de combustión (carbón, desechos, combustible, ...). Se trata de un compuesto heteroaromático de tres anillos formado por la unión de dos anillos de benceno a uno de furano. Es un sólido cristalino de color blanco a temperatura ambiente. Tiene una presión vapor de 0.0175 mm de Hg a 25 °C y su punto de ebullición es de 287°C. La mayoría del dibenzofurano es emitido a la atmósfera en fase gaseosa y se fotodegradada rápidamente produciendo radicales hidroxilos. Se han encontrado elevadas concentraciones de dibenzofurano en las aguas subterráneas próximas a sitios contaminados con cresota (Johansen et al., 1997).

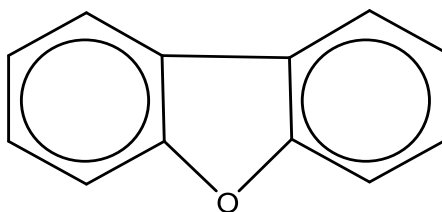


Fig. III.6. Estructura química del dibenzofurano.

Este contaminante ha sido clasificado como un contaminante a tener en cuenta por la EPA's Great Waters Program debido a su persistencia en el medio ambiente, su potencial bioacumulación y por su toxicidad en humanos y en el medio ambiente (U.S. Environmental Protection Agency, 1994; Real, 2010). El compuesto utilizado ha sido de alta pureza (>99%) y fue suministrado por Sigma-Aldrich.

En la tabla III.2. se encuentran resumidas algunas de las propiedades físico-químicas de los contaminantes orgánicos utilizados en este estudio.

Tabla III.2. Principales características de los compuestos orgánicos utilizados.

	Ter.	Teb.	MCPA	Di.
Solubilidad en agua (mg/l)	8.5	36	293.9	5
pK_a	1.9	5.0	3.73	-----
K_{ow} Log (P)	3.21	3.7	-0.81 (pH=7)	4
Peso Molecular (g/mol)	229.7	307.8	200.62	168.19
Características de carga	Base Débil	Base Débil	Ácido Débil	Neutro

III.3.1.3.5. Cobre

Las disoluciones utilizadas en este trabajo se prepararon a partir de CuCl₂ suministrado por Sigma-Aldrich, con una pureza del 98.5%.

III.3.2. Métodos

III.3.2.1. Modificación de las arcillas

III.3.2.1.1. Arcillas modificadas con materia orgánica soluble

Para la preparación de las arcillas modificadas con materia orgánica soluble (arcilla-MOS) se pesaron, en tubos de centrífuga de polipropileno, 9.37 gramos de cada una de las arcillas (SHCa, SHFe, SWNa, SWFe y CTI), y se pusieron en contacto con 75 ml de disolución de MOS de concentración 0.22 g/l y 0.21 g/l de carbono orgánico total (COT) de fertiormont líquido® y MOS del alperujo, respectivamente. Las suspensiones se agitaron durante 24 h a $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ y posteriormente se centrifugaron durante 10 min a 12.000 r.p.m para retirar los sobrenadantes. Los residuos sólidos (arcillas modificadas) se dejaron secar en una estufa a 60°C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, estas arcillas modificadas se molieron en un mortero de ágata y se guardaron a temperatura ambiente (Fig.III.7.).

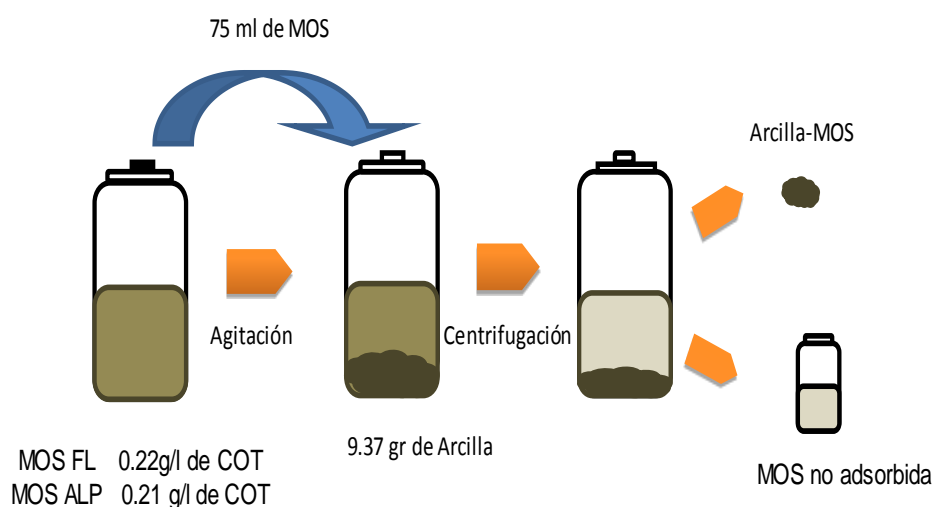


Fig.III.7. Esquema general de la preparación de las arcillas modificadas con materia orgánica soluble.

III.3.2.1.2. Arcillas modificadas con quitosano

Las arcillas modificadas con quitosano se prepararon mediante dos procedimientos distintos basados en el método descrito previamente por Celis et al., (2012).

Para cada uno de las modificaciones con quitosano se utilizaron 0.8g de CTI (Tabla III.3.). Asumiendo un grado de desacetilación del 80%, los 650 mg de quitosano contenían aproximadamente 3 mmoles de grupos NH_2 protonables. Para la preparación CTI modificada por el método CH4 se utilizó el quitosano LMW, disolviendo 650 mg del mismo en 200 ml de una disolución acuosa que contenía 3 mmoles de ácido acético, lo que correspondió al 100% de grupos NH_2 protonables. La disolución obtenida se mantuvo en agitación durante cuatro horas, transcurridas las cuales el pH se ajustó a 5.0 mediante la adición de unas gotas de NaOH 1 M. Posteriormente, se le añadió a la disolución de quitosano 0.8 gramos de arcilla y la suspensión obtenida se dejó en agitación durante 24 h a temperatura ambiente ($20^\circ\text{C} \pm 2$). Transcurrido ese tiempo, la muestra se centrifugó, se lavó hasta cinco veces con 200 ml de agua destilada y, finalmente, se liofilizó. El sólido obtenido se homogeneizó en un mortero de ágata y se guardó a temperatura ambiente hasta su utilización.

La CTI modificada por el método CH6 se realizó de forma similar, la única diferencia se basó en la utilización de una disolución de 0.3 mmol de HCl para disolver el biopolímero, lo que en este caso correspondió sólo al 10% de los grupos NH_2 protonables. Las suspensiones resultantes se agitaron durante 24 h y posteriormente se centrifugaron y se lavaron cinco veces con 200 ml de agua destilada, para finalmente ser liofilizadas. Un breve resumen de las condiciones utilizadas para la preparación de cada uno de las modificaciones de arcilla se muestran en la Tabla III.3.

Tabla III.3. Nomenclatura y condiciones de la modificación de las arcillas con quitosano.

Nomenclatura	Arcilla (g)	Solución de Quitosano (CH) (650 mg CH + 200 ml)	Cantidad de arcilla (g)	pH _{inicial}	pH _{final}
CTI-CH4	CTI	CH LMW + AcOH (3 mmol)	0.8	4.80	4.80
CTI-CH6	CTI	CH LMW + HCl (0.3 mmol)	0.8	5.30	5.54

CH LMW: Quitosano de bajo peso molecular; AcOH: ácido acético; HCl: ácido clorhídrico.

III.3.2.2. Caracterización de las arcillas modificadas

Las arcillas modificadas fueron caracterizadas utilizando las siguientes técnicas: análisis elemental, difracción de rayos X, infrarrojos y potencial zeta. Los procedimientos se describen brevemente a continuación.

a) Análisis Elemental: Los análisis elementales se realizaron utilizando un analizador Perkin-Elmer, modelo 1106, determinándose el contenido de C, H, y N. Esta medida fue llevada a cabo en el CITIUS (Universidad de Sevilla).

b) Difracción de Rayos X (DXR): Se utilizó un difractómetro Siemens D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$. Los agregados se dispusieron en portaobjetos de vidrio y fueron secados tanto a temperatura ambiente como en la estufa a 200°C, durante 24 h. Los espaciados basales se obtuvieron a partir de los difractogramas. Las condiciones de operación fueron un voltaje de 40 kV, intensidad de 30 mA, velocidad de barrido 2°/min y paso de 0.02° en unidades de 2θ .

c) Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR): Se utilizó un espectrofotómetro Jasco FT/IR 6300 (Jasco Europa srl) colocando directamente las muestras sólidas en un portamuestras. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr al 1 % (p/p). El barrido se realizó en el intervalo de 400 y 4000 cm^{-1} , utilizando un promedio de 32 registros. A cada uno de los espectros obtenidos se les restó el de un blanco sobre la celda vacía para salvar las interferencias producidas por el CO_2 y vapor de agua atmosférico.

d) Potencial Zeta: Se midió usando un equipo Zetasizer Nano ZS, del CITIUS (Universidad de Sevilla), que es un equipo de alta sensibilidad y opera con un tamaño de partícula de 5nm a 10 μm . Las medidas de potencial Z se llevaron a cabo usando suspensiones de muestra de 0.01 mg/ml preparadas en agua destilada.

Por otro lado, las disoluciones de materia orgánica soluble procedente del alperujo y del fertiormont líquido® utilizadas para la preparación de las arcillas modificadas con MOS fueron caracterizadas como se describe a continuación:

a) Contenido de carbono orgánico: se utilizó el analizador de Carbono Orgánico total con módulo de nitrógeno Shimadzu TOC-V sch, que se encuentra en el Servicio de Análisis del IRNAS.

b) Estudios de los espectros de absorción: los espectros de absorción de la MOS se obtuvieron en un rango de longitudes de onda entre 200-600 nm en un espectrofotómetro de la marca VWR modelo UV-3100. Para una correcta medición cada una de las muestras fueron diluidas.

c) Estudios de los espectros de fluorescencia: Se utilizó un espectrofotómetro F-2500-FL Spectrophotometer de la marca HITACHI. La longitud de onda de excitación seleccionada fue de 254 nm. Antes del análisis, se realizó una dilución 1:100 de todas las muestras. Tras obtener los espectros de

fluorescencia, se calculó el índice de humificación (IH) utilizando la expresión (Cox et al., 2000b).

$$\text{HIX} = \frac{\sum_{\lambda=435}^{480} I\lambda}{\sum_{\lambda=435}^{480} I\lambda} \quad \text{ecIII.1.}$$

Donde λ corresponde a la longitud de onda de la radiación emitida en nanómetros e I corresponde a la intensidad de la emisión a una longitud de onda determinada.

III.3.2.3. Estudios de adsorción de compuestos orgánicos (COs) en arcillas modificadas

a) Estudio de adsorción de COs en arcillas modificadas a una única concentración inicial. Con el objetivo de conocer la capacidad de adsorción de cada una de las arcillas sin modificar (SWNa, SWFe, SHCa, SHFe y CTI), las modificadas con MOS procedente del alperujo (SWNa ALP, SWFe ALP, SHCa ALP, SHFe ALP, CTI ALP), MOS procedente del Fertiomont Líquido® (SWNa FL, SWFe FL, SHCa FL, SHFe FL, CTI FL), así como para la CTI modificada con quitosano (CTI-CH4 y CTI-CH6), se llevaron a cabo estudios de adsorción de los compuestos orgánicos (COs) (terbutilazina, tebuconazol, MCPA, y dibenzofurano) en los adsorbentes a una concentración. Se llevaron a cabo poniendo en contacto 20 mg de arcilla con 8 ml de una disolución inicial de 3 mg/l de cada uno de los COs seleccionados. Las muestras se agitaron durante 24 h a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y posteriormente fueron centrifugadas a 5000 r.p.m. durante 20 minutos. Una vez separado el sobrenadante, se filtraron empleando filtros GHP (diámetro de poro de 0.45 μm) y se analizó la concentración en el equilibrio, C_e (mg/l) por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Fig.III.8.). Al mismo tiempo, por triplicado, se llevó un control con la disolución inicial de los COs sin adsorbente,

para descartar posibles pérdidas de los mismos por procesos diferentes a la adsorción a los adsorbentes.

El porcentaje adsorbido, % Ads, se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Ads} = [(C_{ini} - C_e) / C_{ini}] \times 100,$$

Ec.III.2.



Fig. III.8. Imagen del HPLC utilizado para los experimentos de adsorción.

III.3.2.4. Estudios de adsorción de cobre en arcillas modificadas

a) Estudio de adsorción de Cu^{2+} arcillas modificadas a dos concentraciones iniciales. Se llevó a cabo un estudio de adsorción de Cu^{2+} en las arcillas sin modificar (SWNa, SWFe, SHFe y CTI), las modificadas con MOS procedente del alperujo (SWNaALP, SHFeALP, CTIALP), MOS procedente del Fertiomont Líquido® (SWNaFL, SHFeFL, CTIFL), así como para la CTI modificada con quitosano (CTI-CH4 y CTI-CH6). Para ello, por duplicado, 20 mg de adsorbente se pusieron en contacto durante 24 h a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ con 8 ml de una disolución de CuCl_2

a dos concentraciones iniciales (C_i) diferentes, 0.25 mM y 0.05 mM. El pH de ambas disoluciones iniciales se ajustó a 3 con HCl al 1M para evitar problemas de precipitación del metal. Además, se prepararon disoluciones control sin adsorbente para descartar las posibles pérdidas. Tras la agitación, las muestras se centrifugaron a 5000 rpm y se diluyeron en HCl al 2% para evitar la precipitación del metal. Asimismo, se prepararon disoluciones con 8 ml de agua y 20 mg del adsorbente para tener en cuenta la posible desorción de metales pesados que pudieran llevar a cabo cada una de las arcillas modificadas. Finalmente, y teniendo en cuenta todo esto, se analizó la concentración de Cu^{2+} en la disolución de equilibrio, C_e (mg/l), por ICP-OES. El porcentaje de metal adsorbido, % Ads, se calculó mediante la ecuación:

$$\% \text{ Ads} = [(C_{ini} - C_e) / C_{ini}] \times 100,$$

Ec III.2.

b) *Estudios de adsorción de Cu^{2+} en SWFe en presencia de diferentes concentraciones de MOS.* Este estudio se realizó para conocer las posibles interacciones en el mecanismo de adsorción de Cu^{2+} en presencia de MOS procedente del fertiormont líquido®. Por duplicado, 20 mg de SWFe se pusieron en contacto durante 24 h a $20^\circ C \pm 2$ con 8 ml de la disolución inicial a pH=3. Esta disolución inicial mantuvo fija la concentración del metal (0.05 mM), mientras que la concentración de MOS fue variando (0 mg/l, 0.6mg/l, 6 mg/l, 12 mg/l, 24 mg/l, 60 mg/l 150 mg/l y 300 mg/l) El pH de las disoluciones iniciales se ajustó a pH 3 con HCl 1M, mientras que las disoluciones tras los estudios de adsorción fueron diluidas en HCl al 2% para su posterior análisis. por ICP-OES.

El porcentaje de metal adsorbido, % Ads, se calculó mediante la ecuación:

$$\% \text{ Ads} = [(C_{ini} - C_e) / C_{ini}] \times 100,$$

Ec III.2.

III.3.2.5. Método analítico para la determinación de los contaminantes

La determinación de cada uno de los compuestos se llevó a cabo mediante dos métodos analíticos diferentes en función de la naturaleza de los mismos.

III.3.2.5.1. HPLC

Tanto para la determinación de los plaguicidas como del dibenzofurano se utilizó la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Se utilizó un cromatógrafo de la casa comercial “Waters Millipore”, compuesto por un controlador del sistema Waters 600E System Controller, un detector de radiación ultravioleta emitida por una lámpara deuterio Waters 998 Photodiode Array Detector y un inyector automático de muestras Water 717 Autosampler. En todos los casos, se utilizó una columna Phenomenex C18 de 150 mm de longitud \times 4.6 mm de diámetro interno, un flujo de fase móvil de 1 ml/min, un volumen de inyección de muestra de 25 μ l y patrones externos para la calibración.

Las principales condiciones analíticas se recogen en la Tabla III.4 y los cromatogramas y espectros de absorción de una disolución acuosa patrón de cada uno de los compuestos orgánicos seleccionados (3 mg/l) en la Figura III.9.

Tabla III.4 Condiciones analíticas utilizadas para la determinación de los plaguicidas por HPLC.

Compuestos orgánicos	Fase móvil ^a	λ de detección(nm)
Terbutilazina	H ₂ O: AcN (50:50)	220
Tebuconazol	H ₂ O: AcN (50:50)	220
MCPA	H ₃ PO ₄ (pH =2): MeOH (60:40)	230
Dibenzofurano	H ₂ O: AcN (30:70)	280

^aAcN: Acetonitrilo; MeOH: Metanol

III.3.2.5.2. ICP-OES

El método analítico utilizado para la determinación de Cu²⁺ fue la espectroscopia atómica de emisión mediante plasma acoplado (ICP-OES). El equipo asociado a esta determinación es un espectrómetro de emisión atómica mediante fuente de acoplamiento inductivo, marca Varian, modelo 720 ES, modelo One Neb. Este equipo se encuentra en el Servicio de Análisis del IRNAS.

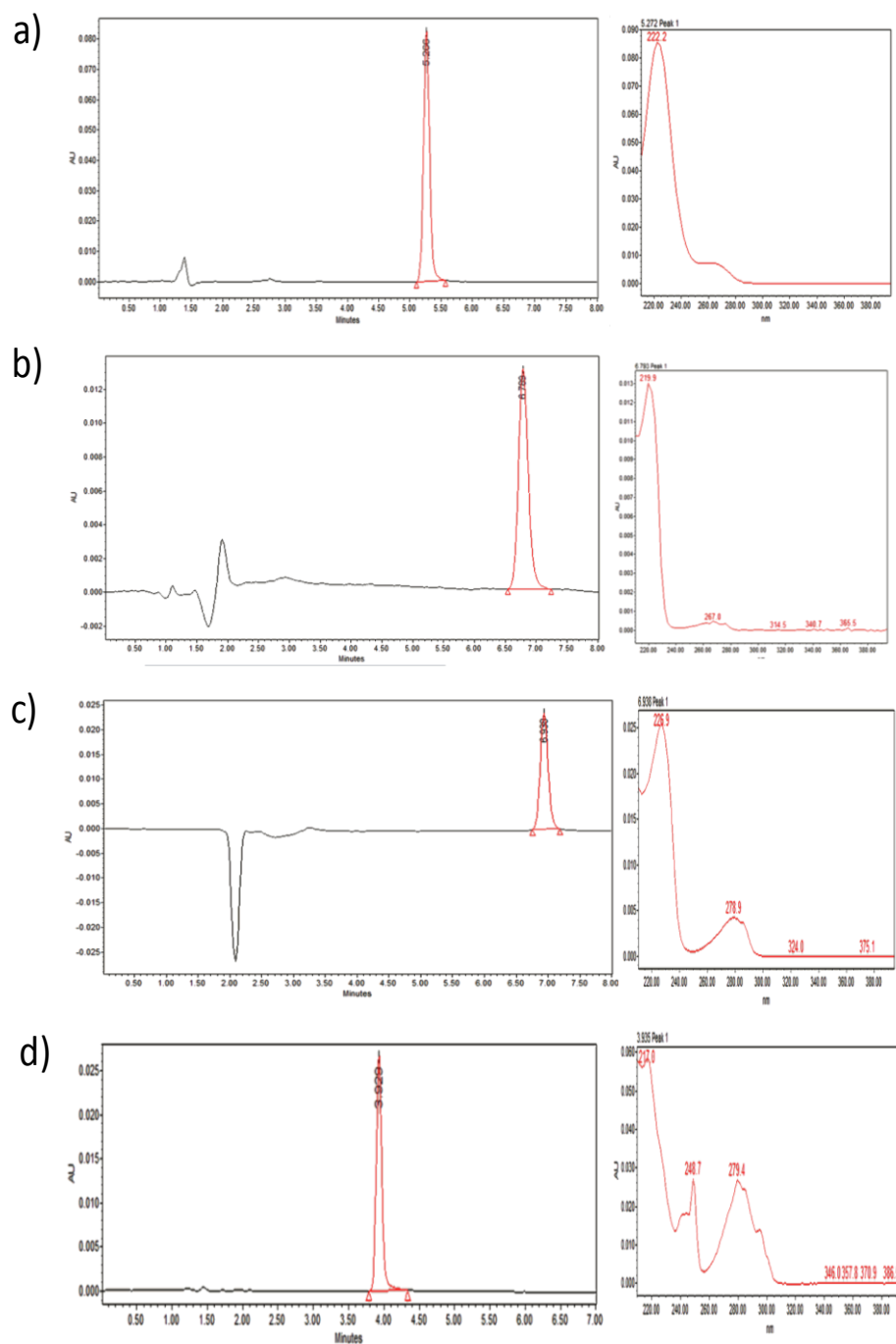


Fig.III.9. Cromatogramas y espectros de absorción de una disolución patrón de 3 mg/l de a) terbutilazina b) tebuconazol, c) MCPA y d) dibenzofurano.

III.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.4.1. Arcillas modificadas con materia orgánica soluble.

III.4.1.1. Caracterización de la materia orgánica soluble utilizada para la modificación de las arcillas.

La materia orgánica soluble (MOS) utilizada para la modificación de las arcillas fue el fertiormont líquido® (FL) y MOS procedente del alperujo (ALP). En la Fig.III.10. se muestran los espectros de absorción de ambas MOS.

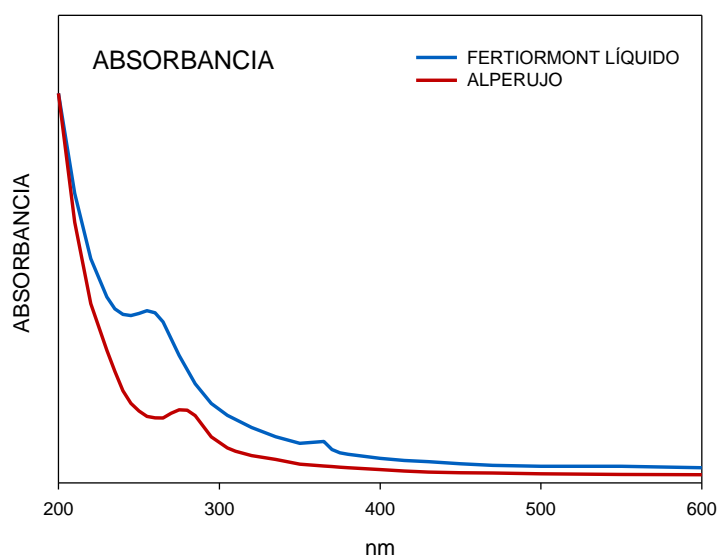


Fig. III.10. Espectros de absorción UV-VIS de Fertiormont líquido® y de la materia orgánica soluble del alperujo.

Para el Fertiormont®, se observó un máximo de absorbancia aproximadamente a 260 nm que corresponde a la presencia de polifenoles (Hanafi et al., 2010) y a 380 nm se registró un segundo máximo de menor intensidad que corresponde a los compuestos que dan coloración a la MOS (Belaid et al., 2006; Hanafi et al., 2010). Por otro lado, el máximo de absorción encontrado para la MOS procedente del ALP (280 nm), se relaciona con la presencia de ácidos fúlvicos (Korshin et al., 1999; Kalbitz et al., 2003; Jaffrain et al., 2007; Giovanela et al., 2010) y compuestos aromáticos (Belaid et al., 2006).

En cuanto a los espectros de fluorescencia de los dos tipos de MOS, ambas presentaron un máximo en la región comprendida entre los 300 y 320 nm (Fig.III.11.). Este resultado nos indica que la materia orgánica está compuesta por moléculas menos complejas, de menor peso molecular y material no humificado (Cox et al., 2000). Asimismo, para el caso de la MOS procedente del ALP podemos observar la existencia de un segundo máximo en torno a 360 nm. Los índices de humificación (HIX) calculados para ambas MOS fueron bajos 0.33 y 0.17 para el ALP y el FL, respectivamente, lo que corroboró el bajo grado de humificación de las mismas.

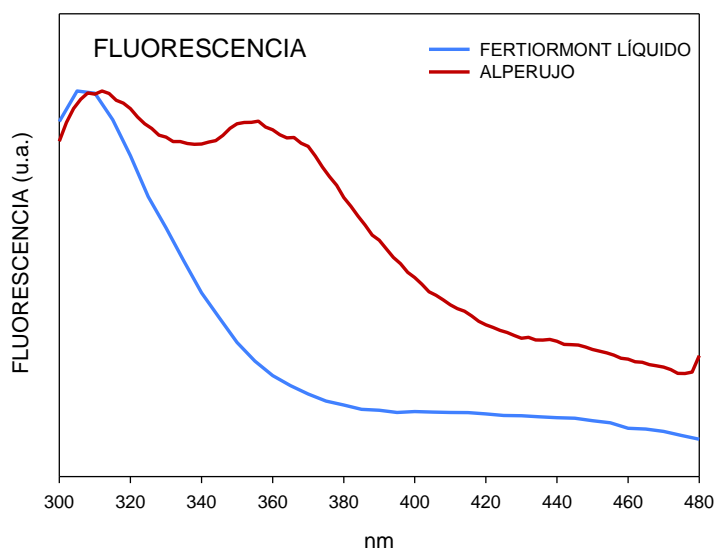


Fig. III.11. Espectros de fluorescencia de la materia orgánica soluble procedente alperujo y Fertiormont líquido®.

III.4.1.2. Caracterización de arcillas modificadas con materia orgánica soluble

En este apartado se exponen los resultados obtenidos de la caracterización de las arcillas modificadas con MOS. Cada una de ellas fueron modificadas mediante 2 tratamientos diferentes, con una concentración de carbono orgánico total de 0.21 g/l de Fertiormont líquido® (F.L.) y de 0.22 g/l procedente de la materia orgánica soluble del alperujo (ALP).

a) Análisis elemental

En la Tabla III.5. se recoge el análisis elemental tanto de las arcillas sin tratar como tratadas con MOS. El aumento en el % de C indica la incorporación de la materia orgánica a las arcillas. Para las arcillas modificadas con MOS procedente del fertiormont líquido®, la SHCa fue la que mayor cantidad de carbono orgánico total (COT) adsorbió. Estudios como el de Mikutta et al. (2007) pusieron de manifiesto que los cationes de Ca^{2+} podrían formar enlaces altamente selectivos con los grupos funcionales de los compuestos aromáticos que presenta la MOS, lo que podría haber ocurrido en el caso de la SHCa y en menor proporción para el caso de la SWNa y la CTI.

Tabla III.5. Análisis elemental de las arcillas sin tratar y tratadas con las diferentes MOS utilizadas.

Muestra		% C	%H	% N
SHCa	Sin MOS	4.8	0.3	≤0.02
	MOS ALP	6.1	0.3	0.1
	MOS FL	7.3	≤0.02	≤0.02
SHFe	Sin MOS	0.4	1.2	0.2
	MOS ALP	6.1	0.3	≤0.02
SWNa	Sin MOS	0.2	1.1	0.03
	MOS ALP	1.7	1.0	≤0.02
	MOS FL	0.7	0.7	0.05
SWFe	Sin MOS	0.2	1.3	0.02
	MOS ALP	1.2	1.4	0.05
CTI	Sin MOS	0.4	0.05	≤0.02
	MOS ALP	0.7	0.7	0.05
	MOS FL	0.8	0.4	0.2

Las arcillas tratadas con MOS proveniente del ALP que mayor cantidad de carbono total adsorbieron fueron la SHFe y la SHCa. Esta incorporación se confirma con la obtención de diferentes colores en los sobrenadantes tras su interacción con la MOS proveniente del ALP (Fig.III.12.), indicativo de los diferentes compuestos que no fueron adsorbidos (Cabrera, 1995; Kotta et al. 2007).

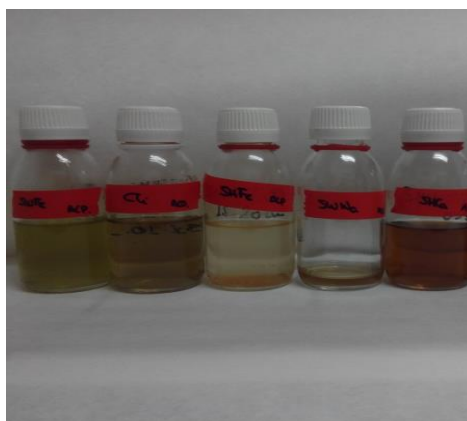


Fig.III.12. Imagen de los sobrenadantes obtenidos tras tratar las distintas arcillas con la MOS proveniente del alperujo.

b) Difracción de Rayos X

Las arcillas modificadas con MOS se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y los resultados se muestran en la Tabla III.6. Las muestras de arcillas sin modificar y secadas a temperatura ambiente mostraron espaciados basales (d_{001}) comprendidos entre 14.6 Å y 15.3 Å, lo que se corresponde con la presencia de una capa de moléculas de agua de hidratación de los cationes interlaminares (Rusmin et al., 2015, Loganathan et al., 2016, Reddy et al., 2016). Tras calentar a 200°C, los valores de d_{001} disminuyeron para SWNa, SWFe y CTI lo que indicó la pérdida de la capa de moléculas de agua de hidratación (Chipera & Bish, 2001; Gautier et al., 2010; Johnston, 2010). Para las muestras SHCa y SHFe, no se pudieron registrar los difractogramas debido al colapso de la muestra, dando lugar a una difracción basal poco definida, presumiblemente debido a su alta CIC, produciendo una distribución desordenada de las láminas (Cruz-Guzman et al., 2005).

Tabla III.6. Valor del espaciado basal (d_{001}) en Å de las muestras de arcilla sin modificar y modificadas con las distintas MOS y a distintas concentraciones.

Muestra	Secado	Secado
	T_{amb}	200°C
SHCa	14.8	^a
SHCa ALP	^a	^a
SHCa FL	^a	^a
SHFe	15.6	^a
SHFe ALP	14.8	^a
SWNa	15.3	9.9
SWNa ALP	12.4	9.9
SWNa FL	12.6	9.6
SWFe	14.5	9.91
SWFe ALP	13.8	12.8
CTI	14.6	9.9
CTI ALP	^a	9.9
CTI FL	^a	9.9

^a Difracción basal poco definida.

Tras la modificación de la CTI y la SHCa con MOS tanto de FL como ALP, la difracción basal poco definida que presentaron se debió posiblemente a la incorporación de algunos componentes de la MOS en el espacio interlaminar dando lugar a una estructura bastante desordenada (Tabla III.6). Por otro lado, para la SWFe y la SWNa modificadas con ambos tipos de MOS, los valores de d_{001} disminuyeron, lo que puede atribuirse nuevamente a la eliminación de moléculas de agua asociada a los cationes interlaminares de las arcillas.

c) Espectroscopia de infrarrojos

La Fig.III.13. muestra los espectros de infrarrojos (IR) de las arcillas sin modificar y las modificadas con MOS. Las muestras de arcillas sin tratar con MOS presentaron bandas características de las mismas. Así, las bandas registradas a 3600 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones de tensión de los grupos -OH de las láminas de aluminosilicatos estructurales (Suárez et al., 2006) las bandas que aparecen en torno a 3400 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tensión O-H del agua de hidratación (V_{OH}), a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ indicativo de la flexión de los grupos OH (δ_{OH}) (Gámiz et al., 2012), y las vibraciones de los grupos Si-O estructurales de la lámina tetraédrica aparecen cerca de 1000 cm^{-1} (Yan et al., 2012). Concretamente para la SWNa sin modificar con MOS, encontramos una disminución en la intensidad de la banda perteneciente a las vibraciones de las moléculas de agua de la interlámina ($\sim 1635\text{ cm}^{-1}$) con respecto a la SWNa modificada con la MOS. Estos resultados nos podrían indicar que el contenido de agua quedaría reducido como consecuencia del reemplazamiento de los cationes por la MOS durante la preparación de las arcillas modificadas, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos en la DRX de SWNa FL. (Tabla III.6).

La modificación con MOS (FL y ALP) de las arcillas SWFe y la SWNa produjo un desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración de tensión de los grupos -OH pero desplazada a 3626 cm^{-1} y a 3638 cm^{-1} para la SWNa FL y la

SWFe ALP respectivamente, indicando la interacción de la MOS con las láminas de arcilla en estas muestras. (Gámiz et al., 2015). El desplazamiento fue mayor para aquellas arcillas modificadas que presentaron mayor cantidad de carbono (SHCa y SHFe). En las arcillas modificadas con materia orgánica procedente del ALP, además de las bandas propias de las arcillas se identificó una banda a aproximadamente 2900 cm^{-1} , característica del alperujo (Fernandes, 2004) que se asigna a la vibración de tensión tanto de los grupos C-H alifáticos como de los grupos alquílicos del alperujo (Baddi et al., 2004).

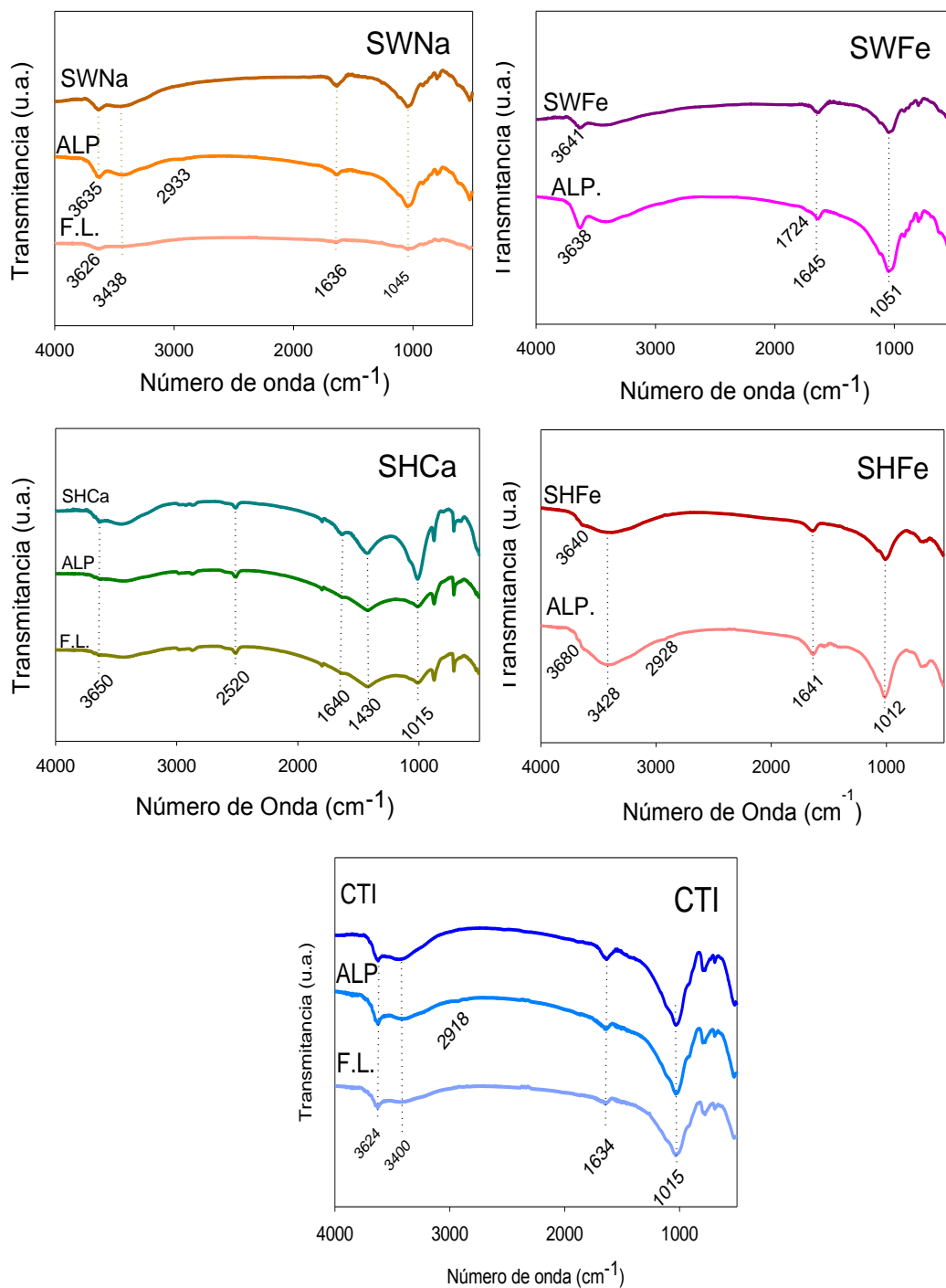


Fig.III.13. Espectros de FTIR de las arcillas sin modificar y modificadas por MOS.

d) **Potencial zeta**

En la tabla III.7 se muestran los datos obtenidos de potencial zeta tanto para las arcillas de partida como para las arcillas modificadas con los dos tipos de MOS. Las arcillas sin tratar con MOS, mostraron valores de potencial zeta negativos, resultados que están de acuerdo con valores publicados por otros autores y que reflejan la importancia de la superficie externa de las arcillas (Tombácz et al., 2006, Zarzycky et al., 2007; Bate & Burns et al., 2010).

Tabla III.7. Medida de potencial zeta de las arcillas sin tratar y tratadas con las diferentes MOS utilizadas.

	Sin Modificar	MOS ALP	MOS FL
SHCa	-23.3	-27.8	-11.7
SHFe	-24.4	-15.7	^a
SWNa	-31.4	-23.7	-21.3
SWFe	-24.7	-13.6	^a
CTI	-32.2	-11	-20.1

^a Para estos casos las arcillas no fueron modificadas con MOS procedente de Fertiormont Líquido®.

Para las arcillas modificadas con MOS procedente de fertiormont líquido® (FL) y las modificadas con alperujo (ALP), en general, se observó un descenso en el valor de potencial zeta con respecto a las arcillas sin modificar. Esta disminución puede ser debida al bloqueo en la superficie de las arcillas dando lugar a una superficie menos negativa que en las arcillas originales. Tan sólo para la SHCa modificada con ALP, se observó un aumento de la negatividad.

III.4.1.3. Evaluación de las arcillas modificadas con materia orgánica soluble como adsorbentes de compuestos orgánicos

Las arcillas modificadas con MOS que procedieron a ser evaluadas como adsorbentes de compuestos orgánicos fueron aquellos que se caracterizaron en el apartado III.4.1.2. del presente capítulo.

a) Terbutilazina

En la Fig.III.14. se muestran los porcentajes de adsorción de terbutilazina en las arcillas sin modificar y modificadas con MOS.

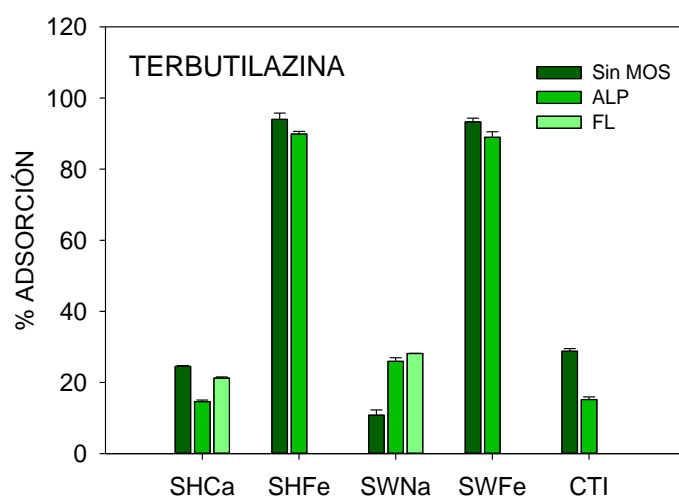


Fig. III.14. Porcentaje de terbutilazina adsorbida en las muestras de arcillas sin modificar y modificadas con MOS a una concentración inicial de 3 mg/l y a una relación sólido disolución 20 mg: 8 ml.

Las arcillas saturadas con Fe^{3+} (SHFe y SWFe) fueron las que mostraron mayores porcentajes de adsorción (> 90%) del herbicida. La gran afinidad que estas presentaron por la terbutilazina se explica por el aumento de la acidez superficial generada por la presencia de Fe^{3+} que permite la adsorción de terbutilazina en su forma protonada (Laird, 1996; Celis et al., 1997b). Salvo en el

caso de SWNa, los porcentajes de adsorción de terbutilazina obtenidos después del tratamiento de las arcillas con MOS, no mejoraron la adsorción e incluso en la mayoría de los casos la modificación provocó una disminución en la adsorción, lo que podrían indicar que estos modificadores orgánicos estarían bloqueando los sitios de adsorción de las arcillas.

B) Tebuconazol

Los porcentajes de adsorción obtenidos para tebuconazol en las arcillas sin modificar y modificadas con MOS se muestran en la Fig.III.15.

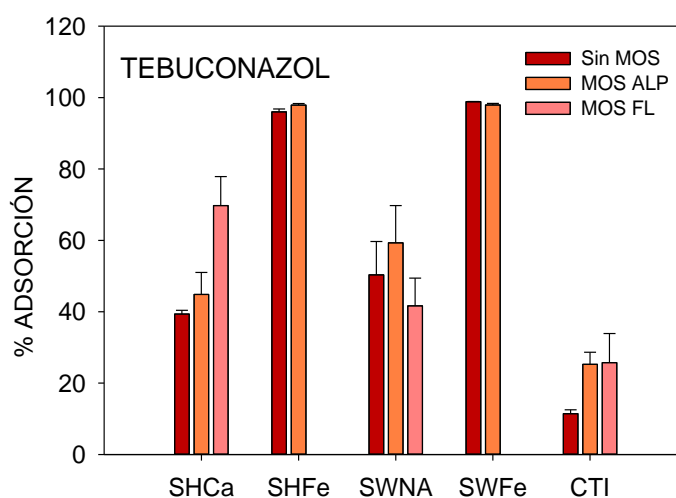


Fig. III.15. Porcentaje de tebuconazol adsorbido por las muestras de arcillas sin modificar y modificadas con MOS a una concentración inicial de 3 mg/l y una relación sólido disolución 20 mg: 8 ml.

En general, se obtuvieron porcentajes de adsorción superiores a los observados para la terbutilazina. Ésto se puede atribuir a la mayor hidrofobicidad del fungicida (K_{ow} ($\log P$)= 3.7) con respecto a la del herbicida (K_{ow} ($\log P$)=3.4) (PPDB, 2017). Hay que destacar los elevados porcentajes de adsorción del fungicida en las arcillas férricas sin modificar con MOS (SHFe y SWFe), llegaron a ser del 100%, donde, al igual que para la terbutilazina, el aumento en la acidez

superficial favoreció al mecanismo de adsorción. El bajo contenido en esmectita de la CTI, podrían explicar los bajos porcentajes de adsorción de tebuconazol desplegados concretamente para esta arcilla.

La adición de MOS no alteró la adsorción de tebuconazol en las arcillas férricas (SHFe y SWFe). No obstante, existió un incremento en la adsorción del tebuconazol para las arcillas modificadas con FL SHCa FL y CTI FL. Este resultado podría estar relacionado principalmente con el aumento en el contenido en carbono orgánico (Tabla III.5.), dado que, en numerosos trabajos, señalan a la materia orgánica como uno de los principales factores que afecta a la adsorción de este fungicida (Sánchez-Martín et al., 2000; Thorstensen et al., 2001; Kim et al., 2002, Andrades et al., 2004, Singh 2005, Rodríguez-Cruz et al., 2012). La adsorción de tebuconazol en SWNa y SHCa tratadas con los diferentes modificadores orgánicos fue variable, lo que muestra la importancia de la procedencia de la MOS. Así, la modificación de SWNa con MOS no mejoró la adsorción de tebuconazol. Sin embargo, para SHCa tras la incorporación de FL, se incrementó la adsorción del fungicida, mientras que con la MOS de ALP no se observó diferencia significativa (Fig. III.15.).

C) MCPA

En la Fig.III.16. se recogen los porcentajes de adsorción de MCPA obtenidos para las diferentes arcillas sin modificar y modificadas con MOS. Salvo en la SHFe, se observa una muy baja adsorción en las muestras sin modificar y modificadas con MOS (Fig.III.16.). Esto es debido al carácter aniónico de este herbicida ($pK_a = 3.73$) (Nelson & Faust, 1969; Chao et al., 2008) y al pH de las suspensiones durante el estudio de adsorción (pH entre 5 y 9). Esta situación, dio lugar a la repulsión entre el herbicida y la superficie de las arcillas. Estos resultados coinciden con los obtenidos con otros plaguicidas de carácter aniónico como el 2-4 D (Hermosín & Cornejo, 1992), el dicamba (Carrizosa et al., 2001) o el clopiralid

(Celis et al., 2012). Además, la escasa adsorción de MCPA en SWFe, podría estar relacionado con fenómenos de competencia entre el compuesto y los grupos OH que se encuentran en disolución y que se asociarían principalmente al Fe^{3+} , restringiendo la interacción del herbicida y el Fe^{3+} (Li et al., 2009). Este efecto no se observó para el caso de SHFe, posiblemente debido a la diferente disposición del Fe^{3+} , el cual puede encontrarse dispuesto superficialmente, debido a que el catión interlamina Ca^{2+} en la SHCa, es más difícil de reemplazar que los cationes Na^+ de la SWNa (Theng et al., 1967). La gran tendencia del Fe^{3+} a hidrolizar y a polimerizar hace muy probable que la muestra SHFe contenga no solo monómeros de Fe^{3+} sino también pequeños policationes del tipo $[\text{Fe}^{3+}\text{-OH}]$ (Rengasamy & Oades, 1977; Celis et al., 1997b) que puedan favorecer la adsorción.

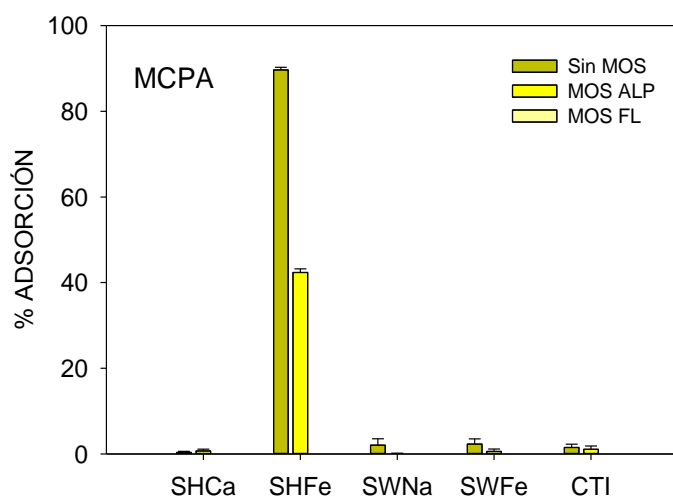


Fig. III.16. Porcentaje de MCPA adsorbido por las muestras de arcillas sin modificar y modificadas con MOS a una concentración inicial de 3 mg/l y una relación sólido disolución 20 mg: 8 ml.

La modificación de las arcillas con las diferentes MOS, no dio lugar a un aumento en la adsorción de MCPA, y en el caso de SHFe disminuyó hasta la mitad. En principio, la presencia de materia orgánica en la superficie de las arcillas podría favorecer las interacciones hidrofóbicas entre éstas y el anillo aromático de MCPA

(Celis et al., 1999; Iglesias et al., 2009). Sin embargo, los valores de potencial zeta registrados y los bajos porcentajes de adsorción, indican la existencia de repulsiones entre el herbicida y la materia orgánica. Varios autores apuntan que la adsorción de herbicidas fenoxiácidos suelen transcurrir por interacciones entre el grupo carboxílico con las superficies de la materia orgánica y arcilla, todo influenciado por factores como el pH, tamaño de partícula, fuerza iónica, características de la materia orgánica, etc (Pignatello y Xing, 1996; Celis et al., 1999b; Haberhauer et al., 2000, 2001; Wauchoupe et al., 2002).

D) Dibenzofurano

Los porcentajes de adsorción de dibenzofurano obtenidos para las diferentes arcillas sin modificar y modificadas con MOS se recogen en la Fig.III.17.

Las arcillas sin modificar presentaron porcentajes de adsorción de dibenzofurano entre un 10% y un 40%. Debido a su alta hidrofobicidad, la adsorción del dibenzofurano a las muestras tiene lugar fundamentalmente por atracciones hidrofóbicas con algunas regiones de las arcillas y alguna contribución polar con participación del heteroátomo (Adelino, 2014).

En el caso de dibenzofurano, la modificación con MOS fue más eficiente que para el resto de los compuestos orgánicos estudiados. Existió una mejora significativa en la adsorción, alcanzando así hasta más de un 60% para arcillas modificadas con MOS procedente de alperujo como SWNa ALP, SWFe ALP, y CTI ALP (Fig.III.18.). Esto se debe a que la MOS asociada a las arcillas genera un ambiente más hidrofóbico en la superficie mineral favoreciendo la adsorción de dibenzofurano, con un valor de $K_{ow} > 4$ (Hamaker & Thompson, 1972; Carmo et al., 2000; Wauchoupe et al., 2002, Adelino, 2014).

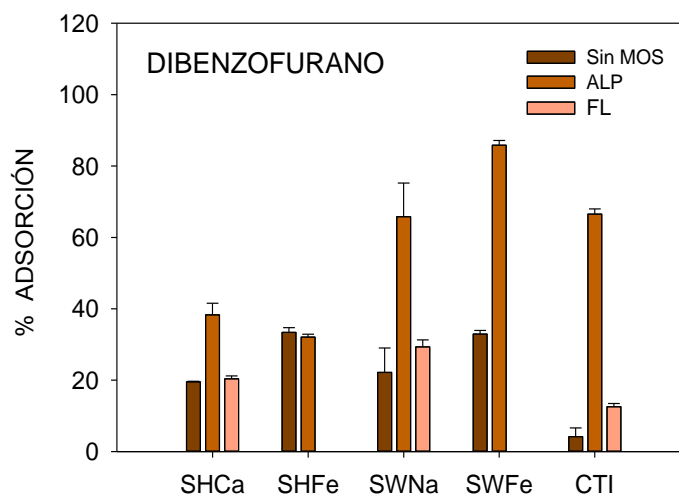


Fig. III.17. Porcentaje de dibenzofurano adsorbido por las muestras de arcillas sin modificar y modificadas con MOS a una concentración inicial de 3 mg/l para una relación sólido disolución 20 mg: 8 ml.

En la Fig. III.17. se observa también la importancia de la procedencia de la MOS en el porcentaje de adsorción de dibenzofurano, ya que por el contrario a la MOS del alperujo, la MOS de FL no dio lugar a un incremento significativo en la adsorción. Esto puede ser debido al mayor índice de humificación de la MOS procedente del ALP que la procedente del FL, como se ha puesto de manifiesto en los espectros de fluorescencia.

III.4.1.4. Evaluación de las arcillas modificadas con materia orgánica soluble como adsorbentes de cobre

Los porcentajes de adsorción de Cu^{2+} en las arcillas sin modificar y modificadas con MOS, se recogen en la Fig.III.18. En cuanto a las arcillas sin modificar con MOS, los mayores porcentajes de adsorción de Cu^{2+} se obtuvieron para las arcillas sódicas (SHNa y SWNa), alcanzando entre un 80-90% (Fig. III.19.). Estos resultados coinciden con trabajos previos donde se pone de

manifiesto que el principal mecanismo de adsorción de metales en arcillas es mediante el intercambio catiónico, desplazando los cationes Na^+ que ocupan el espacio interlaminar, debido a su gran facilidad que éstas poseen para ser intercambiado por otros cationes (Lagaly et al., 1981, Barbier et al., 2010, Boyd 2011).

Cuando se produce el tratamiento de las arcillas férricas (SWFe y SHFe) y CTI con MOS, la capacidad de adsorción de las mismas disminuyó, en comparación con la arcilla sódica (SWNa). Esto podría ser debido a la asociación parcial de la MOS en el espacio interlaminar y al bloqueo de la superficie externa, de tal manera que en este caso, sería más significativo la pérdida de los sitios activos que los nuevos aportados por la MOS. También podría ocurrir que debido al pH de las suspensiones (pH=3), los grupos carboxílicos y fenólicos de la materia orgánica ($\text{pK}_a < 3$) podrían estar protonados y, por tanto, dar lugar a fenómenos de competencia por los sitios de adsorción entre los iones metálicos y los H^+ provenientes de $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ (Malandrino et al., 2006). Asimismo, para CTI y SWNa, la modificación con MOS procedente del FL da lugar a mayores porcentajes de adsorción de Cu^{2+} que en las modificadas con ALP, lo que indica que el tipo de materia orgánica afecta a la adsorción.

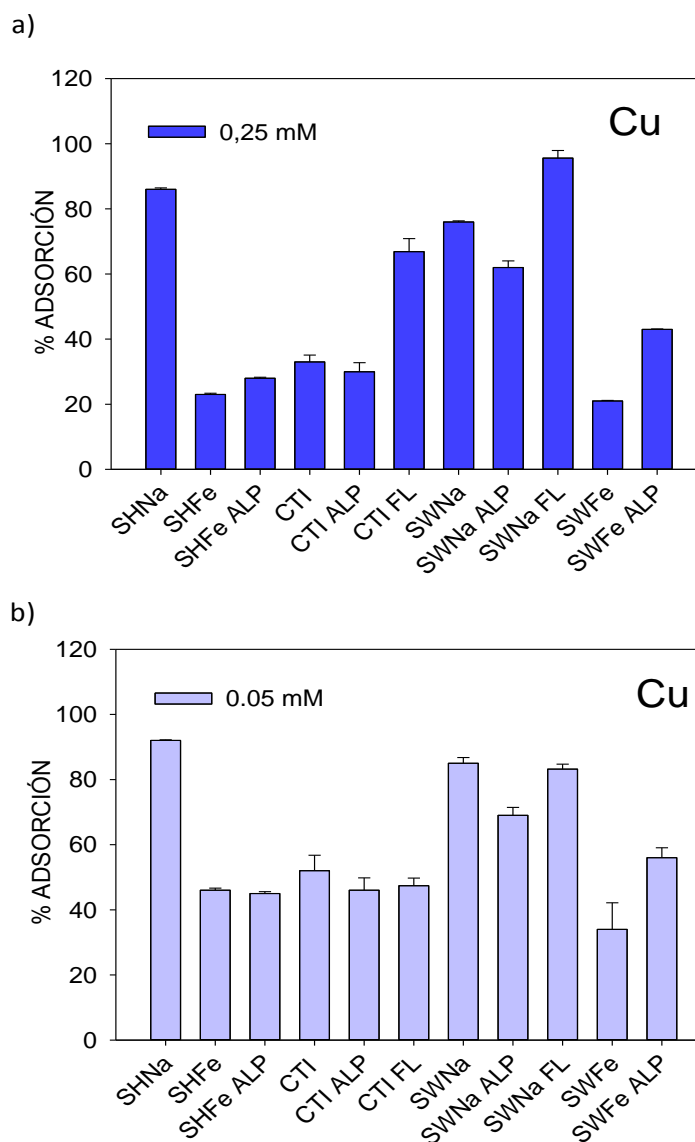


Fig.III.18. Porcentaje de Cu^{2+} adsorbido en las arcillas sin modificar y modificada con MOS a una concentración inicial de 0.25 mM a) y 0.05 mM b) para una relación sólido disolución 20 mg: 8 ml.

Para estudiar la posible competencia en la adsorción de Cu^{2+} y MOS en arcillas, se llevó a cabo un estudio de adsorción adicional. En este experimento se

mantuvo la concentración de Cu^{2+} a 0.05 mM y se fue variando la concentración inicial de MOS proveniente de FL, la arcilla utilizada como adsorbente fue la SWFe. El resultado se muestra en la Fig.III.19.

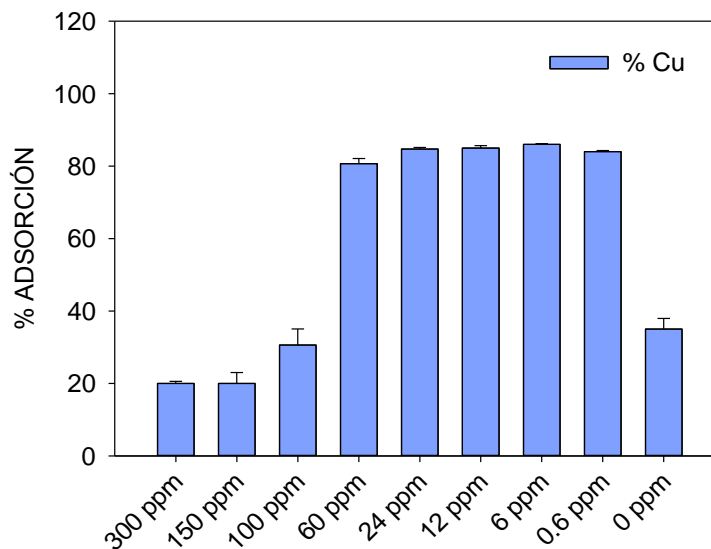


Fig.III.19. Porcentaje de Cu^{2+} adsorbido en SWFe en presencia de diferentes concentraciones de MOS proveniente del Fertiormont Liquido®.

En ausencia de MOS, el porcentaje de adsorción de Cu^{2+} en SWFe a una concentración inicial 0.05 mM fue de un 40%. A medida que la concentración de MOS aumentó, se observaron dos efectos bien diferenciados. En el rango de concentraciones 0.6-60 mg/l de C orgánico total, la adsorción de Cu^{2+} aumentó llegando a alcanzar más de un 80%. Esto podría ser debido a que, bajo estas condiciones, la MOS podría favorecer la formación de arcillas modificadas entre la superficie de la arcilla y el metal (Bradl et al., 2004; Refaey et al., 2014), existiendo por tanto una adsorción cooperativa. Por el contrario, para el rango de concentraciones comprendidas entre 150 y 300 mg/l de carbono orgánico total, el porcentaje de Cu^{2+} adsorbido llegó a disminuir más de un 40%, indicando, por tanto, que una alta concentración de MOS puede llegar a bloquear los sitios de

adsorción de la arcilla para el Cu^{2+} , provocando una reducción de la adsorción de este metal (Feller et al., 1992; Kaiser & Guggenberger, 2000, Refaey et al., 2014).

III.4.2. Arcillas modificadas con quitosano

En esta sección del capítulo modificaremos la CTI, arcilla natural de bajo coste, con otro residuo orgánico natural como es el quitosano (CH).

III.4.2.1. Caracterización de las arcillas modificadas con quitosano

a) Análisis elemental

En la Tabla III.8. se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental de las arcillas modificadas con quitosano. A partir del porcentaje de N de las arcillas modificadas, se calculó el porcentaje de quitosano presente en cada una de las muestras. Este cálculo se determinó teniendo en cuenta el grado de desacetilación del quitosano (80%) y que todos los grupos $-\text{NH}_2$ estén protonados. La cantidad de quitosano varió entre un 51-774 % de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla (tabla III.8.).

Tabla III.8. Análisis elemental de las arcillas modificadas con quitosano.

Muestra	C (%)	N (%)	CH (%)	Arc (%)	CH (Cmol/kg Arc)	Grado de saturación ^a (%)	pH _{final}
CTI-CH4	1.1	0.4	4	96	22	51	4.8
CTI-CH6	3.4	3.4	41	59	333	774	5.5

CH= quitosano; Arc= Arcilla; a = Grado de saturación de la CIC

La cantidad de quitosano fue mayor para la arcilla modificada preparada mediante el método CH6 que para la arcilla preparada mediante el método CH4. Esto se puede deber a que el pH es un factor decisivo en la interacción del CH con las arcillas, debido a su efecto en la protonación de sus grupos NH_2 ($\text{p}K_a = 6.3$) (Dormard, 1987; Anthonsen, M. W. & Smidsrød, O., 1995; Strand et al., 2001). De esta forma, el método CH6, al utilizar 0.3 mmol de HCl para la disolución del biopolímero, el pH de la suspensión arcilla-quitosano fue superior que para CH4 (Tabla III.8). Estos resultados obtenidos, están de acuerdo con lo observado por An y Dultz (2007^a), donde el pH resultó ser un factor decisivo en la interacción de quitosano con la CTI, ya que un aumento de pH conduce a una disminución del grado de protonación del biopolímero, aumentado por consiguiente, la cantidad adsorbida sobre la arcilla.

b) Difracción de rayos X

En la tabla III.9. se muestran los valores de espaciado basal (d_{001}) de los agregados orientados de la arcilla sin modificar y modificada con quitosano (CH4 y CH6), tanto secados al aire como calentados a 200 °C.

El espaciado basal de la CTI secada al aire fue de 14.6 Å (Tabla III.9.) como ya se indicó en el apartado III.4.1.2. La incorporación de quitosano provocó una estructura desordenada, como consecuencia de la dificultad del biopolímero para incorporarse en la interlámina de la CTI, lo que da lugar a una difracción basal poco definida. Tras el calentamiento de los agregados orientados a 200 C°, el d_{001} de CTI disminuyó y las arcillas modificadas con quitosano (CTI-CH) dieron el mismo valor de espaciado basal que la arcilla sin modificar con quitosano, es decir 9.9, como consecuencia de la pérdida del agua de hidratación de los diferentes cationes inorgánicos.

Tabla III.9 Valor del espaciado basal (d_{001}) de los agregados orientados de la CTI sin modificar y modificada con CH tanto secados al aire como calentados a 200 °C.

Muestra	d_{001} (Å)	200°C
	T_{amb}	
CTI	14.6	9.9
CTI-CH4	^a	9.9
CTI-CH6	^a	9.9

^a Difracción basal poco definida.

c) Espectroscopia de infrarrojos

En la Fig.III.20. se recogen los espectros de FT-IR del CH, CTI sin modificar y modificadas por los métodos CH4 y CH6. En el espectro FTIR de CH puro se observa una banda ancha comprendida entre 3000 cm^{-1} -3500 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos O-H y N-H que aparecen solapadas. La banda situada en torno a 2945 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los grupos alifáticos C-H. Las bandas a 1650 cm^{-1} y a 1320 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión de C=O de amida I y a la de deformación del grupo N-H, respectivamente (WanJun et al., 2005, Celis et al. 2012). Las bandas que aparecen en el rango de 1150 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de tensión de los grupos Si-O (Duarte et al., 2002).

La CTI sin tratar presentó bandas características de las arcillas: a 3625 cm^{-1} aparece la banda que se asigna a las vibraciones de tensión de los grupos O-H estructurales de las láminas de arcilla (Suárez et al., 2006), a 3400 cm^{-1} la banda atribuible a la vibración de tensión O-H del agua de hidratación y a 1741 cm^{-1} la de flexión de OH (δ_{OH}) (Gámiz et al., 2012), y las vibraciones de los grupos Si-O estructurales de la arcilla cerca de 1000 cm^{-1} .

Tras la modificación de la CTI con CH, además de las bandas características de las arcillas, apareció la banda de vibración de tensión C-H asignada en el CH puro, pero desplazada a 2903 cm^{-1} y a 2916 cm^{-1} para la CTI-CH6 y CTI-CH4, respectivamente. Este desplazamiento indicó por tanto la interacción directa de estos grupos con las láminas de arcilla. Asimismo, se observó un desplazamiento de la banda que originalmente apareció en el biopolímero a 1590 cm^{-1} hacia valores más bajos de número de onda (1541 cm^{-1}). Este desplazamiento es indicativo de la interacción entre las cargas negativas de las láminas de arcilla y los grupos protonados del CH (Darder et al., 2003; Monvisade & Siriphannon, 2009).

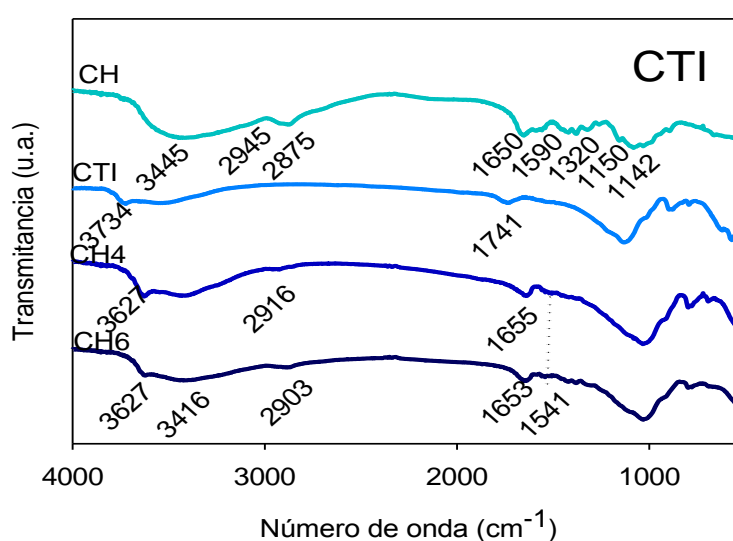


Fig.III.20. Espectro de infrarrojos del quitosano (CH) y la CTI sin tratar y tratadas con el biopolímero (CH4 y CH6).

d) Potencial zeta

Los valores de potencial Zeta para la CTI sin modificar y modificada con CH mediante los dos métodos, se recopilan en la Tabla III.10. El valor de potencial Zeta para la CTI fue de -32.2 mV (Tabla III.10). Para ambas arcillas modificadas con quitosano (CTI-CH), el valor de potencial zeta disminuyó hasta -24.6 mV y -

20.3 mV, mediante los métodos CH4 y CH6, respectivamente (Tabla III.10.). Estos valores nos indicarían que el quitosano está compensando parcialmente la carga negativa externa de la CTI, lo que estaría de acuerdo con lo sugerido por Wang et al., (2005), que indicó que un grupo amino y dos grupos hidroxilos de CH pueden formar puentes hidrógeno con los grupos hidroxilos de los silicatos.

Tabla III.10. Valores de potencial Zeta de la CTI sin tratar y tratados con quitosano mediante los métodos de preparación CH4 y CH6.

ARCILLA	Sin Quitosano	Método CH4	Método CH6
CTI	-32.2	-24.6	-20.3

III.4.2.3. Evaluación de las arcillas modificadas con quitosano como adsorbentes de plaguicidas y cobre

A continuación, en esta sección se describe el comportamiento de las CTI-CH para la adsorción de plaguicidas y Cu^{2+} . Las arcillas modificadas con quitosano (CTI-CH4 y CTI-CH6) redujeron la capacidad de adsorción de terbutilazina frente a la arcilla CTI sin modificar (Fig.III.21.a)). Esto puede ser debido a que la incorporación del biopolímero provoca un bloqueo en la superficie expuesta donde tiene lugar la adsorción. Igualmente, las repulsiones electrostáticas entre el plaguicida y el quitosano como consecuencia de la protonación de los grupos aminos del mismo pueden ser responsable de esta baja adsorción. Para el caso del tebuconazol (Fig.III.21.b)), no se observaron diferencias significativas en la adsorción a las arcillas modificadas con quitosano

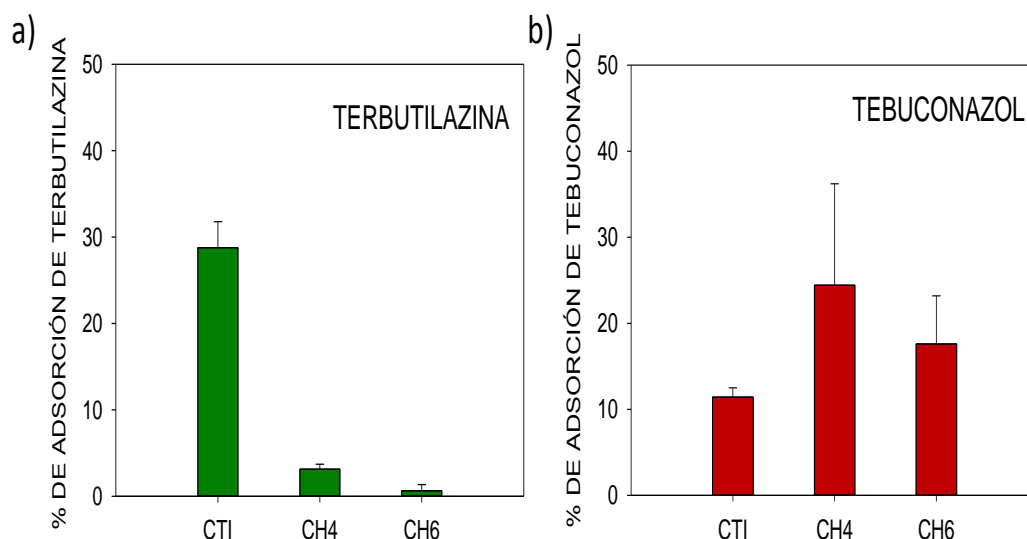


Fig. III.21. Porcentajes de adsorción de terbutilazina a) y tebuconazol b) en las arcillas sin modificar y modificadas con quitosano (CH4 y CH6).

En el caso del MCPA, la modificación de la CTI con quitosano aumentó el porcentaje de adsorción de este herbicida con respecto a esta arcilla sin modificar. (Fig.III.22.). Esto puede explicarse por la dificultad del biopolímero para introducirse en la interlámina y compensar todas las cargas negativas de la CTI. Esta dificultad hace que probablemente existan cargas positivas en el CH que queden sin interactuar directamente con la superficie de la arcilla que pueden actuar como sitios de adsorción para MCPA, como se observó previamente para el herbicida de carácter ácido clopiralida (Celis et al., 2012).

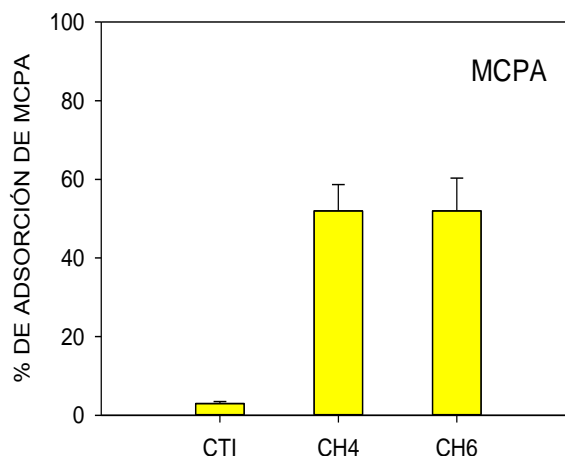


Fig III.22. Porcentajes de adsorción de MCPA en arcillas sin modificar y modificadas con quitosano (CH4 y CH6) a una concentración inicial de 3mg/l de MCPA.

Por otro lado, en la Fig.III.23. se representan los porcentajes de adsorción de Cu^{2+} a concentraciones iniciales de 0.25 mM y 0.05 mM en la CTI sin modificar y modificada con quitosano (CH4 y CH6). La CTI-CH6 presentó porcentajes de adsorción de Cu^{2+} mayores que para la CTI-CH4 (Fig.III.23.a). Esto se puede atribuir al mayor contenido en quitosano que presentó CTI-CH6 respecto a CTI-CH4 (Tabla III.8). Muchos autores han destacado el papel fundamental que desempeñan los grupos aminos en la adsorción de metales en el quitosano (Guibal, 2004; Chethan & Vishalakshi, 2013; Hu et al., 2017). Para disoluciones con pH situado entre 3-5, el grupo funcional $-\text{NH}_2$ forma enlaces con el Cu^{2+} , mientras que a disoluciones con valores de $\text{pH}=5$, estos grupos funcionales se protonan NH_3^+ son intercambiados por el Cu^{2+} (Hu et al., 2017). De acuerdo con esta explicación y teniendo en cuenta que el pH que mostró la disolución ($\text{pH}=5$) podríamos deducir que el principal mecanismo de adsorción de Cu^{+2} en las arcillas modificadas con quitosano es mediante el intercambio entre H^+ y el metal (Hu et al., 2017).

Para las dos concentraciones iniciales de Cu^{2+} , la adsorción sólo mejoró para la CTI-CH6, alcanzando hasta más de un 80%, para la menor concentración de Cu^{2+} , y un 66% cuando la concentración inicial fue mayor (Fig. III.23.a)). Esto indicaría una saturación de los sitios de adsorción de la CTI-CH6 a concentraciones altas del metal. Este fenómeno no se observó para la muestra CTI-CH4.

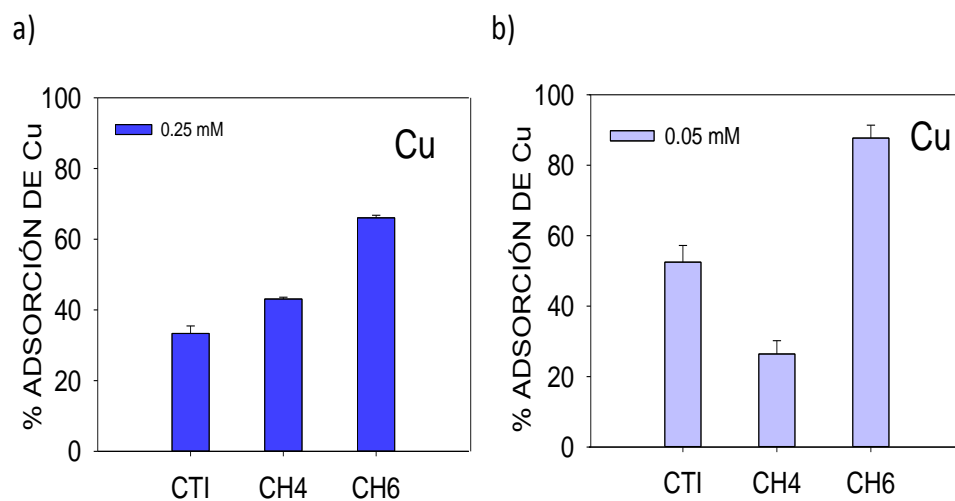


Fig.III.23. Porcentajes de adsorción del Cu^{2+} en las arcillas sin modificar y modificadas con quitosano (CH4/CH6) a una concentración inicial de 0.25 mM a) y 0.05 mM b) en una relación sólido disolución 20 mg: 8 ml.

III.5. CONCLUSIONES

Las arcillas de tipo esmectítico modificadas mediante la interacción con materia orgánica soluble (MOS) tienen una afinidad variable por compuestos orgánicos de interés agroquímico que depende fundamentalmente de la naturaleza del mismo. La adsorción depende fundamentalmente de la hidrofobicidad del compuesto así como de su carácter ionizable. Compuestos con una elevada hidrofobicidad como el dibenzofurano se adsorben más en las arcillas modificadas con MOS, mientras que los compuestos protonables (terbutilazina y tebuconazol) se adsorbieron mejor en las arcillas modificadas con Fe. En el caso del plaguicida ácido, MCPA no se observó ninguna mejora en la adsorción tras la modificación de las arcillas.

La modificación de las arcillas con MOS, redujo la adsorción de Cu^{2+} respecto a las arcillas de partida como consecuencia del bloqueo de los sitios de adsorción. La adsorción de Cu^{2+} en SWFe en presencia de concentraciones variables de MOS procedente del Fertiomont Líquido® mostró adsorción cooperativa para el intervalo de concentración de MOS más pequeño mientras que el fenómeno de competencia puso de manifiesto a concentraciones altas de MOS.

La caracterización de las arcillas modificadas con quitosano (CTI-CH) permitió comprobar como el biopolímero se dispone principalmente en la superficie de la arcilla en lugar de ser intercalado. La cantidad de biopolímero de las arcillas modificadas con quitosano CTI-CH depende del método utilizado, de manera que el que incorporó mayor cantidad de CH fue aquel que se preparó mediante la disolución de HCl.

Las arcillas modificadas con quitosano (CTI-CH) fueron buenos adsorbentes para el MCPA ya que por su carácter aniónico, el herbicida se adsorbe por fuerzas electrostáticas a través de los grupos $-\text{NH}_2$ del CH cargados positivamente. Estas arcillas modificadas no fueron tan efectivas en la adsorción

de plaguicidas de carácter básico (terbutilazina y tebuconazol) como consecuencia de las repulsiones electrostáticas entre los plaguicidas y los grupos $-\text{NH}_3^+$. La CTI-CH6 fue la que mayor contenido del biopolímero presentó y por tanto fue la más efectiva como adsorbente de Cu^{2+} , donde el principal mecanismo de adsorción es por intercambio entre el proton del grupo protonado (NH_3^+) y el de Cu^{2+} .

III.6. BIBLIOGRAFÍA

Adelino M.A. 2014. Estudio de diversos sistemas organo-arcillosos como adsorbentes de plaguicidas para reducir su impacto ambiental. Tesis Doctoral.Universidad de Sevilla.

Albarrán, A., R. Celis, M.C. Hermosín, A. López-Piñero, J.J. Ortega-calvo, J. Cornejo. 2003. Effects of solid olive-mill waste addition on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manage.*19, 150-156.

Albarrán, A., R. Celis, M.C. Hermosín, A. López-Piñero, J. Cornejo. 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere.* 54, 717-724.

Alburquerque, J. A., J. Gónzalez, D. García, J. Cegarra. 2004. Agrochemical characterization of alperujo, a solid by- product of extracting olive oil by the two phases centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresour. Technol.* 91, 195-200.

Alburquerque, J.A., J. Gónzalez, D. García, J. Cegarra. 2006. Measuring detoxification and maturity in compost made from “alperujo”, a solid by- product of extracting olive oil by the two phases centrifugation system. *Chemosphere.* 64, 470-477.

An J. H. & Dultz S. 2007a. Polycation adsorption on montmorillonite: pH and T as a decisive factor for the kinetics and mode of chitosan adsorption. *Clay minerals* .42, 329-339.

Andrades, M.S., M.S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín, M. Sánchez-Camazano. 2004. Effect of the addition of wine distillery waste to vineyard soil on the adsorption on mobility of fungicides. *J. Agric. Food Chem.* 52, 3022-3029.

Anthonsen, M.W. & Smidsrød, O. 1995. Hydrogen ion titration of chitosans with varying degrees of N-acetylation by monitoring induced $^1\text{H-NMR}$ chemical shifts. *Carbohydrate Polymers.* 26 (4), 303–305.

Baddi G.A., J.A. Alburqueque, J. Gónzalvez, J.Cegarra, M. Hanafi. 2004. Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mil wastes. *Int. Biodeter. Biodegr.* 54, 39-44.

Baia, J., R. Xiao, B. Cui, K. Yang, Q. Wang, X. Liu, H. Gao, L. Huang. 2011. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China. *Environ. Pollut.* 159 (3), 839, 817-824.

Barbier, F., Duc, G.; Petit-Ramel, M.J. Coll. 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloid surface a.* 166,153-159

Bate, B., & Burns, S.E. 2010. Effect of total organic carbon content and on the structure electrokinetic behaviour of organoclay suspension. *J. Colloid Interface Sci.* 343, 58-64.

Belmonte Vega, A., A. Garrido Frenich, J. L. Martínez-Vidal. 2005. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica. Acta.* 538, 117–12.

Belaid, C., M. Kallel, M. Khadhraou, G. Lavelle, B. Elleuch, J.F. Fauvarque. 2006. Electrochemical treatment of olive wastewaters: Removal of phenolic compounds and decolourization. *J. Appl. Electrochem.* 36, 10, 1175-1182

Berenzen, N., A. Lentzen-Godding, M. Probst, H. Schulz, R. Schulz, M. A. Liess. 2005. A comparison of predicted and measured levels of runoff-related pesticide concentrations in small lowland streams on a landscape level. *Chemosphere.* 58 (5), 683-691.

Blatta, 2002b. Fertiormont líquido Hortofrutícola. Página Web: www.blatta.com/fertiormont/productos/líquidos.htm de 17/05/02”.

Bottoni, P., P. Grenni, L. Lucentini, A. Barra Caracciol. 2013. Terbutylazine and other triazines in Italian water resources. *Microchem. J.* 107, 136-142.

Boyd S. A., Jhonston C.T., Laird D. A., Teppen B. J., Li H. 2011 Comprehensive study of organic contaminant adsorption by clays: methodologies, mechanisms and environmental implications. *Biophysico-Chemical Processes of Anthropogenic Organic Compounds in Environmental Systems*. eds. B. Xing, N. Senesi, y P. Ming.

Bradl, B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1-18

Cabrera, F. 1995. El alpechín: un problema mediterráneo. *Geoforma ediciones. La calidad de las aguas continentales españolas. Estado actual e investigación: Spanish inland water quality. Current state and research.* 141-154.

Cabrera, A., L. Cox, K. A. Spokas, R. Celis, M. C. Hermosín, J. Cornejo, W. C. Koskinen. 2011. Comparative Sorption and Leaching Study of the Herbicides Fluometuron and 4-Chloro-2-methylphenoxyacetic Acid (MCPA) in a Soil Amended with Biochars and Other Sorbents.

Cabrera, A.; C. Trigo, L. Cox, R. Celis, M.C. Hermosin, J. Cornejo, W.C. Koskinen. 2012. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. *Eur. J. Soil Sci.* 63, 694-700.

Carmo, A.M., L.S. Hundal & M.L. Thomson. 2000. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4663-4369

Carrizosa, M.J., W.C. Koskinen, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2001. Dicamba adsorption-desorption on órgano-clays. *Appl. Clay. Sci.* 18, 223-231.

Carrizosa, M.J., M.C. Hermosín, W.C. Koskinen, J. Cornejo. 2003. Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67, 511-517.

Celis, R., M.C. Hermosín, J. Cornejo, W.C. Koskinen. 1997b. Sorption – desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61,436-443.

Celis, R., E. Barriuso, S. Houot. 1998b Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: Dissolved organic matter effects. *J. Environ. Qual.* 27, 1348-1356.

Celis, R., W.C. Koskinen, A.M. Cecchi, G.A. Bresnahan, M.J. Carrizosa, A. Ulibarri, I. Pavlovic, M.C. Hermosín. 1999. Sorption of the ionizable pesticide

imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *J. Environ. Sci. Health B.* 34, 6, 929-941.

Celis R., M.A. Adelino, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2012. Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *J. Hazard. Mater.* 209-210, 67-76.

Chang, M.Y. & Juang, R.S. 2004. Adsorption of tannic acid, humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and active clay. *J. Colloid. Interf. Sci.* 278, 18-25.

Chao, Y.F; P.C. Chen, S.L. Wang. 2008. Adsorption of 2, 4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layer charge density. *App. Clay Sci.* 40, (1-4), 193-200.

Chen, C.Y., C.C. Chen, Y.C. Chung. 2007. Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead. *Bioresour. Technol.* 98, 2578-2583.

Chethan, P.D., & Vishalakshi, B. 2013. Synthesis of ethylenediamine modified chitosan and evaluation from removal of divalent metal ions. *Carbohydr. Polym.* 97, 530-536.

Chipera, S.J. & Bish, D.L. 2001. Baselin studies of the clay minerals society source clays: Powder X-Ray diffraction analyses. *Clay Clay Miner.* 49 (5), 398-409.

Cox, L., R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo, A. Zsolnay, K. Zeller. 2000b. Effect of organic amendments of herbicide sorption as related to the nature of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4600-4605.

Cox, L., M.C. Fernandes, A. Zsolnay, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2004. Changed in dissolved organic carbon of soil amendments with aging: effect on pesticide adsorption behavior. *J. Agr. Food Chem.* 18, 5635-5642.

Cruz-Guzman, M. 2004. Estudio de coloides naturales y modificados como adsorbentes para la reducción de la contaminación de suelos y aguas. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Cruz-Guzmán, M., R. Celis, M.C. Hermosín, W.C. Koskinen, J. Cornejo. 2005. Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites. *J. Agric. Food Chem.* 53, 7502-7511.

Darder, M., M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky. 2003. Biopolymer-clay nanocomposite based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater.* 15, 3774-3780.

Darder, M., M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky. 2005. Chitosan-clay nanocomposite: application as electrochemical sensor. *App. Clay Sci.* 28, 199-208.

Domard, A. 1987. pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cu^{2+} polymer interactions. *Int. J. Biol. Macromol.* 9, 98-104.

Duarte, M. L., M.C. Ferreira, M.R. Marvao, J. Rocha. 2002. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *Int.J. Biol.Macrod.* 31, 1-8.

Espigares, M., C. Coca, M. Fernández-Crehuet, M., O. Moreno, A. Bueno, R. Gálvez. 1997. Pesticide concentrations in the waters from a section of the Guadalquivir River Basin, Spain. *Environ. Toxicol. Water Qual.* 12, 249-256.

FAO

http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Old_specs/TEBUCONA.pdf

Feller, C., E. Schouller, F. Thomas, J. Rouiller, A.J. Herbillon. 1992. N₂-BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil Science Journal*. 153, 293–299.

Futalan, C.M., C.C., Kan, M.L. Dalida, K.J. Hsien. 2011. Comparative and competitive adsorption of copper, lead and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohyd. Polym.* 83, 528-536.

Gámiz, B., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2012. Preparation and characterization of spermine-exchanged montmorillonite and interaction with the herbicide fluorometuron. *App. Clay. Sci.* 58, 8-15.

Gámiz, B., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2015. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: Characterization and application as a pesticide adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* 332, 606-613.

Gao, J. P., J. Maguhun, P. Spitzauer, A. Kettrup. 1997. Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufelswierther pond. *Water Res.* 31, 2811-2819.

Gautier, M., F. Muller, L. Le Forestier, J.M. Beny, R. Guegan. 2010. NH₄-smectite: characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour. *Appl. Clay Sci.* 49, 247-254.

Giovanella, M., J.S. Crespo, M. Antunes, D. S. Adamatti, A. N. Fernandes, A. Barison, C. W. P. Da Silva, R. Guégan, M. Montelica-Heino, M. M. D. Sierra. 2010. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. *J. Mol. Struct.* 981, 111-119.

González, I., E. Galán, A. Mirás, P. Aparicio. 1998. New uses for brickmaking clay materials from the Bailén area (southern Spain). *Clay Miner.* 33 (3), 453-465.

Guibal, E. 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Sep. Purif. Technol.* 38, 43-74.

Günister, E., D. Pestreli, C. H. Ünlü, O. Atici, N. Güngör. 2007. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposites systems. *Carbohydr. Polym.* 67, 358-635.

Haberhauer, G., L. Pfeiffer, M.H. Gerzabek. 2000. Influence of molecular structure on sorption of phenoxyalkanoic herbicides on soil and its particle size fractions. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3722-3727.

Haberhauer, G., L. Pfeiffer, M.H. Gerzabek, H. Kirchmann, A.J.A. Aquino, D. Tunega. H. Lischka. 2001. Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment. *Eur. J. Soil Sci.* 52, 279-286.

Hamaker, J.W.& Thompson, J.M. 1972. Adsorption in: Organic Chemicals in the Soil Environmental, Volumen 1 (eds. C.A.I. Goring & J.W. Hamaker), pp. 49-143. Marcel Dekker, New York..

Hanafi, F., O. Assobhei, M. Mountadar. 2010. Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 174, 807-812.

Hasan, M., A.L. Ahmad, B.H. Hameed. 2008. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chem. Eng. J.* 136, 164-172.

Hermosín, M.C., J. Cornejo. 1992. Removing 2, 4-D from water by organo-clays. *Chem.* 24, 1493-1503.

Hermosín M.C., M.J. Calderon, M. Real, J. Cornejo. 2013. Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). *Agr.Ecosyst.Environ.* 164, 229-243.

Hiller, E., M. Barta, J. Milicka, S. Cernansky. 2009 . Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air soil Pollut.* 197, 395-402.

Hu, C., G. Li, Y. Wang, F. Li, G. Guo, H. Hu. 2017 The effect of pH on the binding of Cu^{2+} and chitosan-montmorillonite composite. *Int. J. Biol. Macromol.* 103, 751-757.

Iglesias, A., R. López, D. Gondar, J. Antelo, S. Fiol, F. Arce. 2009. Effect of pH and ionic strength on the binding of paraquat and MCPA by soil fulvic and humic acids. *Chemosphere.* 76, 107-113.

Jaffrain, J., F. Gerard, M. Meyer, J. Ranger. 2007. Assessing the quality of dissolved organic matter in forest soils using ultraviolet absorption spectrophotometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71(6), 1851-1858.

Johansen, S.S., A.B. Hansen, H. Mosbaek, E. Arvin. 1997. Identification of heteroaromatic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark. *Groundwater Monitoring and Remediation*. 17, 2, 106-115.

Johnston, C.T. 2010. Probing the nanoscale architecture of clay minerals. *Clay Miner.* 45, 245-279.

Kaiser, K., Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* 31, 711-725.

Kamrin, M.A. 1997. Introduction and profile description. In: pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate, p.9 (Kamrin, M.A., ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Kalbitz, K., J. Schmerwitz, D. Schwesig, E. Matzner. 2003. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*. 113, 273-291.

Kim, I.S.; L.A. Beaudette; J. H. Shim, J. T. Trevors, Y.T. Suh. 2002. Environmental fate of the triazole fungicide propiconazole in a rice-paddy-soil lysimeter. *Plant. soil.* 239 (2), 321-331.

Kittinaovarat, S., P. Kansomwan, N. Jiratumnukul. 2010. Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120. *Appl. Clay Sci.* 48, 87-91.

Komárek, M., E. Cadková, V. Chrastný, F. Bordas, J.C. Bollinger. 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environ. Int.* 36, 138-151.

Koskinen, W.C., S.S. Harper. 1990. The retention process: mechanism. En: Pesticides in Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling (H.H. Cheng, Ed), SSSA, Madison, WI. pp. 51-77.

Kotta, E., N. Kalogerakis, D. Mantzavinos. 2007. The effects of solid s on the electrochemical treatment of olive oil mill effluents. *J. Chem. Technol. Biot.* 82, 5, 504-511.

Lagaly, G. 1981. Characterization of clays by organic compounds. *Clay.Miner.* 16, 1-21.

Laird, D.A. 1996. Interactions between atrazine and smetites surfaces. Pp. 86-100 in: Herbicide Metabolites in Surface Water and Ground Water. (M. T. Meyer E.M. Thurman, editors). ACS Symposium Series, American Chemical Society, Whashington D.C.

Lee, D.Y., & W.J. Farmer. 1989. Dissolved organic-matter interaction with napropamide and 4 other nonionic pesticides. *J. Environ. Qual.* 18 (4), 468-474.

Li, J., Y. Li, J. Lu. 2009. Adsorption of herbicides 2, 4-D and acetochlor on inorganic-organic bentonites. *App. Clay. Sci.* 46, 314-318.

Liñan, C. 2009. Vademécum de Productos Fitosanitarios y Nutricionales. C. Liñan (ed.) Madrid.

Liu, Y., Y. Zheng, A. Wang. 2010. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/ vermiculite hydrogel composites. *J. Environ. Sci.* 22, 486-493

Loganathan, N., A.O. Yazaydin, G.M. Bowers, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick. 2016. Cation and water structure, dynamics study of Ca-hectorite. *J. Phys. Chem.* 120, 12429-12439.

Malandrino, M., O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto & E. Mentasi. 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. *J. Colloid. Interf. Sci.* 299, 537-546.

Mikutta, R., C. Mikutta, K. Kalbitz, T. Scheel, K. Kaiser, R. Jahn. 2007. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71, 2569-2590.

Monteiro O. A. C., Monteiro Jr., C. Airoidi. 2005. The influence of chitosans with defined degrees of acetylation on the thermodynamic data for copper coordination. *J. Colloid. Interface Sci.* 282, 32-37.

Monvisade, P. & Siriphannon, P. 2009. Chitosan intercalated montmorillonite: preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Appl. Clay Sci.* 42, 427-431

Morillo, J. A., B. Antizar-Ladislao, M. Moteoliva-Sánchez, A. Ramos-Cormenzana, N.J. Russell. 2009. Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 82, 25-39.

Nelson, N.H. & S.D. Faust, S.D. 1969. Acidic dissociation constants of selected aquatic herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 3 (11), 1186-1188.

Pignatello, J.J. & B. Xing. 1996. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1-11.

Pillai, C.K.S., W. Paul; C.P. Sharma. 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Prog. Polym.* 34 (7), 641-678.

PPDB .2017: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/610.htm>

Ravi Kumar, M.N.V. 2000. A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 46, 1-27.

Real, M. 2010. Adsorción, persistencia y movilidad de compuestos orgánicos polares contaminantes de suelos. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Reddy, U.V., G.M. Bowers, N. Loganathan, M. Bowden, A.O. Yazaydin, R.J. Kirkpatrick. 2016. Water structure and dynamics in Smectites: X-ray diffraction and ²H NMR Spectroscopy of Mg-, Ca-, Sr-, Na-, Cs- and Pb-Hectorite. *J. Phys. Chem.* 120, 8863-8876.

Refaey, Y., B., Jansen, A., El-Shater, A., El-Haddad, K., Kalbitz. 2014. The role of dissolved organic matter in adsorbing heavy metals in clay-rich soils. *Vadose Zone J.* 13.

Rengasamy, P., & Oades, J.M. 1977. Interaction of monomeric and polymeric species of metal ions with clay surfaces. I. Adsorption of iron (III) species. *Aust. J. Soil Res.* 15, 221-233.

Rodríguez-Cruz, M.S., E. Herrero-Hernández, J.M. Ordax, J.M. Marín-Benito, K. Draoui, M.J. Sánchez-Martín. 2012. Adsorption of pesticides by sewage sludge, grape marc, spent mushroom substrate and by amended soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 92, 933-948.

Rusmin, R., B. Sarkar, Y. Liu, S. McClure, R. Naidu. 2015. Structural evolution of chitosan-palygorskite composites and removal of aqueous lead by composites beads. *Apply surf. Sci.* 353, 363-375.

Sánchez-Martín, M.J., M.S. Andradres, M. Sánchez-Camazo. 2000 .Soil properties influencing the adsorption and mobility of penconazole in vineyard soils. *Soil Sci.* 165 (12), 951-960.

Schramel, O., B. Michalke, A. Kettrup. 2000 .Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Sci. Tot. Environ.* 263, 11-22.

Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total. Environment.* 123-124, 347-377.

Seta A. K.; & Karathanasis, A.D. 1997. Atrazine adsorption by soil colloids and contransport through the subsurface environments. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 61, 612-617.

Singh, N. 2005. Mobility of four triazole herbicides in two Indian soils. *Pest. Manag. Sci.* 61, 191-196.

Sakizadeh, M., F. Faraji, M.J. Pouraghniyayi. 2016. Quality of groundwater in an area with intensive agricultural activity. *Expo Health.* 8, 93 -105.

Socias-Viciano, M.H., M. Fernández-Pérez, R. Villafranca-Sánchez, E. González-Pradas, F. Flores-Céspedes. 1999. Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1236-1241.

Spark, K.M. y Swift, R.S. 1994. Investigation of some of the parameters affecting the fluorescence spectra of humic substances. En "Humic substances in the Global Environment and Implications on human health" (eds. N. Senesi and T.M. Milano), Elsevier, Amsterdam, pp. 153-160.

SSLR, Soil Survey and Land Research Center, Cranfield University, UK

Strand, S.P., K. Tømmeraas, K.M. Vårum, K. Østgaard. 2001. Electrophoretic light scattering studies of chitosans with different degrees of N-acetylation. *Biomacromolecules*. 2 (4), 1310-1314.

Súarez, M., E. García-Romero. 2006. FTIR study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *App. Clay Sci.* 31, 154-163.

Tan, W., Y.H. Zhang, Y.S. Szeto, L.B. Liao. 2008. A novel method to prepare chitosan/ montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations. *Compos. Sci. Technol.* 68, 2917-2921.

The Clay Mineral Society. Página Web: www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html.26/06/13.

Theng, B.K.G., D.J. Greenland, J.P. Quirk. 1967. Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 7, 1-17.

Thortensen C.W., O. Lode, O.M. Eklo, A. Christiansen. 2001. Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA and propiconazole in reference soils from Norway. *J. Environ. Qual.* 30 (6), 2046-2052.

Tirtom, V.N., A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, A. Çelik. 2012. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 197, 379-386.

Tombácz, E., Szekeres, M. 2006. Surface change heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Appl. Sur. Sci.* 253, 58-64.

Tolaimate A., J. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui. 2003. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer.* 44, 7939-7952.

US Environmental Protection Agency Epi v3.10 software. Página Web: WWW.epa.gov/opptintr/exposure/docs/episuite.htm

Varma, A.J., S.V. Deshapande, J.F. Kennedy. 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydr. Polym.* 55, 77-93.

Wan Ngah, W.S., L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah. 2011. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.* 83, 1446-1456.

Wang, S.F.; L. Shen, Y.J. Tong, L. Chen, I.Y. Phang, P.Q. Lim, T.X. Li. 2005. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation, characterization. *Polym. Degrad. Stabil.* 90, 123-131.

Wang, L. & Wang, A. 2007. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *J. Hazard. Mater.* 147, 979-985

WanJun. T., W. Cunxin, C. Donghua. 2005. Kinetic studies of the pyrolysis of chitin and chitosan. *Polym. Degradation Stab.* 87, 389- 394.

Wauchope, R.D., S. Yeh, J.B.H.J. Linders, R. Klokowski, K. Tanaka. B. Rubin. 2002. Pesticid soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest. Management. Science.* 58, 419-445.

Williams, C.F., J. Letey, W.J. Farmer, S. D. Nelson, M. Ben-Hur. 2000. Facilitated transport of nanopramide by dissolved organic matter through soil columns. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 64, 590-594.

Worthing, C.R. & Hance, R. J. 1991. The pesticide Manual. 9TH Edition, BCPC; Surrey, U.K., pp. 846.

Yan, W., D. Liu, D. Tan, P. Yuan, M. Chen. 2012. FTIR spectroscopy study of the structure change of palygorskite under heating. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 97, 1052-1057.

Yang, T. C. & Zall, R. R. 1984. Absorption of metals by natural polimers generated from seafood processing wates. *Industrial Engineering and Chemical Product Research and Development.* 23, 168-172.

Zarzycky, P., P. Szabelski, W. Piasecki. 2007. Modelling of ζ -potential of the montmorillonite/electrolyte solution interface. *Appl. Surf. Sci.* 253, 5791-5796.

CAPÍTULO IV:

Adsorción de contaminantes
orgánicos en biocarbones
obtenidos a partir de distintos
residuos

IV.1. INTRODUCCIÓN

El biocarbón (BC) es un sólido rico en carbono obtenido mediante degradación térmica o pirólisis en atmósfera limitada de oxígeno. Los biocarbones pueden ser obtenidos a partir de una gran variedad de materias primas como: residuos de origen agrícola o forestal (Cabrera et al., 2007, 2011; Sánchez et al., 2009), subproductos de origen industrial o incluso de residuos sólidos urbanos (Sánchez et al., 2008; Hossain et al., 2011, Inyang et al., 2016). Por su posible origen natural así como por su proceso de obtención, los biochar son biocompatibles para su empleo como enmiendas de suelos (Gámiz et al., 2016) y como posibles biofiltros en barreras o ecosistemas naturales.

Durante las últimas décadas el interés por este material se ha ido incrementando debido a su gran versatilidad y sus potenciales aplicaciones, como son: el secuestro de carbono, la reducción de la emisión de CO₂ a la atmósfera y el control del efecto invernadero (Lehmann et al., 2006, Sohi, 2012), la mejora de la fertilidad del suelo (Laird et al., 2010) y por tanto el aumento de la productividad agrícola (International initiative Biochar) y la producción de bioenergía (Gaunt & Lehmann, 2008; Field et al., 2013), que puede ser una alternativa a la energía fósil (Bolan et al., 2013a). Además, el BC se ha visto también que puede favorecer el desarrollo de la comunidad microbiana del suelo (Wardle et al 1998, Lehmann et al., 2011; Lehmann & Joseph, 2015) (Fig.IV.1.).

Este material presenta una serie de propiedades como una alta superficie específica, una estructura porosa, una superficie rica en grupos funcionales y los componentes minerales, que hacen posible su uso como material adsorbente (Tan et., 2015). Estas propiedades dependen principalmente del tipo de materia prima (Ahmad et al., 2014) y de las condiciones de pirólisis a las que se someta dicha materia prima (Hossain, et al., 2011, Uchimiya et al., 2011a).

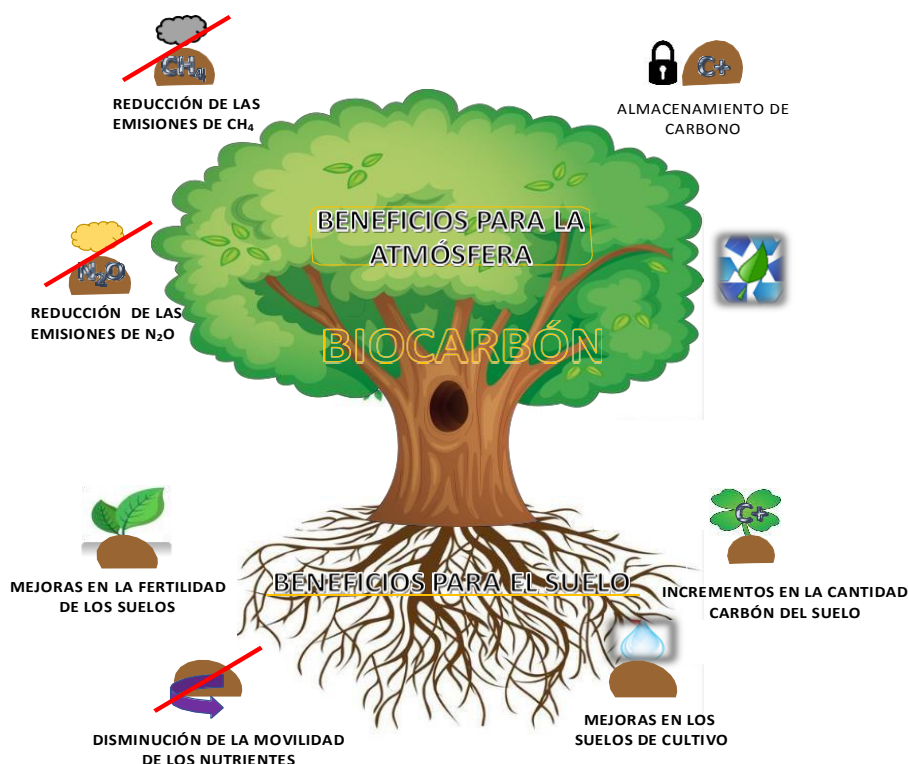


Fig.IV.1. Principales beneficios ambientales del uso del biocarbón (Adaptación: International biochar Initiative).

Se han estudiado métodos alternativos para mejorar las propiedades de adsorción que presentan los BCs como su modificación a través de tratamientos químicos, los cuales han demostrado un aumento en la capacidad para eliminación de compuestos orgánicos del agua (Chen et al., 2008; Cao et al., 2009). Tras la activación, estos materiales pueden ofrecer ciertas ventajas en cuanto a un aumento de superficie y/o porosidad o pueden enriquecerse en grupos funcionales frente a los BC sin activar. La principal función de este tratamiento es la reducción del contenido en sales, dando lugar a una mejora de las propiedades adsorbentes de estos materiales (Tang et al., 2013). Los agentes químicos más usados para su activación son muy variados pudiendo ir desde sales como $ZnCl_2$ (Karagoz et al., 2008), hidróxidos

alcalinos (Gao & Hongwei 2011; Foo et al., 2011), hasta ácidos inorgánicos (Molina-Sabio et al., 1995), o también tratamientos en los que utilizan agentes químicos oxidantes como KMnO_4 , O_3 , o H_2O_2 , la magnetización o incluso mediante el tratamiento hidrotermal (Tang et al., 2013).

De entre los diferentes tratamientos químicos, se seleccionó el HCl como método de activación para nuestros adsorbentes dado los buenos resultados que ha dado en los biochar obtenidos a partir de residuos procedentes de la industria agroalimentaria entre otros (Moreno-Castilla et al., 2001; Reffas et al., 2010). Tras una activación con HCl, la superficie de los adsorbentes tratados se hace más heterogénea, lo que conlleva un aumento de centros activos disponibles (Mahmoud et al., 2012). Adicionalmente, este tratamiento puede favorecer un incremento de sitios de adsorción con carga positiva en la superficie del adsorbente tratado y la protonación de grupos hidroxilos de la superficie de los adsorbentes (Bhatnagar & Sillanpää, 2011). Todos estos cambios en las propiedades físicas y químicas de la superficie del adsorbente se han visto que pueden dar lugar a una mejora de la capacidad de adsorción de los biochar (Li et al., 2014).

En este estudio se utilizarán residuos sólidos procedentes de la industria del aceite de oliva, orujo y alperujo, para la fabricación de biocarbones. Se trata de unos residuos muy abundantes en Andalucía y cuya vía de eliminación puede ser un problema medioambiental (Roig et al., 2006). Asimismo, se utilizarán también unos biocarbones obtenidos a partir de cáscara de coco para comparar los comportamientos de los diferentes biocarbones procedente de las diversas materias primas.

IV.2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este estudio será evaluar una serie de biocarbones obtenidos a partir 3 materias primas diferentes, dos procedentes de residuos agrícolas de una almazara y otro a partir de la cáscara de coco como adsorbentes de diversos contaminantes orgánicos (COs). Además, para casos específicos se comparará la capacidad de los biocarbones sin tratar y tratados con HCl (activados químicamente) para adsorber los plaguicidas seleccionados. Todo ello se realizará con vistas a su posible utilidad como filtros en zonas de contaminación puntual. Para completar este objetivo global, se plantearon los siguientes objetivos parciales:

1.- Caracterización de los diversos biocarbones obtenidos a partir de las tres materias primas utilizadas y a tres temperaturas de pirólisis diferentes (350°C, 500°C y 650°C) y de las materias primas a partir de las cuales han sido obtenidos.

2.- Determinación de la capacidad adsorbente de los biocarbones para los compuestos orgánicos.

3.- Evaluar el efecto de la activación química de los biocarbones mediante tratamiento con HCl en la capacidad de adsorción de los mismos.

IV.3. MATERIALES Y MÉTODOS

IV.3.1. Materiales

IV.3.1.1. Materias primas para la preparación de los biocarbones

Los biocarbones se prepararon a partir de las siguientes materias primas:

- a) Alperujo (ALP): es un subproducto obtenido de la extracción de aceite de oliva virgen mediante el sistema de dos fases, constituido por aguas de vegetación, partes sólidas de la aceituna y restos grasos. Este residuo se dejó secar al aire libre, removiendo para su aireación, hasta que una vez seco se molió y homogeneizó. Este residuo orgánico es el mismo que se utilizó en el Capítulo III.
- b) Orujo (ORU): es el residuo seco que queda tras extraer con disolvente orgánico (generalmente hexano, Usaquen, 2008) el aceite procedente del alperujo. Corresponde a la parte sólida de las aceitunas, por tanto, se trata de una mezcla de huesos, pieles y pulpas. El orujo utilizado procedía de una orujera de la localidad sevillana de Morón de la Frontera.
- c) Cáscara de coco (CC): residuo obtenido tras el procesamiento del coco para su explotación comercial.

IV.3.1.2. Contaminantes orgánicos

Para el estudio de las propiedades adsorbentes de los diversos biocarbones se han utilizado además de los compuestos orgánicos seleccionados en el capítulo III, (terbutilazina, tebuconazol, MCPA y dibenzofurano), los plaguicidas glifosato (herbicida) e imidacloprid (insecticida).

A continuación solo se detallarán las características más relevantes y las características principales del glifosato y del imidacloprid (Tabla IV.1.).

Tabla IV.1. Principales características de los nuevos compuestos orgánicos utilizados.

	GLIFOSATO	IMIDACLOPRID
Solubilidad en agua (g/l)	10.5	0.61 (20°C)
pK _a	<2.34/2.6/5.6/10.6*	--
K _{OW} Log (P)	<-3.2 (pH= 2-5; 20°C)	0.57 (21°C)
PESO MOLECULAR (g/mol)	169.1	255.6

*Sprankel et al., 1975

El glifosato (Fig.IV.2.) es un herbicida perteneciente a la familia de las glicinas y es de tipo sistémico, no selectivo y especialmente efectivo contra las malas hierbas. Aparece en forma de cristales incoloros, con peso molecular de 169.1 g/mol y presenta una solubilidad en agua de 10.5 g/l (PPDB), y muy baja solubilidad en disolventes orgánicos. Este herbicida fue introducido en 1974, y es, por tanto, uno de los herbicidas más usados a nivel mundial, además se espera un aumento de su uso en los próximos años (Duke & Powles; 2008). El glifosato se adsorbe a los coloides del suelo principalmente a las arcillas, óxidos de Fe y materia orgánica (Veiga et al., 2001; Maqueda et al., 2017). Se degrada rápidamente, por lo que su potencial riesgo de contaminación debería ser bajo (Mamy & Barriuso, 2005). Sin embargo, varios estudios han revelado cantidades de glifosato y de sus metabolitos por encima a las máximas permitidas en aguas superficiales y subterráneas (Carabías-Martínez, et al., 2003; Arias-Estévez, et al., 2008).

Existen estudios donde se han puesto de manifiesto la presencia de glifosato en aguas de países como Dinamarca (Kjær et al., 2005), Hungría (Mörtl et al., 2013) o Brasil (Tzaskos et al, 2012).

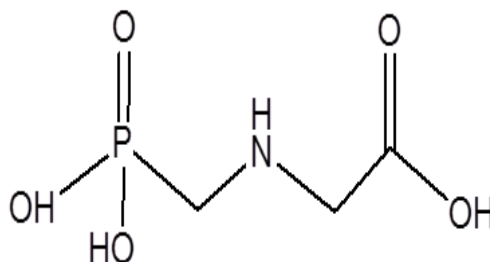


Fig.IV.2 Estructura química del glifosato.

Para los experimentos de adsorción de glifosato se utilizó el producto de elevada pureza analítica 99% que fue suministrado por Chem Service Inc. (West Chester, PA). Asimismo, se utilizó glifosato marcado con ^{14}C que fue suministrado por American Radiolabeled Chemicals Inc. (StLouis, MO), cuya actividad específica fue de 50 mCi mmol^{-1} .

Otro compuesto que se utilizó fue imidacloprid (Fig.IV.3.) un insecticida neuroactivo diseñado a partir de la nicotina (neonicotinoide) que actúa por vía sistémica. Aparece en forma de cristales incoloros, con peso molecular de 255.7 g/mol , cuya solubilidad en agua es de 0.61 g/l ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Se aplica en grandes cantidades debido a su alta efectividad contra insectos que son muy resistentes a otros productos como organofosforados o carbamatos (Kandil et al., 2015). Imidacloprid (IMI) es un producto muy persistente en el suelo y su actividad insecticida se mantiene incluso a bajas concentraciones (Mullins, 1993; Tomizawa et al., 2003).

Además, estudios de laboratorio han demostrado que el IMI es altamente adsorbido en suelo y es difícilmente lixiviable (Cox et al., 1997, 1998; El-Hamad et al., 2008). No obstante, este insecticida ha sido detectado en aguas superficiales y acuíferos (El-Hamad et al, 2008, Carbo et al., 2008, Gupta et al., 2002). El-Hamad et al., (2008) y Pons et al, (2002) señalaron que su presencia en el agua puede deberse a un manejo inadecuado en su aplicación en el medio.

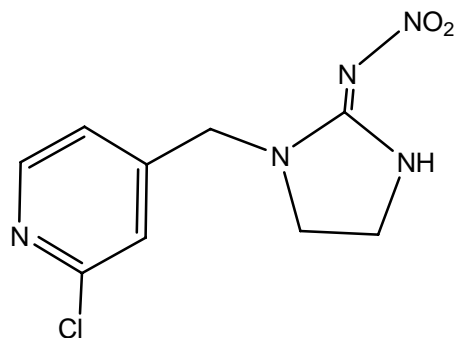


Fig.IV.3. Estructura química del imidacloprid.

Para este capítulo se utilizó imidacloprid de elevada pureza (99%) suministrado por Sigma Aldrich. Así como el producto marcado con ^3H que fue facilitado por American Radiolabeled Chemicals Inc. (StLouis, MO) y cuya actividad específica fue de 40 mCi mmol^{-1} .

IV.3.2. Métodos

IV.3.2.1. Preparación de los biocarbones

Los biocarbones (BCs) fueron preparados a partir de las materias primas: alperujo, orujo y cáscara de coco mediante el proceso de pirólisis sometidos a tres temperaturas diferentes: 350°C , 500°C y 650°C , y bajo condiciones limitadas de oxígeno, dando lugar a los diferentes biocarbones: de alperujo (BCA), de orujo (BCO) y de coco (BCC).

Estos biocarbones fueron tratados con HCl para su activación, con el objetivo de eliminar la materia orgánica superficial y las sales. En tubos de plástico, se pusieron en contacto 3.5 g de cada una de las muestras de los biocarbones y sus materias primas con 50 ml de HCl al 10%. A continuación, esta mezcla se agitó durante 2 horas para posteriormente filtrarla por filtros de tamaño de poro de 0.25

μm . Finalmente, las muestras sólidas fueron secadas en la estufa a 100°C durante 24 h (Fig.IV.4.).

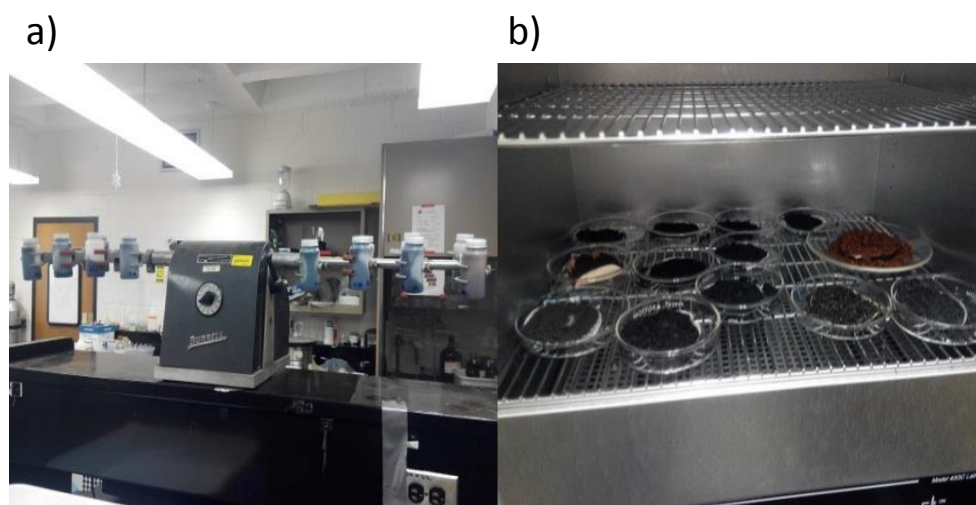


Fig.IV.4. Agitador empleado para el tratamiento de las muestras con HCl
b) imagen de las muestras tratadas con HCl secadas en la estufa.

IV.3.2.2. Caracterización de las materias primas y los biocarbones

Los biocarbones, sus materias primas y las muestras tratadas con HCl fueron caracterizadas mediante: análisis elemental, FTIR, potencial zeta y fisisorción de N_2 y vapor de H_2O . Los procedimientos se describen brevemente a continuación.

a) Análisis elemental y el porcentaje en cenizas (%): El análisis elemental de C y N se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (Optima 3000, PerkinElmer, Waltham, MA) (ICP-OES) y fue realizado en el laboratorio de análisis de suelos de la Universidad de Minnesota (St Paul, MN). Por otro lado, el contenido en cenizas se determinó por calcinación a 540°C y fue realizado por el servicio de análisis del IRNAS.

b) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR): Se utilizó un espectrofotómetro Jasco FT/IR 6300 (Jasco Europa srl). Las muestras (1 mg de muestra) se prepararon al 1 % (p/p). en pastillas que contenían KBr El barrido se realizó en el intervalo de 400 y 4000 cm^{-1} , utilizando un promedio de 32 registros. A los espectros obtenidos se les restó un blanco sobre la celda vacía para salvar las interferencias producidas por el CO_2 y vapor de agua atmosférico.

c) Fisisorción de N_2 y vapor de H_2O : La superficie específica se midió mediante N_2 y vapor de H_2O . Asimismo, se determinó la distribución del tamaño de poros de los biocarbones por vapor de H_2O . La superficie específica de los biocarbones mediante fisisorción de N_2 se realizó usando un equipo Carlo Erba Sorptomatic 1900 (Fisons Instruments, Milán). Para determinar la superficie específica y el porcentaje de microporos se empleó vapor de agua y se realizó usando el método desarrollado por Mcdermont & Arnell (1954) y Medic et al., (2012). Este método consiste en exponer el material a una humedad relativa conocida (Rockland et al., 1960) y medir la cantidad de agua absorbida por la muestra durante un tiempo determinado y en un rango de humedad monitorizado.

Estos datos se ajustaron posteriormente a una isoterma Brunauer–Emmett–Teller (BET) lo que permitió cuantificar la adsorción de una monocapa de moléculas de agua y posteriormente su superficie específica a través de la siguiente fórmula (Ec.IV.1):

$$SSA = \frac{Xm}{PM} \frac{NA}{1000} \frac{a_{agua}}{kg} \quad \text{Ec.IV.1.}$$

Donde Xm es la monocapa de agua adsorbida expresada como fracción masa ($\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{sólido}}$), N es el número de Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$), A_{agua} es el área superficial de

una única molécula de agua ($10.8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) y PM es el peso molecular del agua ($0.018 \text{ kg mol}^{-1}$).

d) Potencial Zeta: las medidas de potencial Zeta se llevaron a cabo usando suspensiones de muestra de 0.01 mg/ml en agua destilada a $\text{pH}=7$. Se usó un equipo Zetasizer Nano ZS, del CITIUS (Universidad de Sevilla).

IV.3.2.3. Estudios de adsorción

Con el objetivo de conocer la capacidad de adsorción de cada uno de los BCs preparados y sus materias primas, se llevaron a cabo una serie de estudios de adsorción. Para ello, se pusieron en contacto 100 mg de cada uno de los adsorbentes (BCs y materias primas) con 10 ml de una disolución acuosa de concentración 1 mg/l de los compuestos orgánicos seleccionados: terbutilazina, tebuconazol, MCPA o dibenzofurano. Las muestras se agitaron durante 24 h a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y posteriormente fueron centrifugadas a 5000 r.p.m. durante 20 minutos . A continuación, los sobrenadantes se filtraron empleando filtros GHP (diámetro de poro de $0.45 \mu\text{m}$), y finalmente, se analizaron la concentración en el equilibrio, $C_e \text{ (mg/l)}$, de cada uno de los compuestos orgánicos por HPLC.

Para determinar la adsorción de glifosato e imidacloprid en las materias primas y los biocarbones, se prepararon disoluciones iniciales que contenían el plaguicida estándar sin marcar y plaguicida marcado radioactivamente, en 0.01 M CaCl_2 . Las disoluciones de glifosato e imidacloprid fueron preparadas a una concentración de 1 mg/l cada una, con una actividad radioactiva de aproximadamente 385 Bq ml^{-1} y 167 Bq ml^{-1} de respectivamente.

Por duplicado, se pusieron en contacto 100 mg de cada uno de los biocarbones y de las materias primas, con 10 ml de disolución inicial de 1 mg/l preparada en 0.01 M CaCl₂, bien de glifosato marcado con ¹⁴C o de imidacloprid marcado con ³H. Estas muestras se agitaron durante 24 horas a 20 ± 2°C y se centrifugaron a 1600 r.p.m. durante 15 minutos. A continuación, se tomó una alícuota de 1 ml del sobrenadante y se añadió 5 ml de líquido de centelleo Ecolite (+) (suministrado por MP-Biomedicals, Irvine, Ca, USA), en viales especiales para su análisis con una capacidad de 7 ml. Los viales se mezclaron homogéneamente con la ayuda de un vortex, para determinar la concentración acuosa de glifosato e imidacloprid Ce (dpm/l), se analizaron mediante un contador de centelleo (Fig.IV.5.)

Al mismo tiempo, y para todos los COs, se llevó, por duplicado, un control con la disolución inicial de los COs sin adsorbente, para descartar posibles pérdidas de los mismos por procesos diferentes a la adsorción a los adsorbentes. El porcentaje de CO adsorbido, % Ads, se calculó mediante la siguiente expresión (Ec.IV.2.):

$$\% \text{ Ads} = [(C_{ini} - C_e) / C_{ini}] \times 100,$$

Ec. IV.2.

IV.3.2.4. Método analítico para la determinación de los contaminantes

La determinación de los diferentes compuestos orgánicos, se llevó a cabo mediante métodos analíticos diferentes y en función de la naturaleza de cada uno de ellos.

IV.3.2.4.1. HPLC

La determinación de terbutilazina, tebuconazol, MCPA y dibenzofurano, fue mediante la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Las principales condiciones analíticas utilizadas fueron recogidas en la Tabla III.3 del capítulo III.

IV.3.2.4.2. Contador de centelleo

Para el análisis de glifosato marcado con ^{14}C y el imidacloprid marcado con ^3H se utilizó un contador de centelleo líquido (LSC) de la marca Hitachi, modelo Accuflex LSC – 8000 (Fig.IV.5). Este equipo se encuentra en el Departamento de Suelo, agua y clima de la Universidad de Minnesota (Estados Unidos). El conteo por centelleo posee un límite de detección general para todas las moléculas, que en este se encontraba dentro del rango 18-22 desintegraciones por minuto (dpm).



Fig.IV.5. Contador de centelleo utilizado

IV.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.4.1. Caracterización de los biocarbones

Las diversas materias primas y los biocarbones (BCs) preparados a partir de ellas fueron caracterizados mediante los siguientes métodos:

IV.4.1.1. Análisis elemental

El porcentaje de carbono (C), de nitrógeno (N) y el contenido en cenizas presente en cada una de las materias primas y los BCs, sin tratar y tratados con HCl, se encuentra recogidos en la Tabla.IV.2. En general, no se observó una tendencia clara en el porcentaje de C y N respecto a la temperatura de pirólisis, variando según el tipo de materia prima y sus condiciones de pirólisis.

Para las materias primas sin tratar con HCl, las enmiendas orgánicas (ORU y ALP) presentaron valores similares de C, mientras que el CC presentó mayor porcentaje de C. Tras su tratamiento con HCl, el porcentaje de C disminuyó para el CC y aumentó para ALP y ORU. Asimismo, el contenido en cenizas decreció para las tres materias primas una vez fueron tratadas con HCl como consecuencia posiblemente de la eliminación la fracción mineral por parte del ácido.

Los porcentajes de C en los biocarbones variaron con la temperatura de pirólisis. Para BCO y BCA, el porcentaje de carbono disminuyó con el aumento de la temperatura, atribuido, posiblemente, a que a elevadas temperaturas de pirólisis se produjo una gran pérdida de compuestos volátiles (Li et al., 2017, Mandal et al., 2017).

Tabla IV.2. Porcentajes de C, N y cenizas de las materias primas y de biocarbones y sin tratar y tratados con HCl.

Muestra	SIN TRATAR CON HCl			Muestra	TRATADAS CON HCl		
	% C	% N	% Cenizas		% C	% N	% Cenizas
ALP	48.9	1.6	8.5	HCl-ALP	56.7	1.9	1.2
BCA 350	65.5	1.1	29.9	HCl-BCA 350	73.2	1.4	4.4
BCA 500	46.5	0.3	28.7	HCl-BCA 500	29.9	0.6	9.8
BCA 650	46.5	0.1	27.9	HCl-BCA 650	42.6	0.4	10.7
ORU	47.9	1.9	9.4	HCl-ORU	55.1	1.1	1.4
BCO 350	54.9	0.9	24.5	HCl-BCO 350	55.3	1.1	4.4
BCO 500	60.6	0.7	25.7	HCl-BCO 500	63.6	0.8	8.2
BCO 650	39.6	0.1	22.5	HCl-BCO 650	35.5	0.5	9.2
CC	64.5	0.7	6.7	HCl-CC	51.6	0.6	3.8
BCC 350	69.4	0.2	9.3	HCl-BCC 350	66.3	0.4	4.9
BCC 500	57.8	0.3	13.4	HCl-BCC 500	68.6	0.2	5.4
BCC 650	98.8	0.5	14.4	HCl-BCC 650	78.0	0.3	8.0

Por el contrario, para BCC se registró el resultado opuesto, es decir, el C aumentó con la temperatura de pirólisis, esto indica que la materia orgánica de estos BC es más recalcitrante y por tanto más estable. Estos resultados coinciden con los estudios de otros autores quienes demostraron que existía un incremento en el

contenido de C al aumentar la temperatura de pirólisis (Schenkel (1999), Antal & Gronli (2003), Khan et al., (2009), Keiluweit et al., (2010) o Liu et al., (2013). Este incremento en el % de C con la temperatura de pirólisis, se debe al alto contenido en lignina que poseen las muestras, y a estas altas temperaturas sufren descomposición (Gurevich-Messina et al., 2017). Por otro lado, el contenido en cenizas de BCO y BCA prácticamente no sufrió variaciones con la temperatura de pirólisis. Sin embargo, para el BCC, existió una relación positiva entre el aumento de la temperatura de pirólisis y el porcentaje en cenizas, resultados que concuerdan con los obtenidos por Ronsse et al., (2013) y Zhou et al., (2016), que atribuyeron esta tendencia al resultado de la pérdida de compuestos volátiles.

En el caso de los BCs tratados con HCl no existió una tendencia clara ni en función de la temperatura de pirólisis, ni en función de la materia prima utilizada. Sin embargo, para ciertos casos existió una disminución en el porcentaje de C (HCl-BCA 350, HCl-BCA 650, HCl-BCO 350, HCl-BCO 650 y el HCL-BCC 500), esto puede deberse a que al tratar la superficie del BC con ácido los componentes que están unidos débilmente a ésta, como puede ser la materia orgánica volátil, pudiendo llegar a disociarse y liberarse (Taha et al.,2014; Mandal et al., 2017) Por otro lado, las muestras HCl-BCA 500, HCl-BCO 500, HCL-BCC 350 y HCL-BCC 650 no experimentaron diferencias o se obtuvo un incremento en el porcentaje en C. Este hecho puede relacionarse con la cantidad de superficie específica (Tabla IV3.) que ha estado expuesta al ácido durante el tratamiento (Taha et al., 2014).

IV.4.1.2. Espectroscopia de infrarrojos (FT-IR)

Los espectros de FT-IR de las materias primas, biocarbonos sin tratar y tratados con HCl se muestran en la Fig.IV.5.

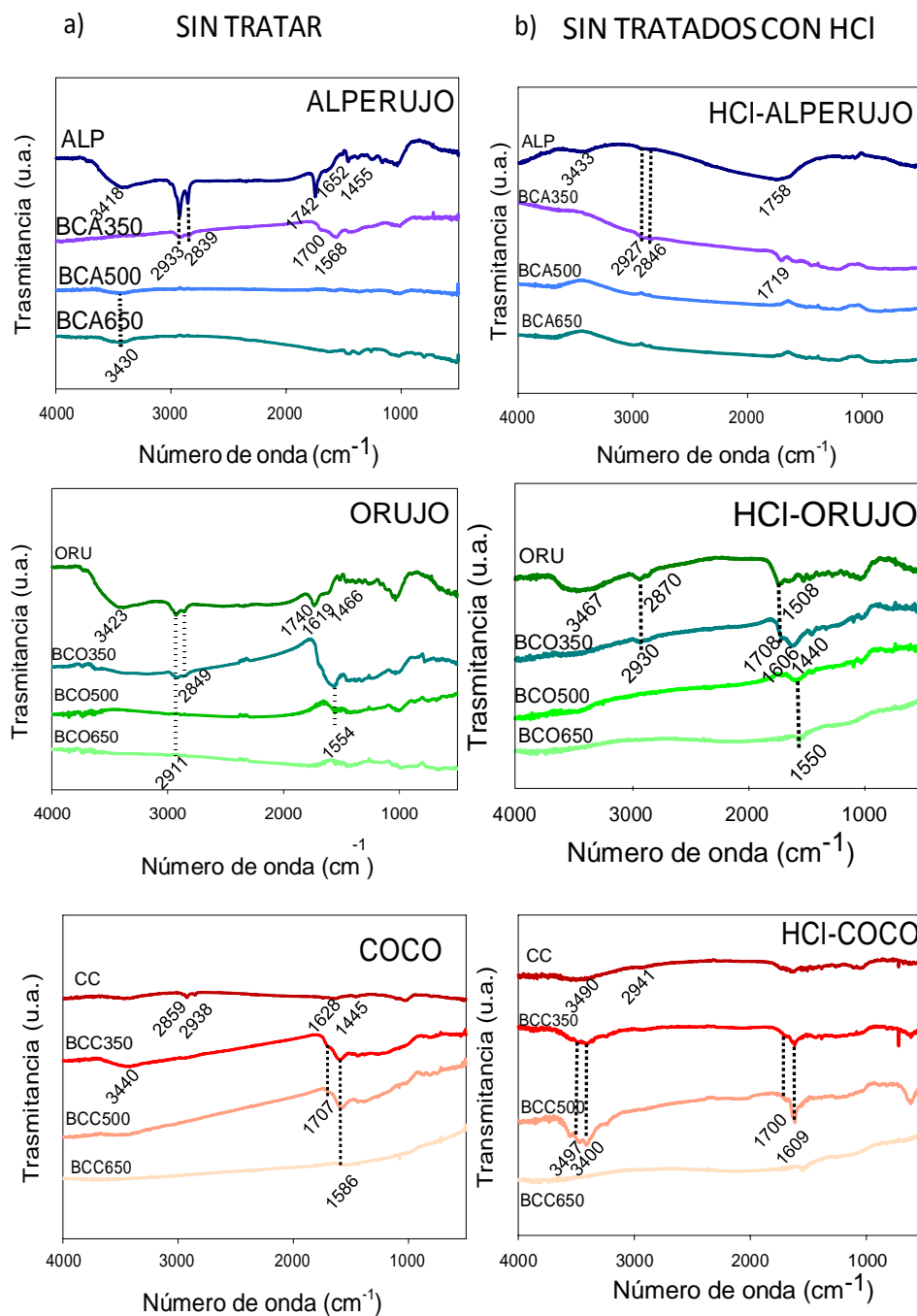


Fig.IV.6. Espectros de FTIR de alperujo, orujo y coco y de los biocarbones preparados a 350C°, 500C° y 650C° sin tratar a) y tratados con HCl b).

Las materias primas, ALP, ORU y CC (Fig.IV.6), presentaron bandas características similares entre sí. En todos los casos se observó la presencia de una banda en torno a 3400 cm^{-1} que se asignó a la vibración de tensión de los grupos O-H del agua de hidratación (Guo & Bustin., 1998), siendo más intensa para ORU y ALP que para a CC. Las bandas observadas a 2930 cm^{-1} y $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ se asignaron a los modos de tensión y de deformación de los grupos alifáticos C-H, respectivamente (Liu et al., 2013), la vibración de tensión del grupo C=C de anillo aromático de la lignina se asignó a las bandas comprendidas entre $1652\text{-}1619\text{ cm}^{-1}$, y finalmente, la presencia de una banda aproximadamente a 1040 cm^{-1} que se asoció al enlace β -glucosídico de la celulosa y de la hemicelulosa (Liu et al., 2013). Particularmente, en ALP y ORU, encontramos la aparición de una nueva banda a aproximadamente 1740 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración de tensión de los grupos carbonilos C=O tanto de grupos carboxílicos, cetonas, aldehídos o ésteres.

En cuanto a los BCs de ALP y ORU sin tratar con HCl, se observó una disminución en la intensidad de la banda asignada al -OH del agua de hidratación ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) y así como a la banda asignada a los grupos alifáticos ($\sim 2933\text{-}2839\text{ cm}^{-1}$) en comparación con sus respectivas materias primas, como consecuencia, posiblemente, de la deshidratación y la despolimerización progresiva que ocurre en las muestras durante el proceso de calentamiento. Adicionalmente, apareció una nueva banda a 1568 cm^{-1} , 1554 cm^{-1} y a 1586 cm^{-1} para BCA, BCO y BCC, respectivamente, las cuales se pueden atribuir a la vibración de tensión del grupo C=C de los anillos aromáticos (Åkerholm & Salmén, 2003; Liu & Han, 2015). Estas bandas fueron más intensas a baja temperatura de pirólisis, por lo que al aumentar dicha propiedad fueron disminuyendo su intensidad e incluso en algún caso llegó a desaparecer.

Para todos los biocarbones obtenidos a partir del ORU (BCO350, BCO500 y BCO650), desapareció la banda situada en torno a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ que aparecía en

ORU, lo cual se puede relacionar con la descomposición de la hemicelulosa durante el proceso de pirólisis. Al aumentar la temperatura de pirólisis a 650 (BCA650, BCO650), se produjo la pérdida de intensidad de las bandas, como ocurre en las que están situadas entre 1650 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , que se atribuye al aumento en el grado de condensación de los biocarbones (Keiluweit et al., 2010), al igual que ocurre con las bandas situadas en el rango de 1200 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , lo que sugiere la eliminación de los grupos acetyl éster durante el proceso de pirólisis (Schwanninger et al., 2004).

Para los biocarbones preparados a partir del coco se observó una tendencia diferente a la encontrada para los biocarbones obtenidos a partir de ORU y el ALP. Particularmente para los biocarbones de preparados a 350°C y a 500°C (BCC350 y BCC500), apareció una nueva banda respecto a la materia prima, en torno a 1707 cm^{-1} que se puede asignar a la formación de grupos carboxílicos como consecuencia de la descomposición de los hidratos de carbono que se forman en el proceso de pirólisis (Sharma et al. 2004) y además al aumento en la acidez superficial de los biocarbones. Para todos los biocarbones obtenidos en la máxima temperatura de pirólisis (BCA650, BCO650 y BCC 650) las bandas asignadas anteriormente llegaron a disminuir su intensidad, coincidiendo de esta manera con numerosos autores como Haberhauer & Gerzabe, (1999), Schwanninger et al., (2004) o Trigo et al, (2016).

Tras tratar las materias primas con HCl (HCl-ALP, HCl-ORU y HCl-CC) no se observaron cambios importantes en los espectros de FTIR en comparación con las materias primas sin tratar. Sin embargo, existió un descenso en intensidad de las bandas situadas entre $2933\text{-}2839\text{ cm}^{-1}$, a $\sim 1758\text{ cm}^{-1}$ y a $\sim 1656\text{ cm}^{-1}$ como consecuencia de una reducción del contenido de las cadenas alifáticas como consecuencia de un aumento en el grado de aromatización (Molina- Sabio et al., 1995, Sych et al., 2012) y de la reducción de grupos hidroxilos (Fig. IV.5.).

A igual que para las materias primas, los biocarbones de ALP, ORU y CC tratados con HCl mostraron una reducción en la intensidad de las bandas, llegando a desaparecer todas ellas en aquellos biocarbones preparados a una mayor temperatura (HCl-BCA650, HCl-BCO650 y HCl-BCC650). Sin embargo, para la materia prima ORU y BCO350, aparecieron dos nuevas bandas, una a 1508 cm^{-1} y otra a 1440 cm^{-1} , como consecuencia de la vibración de tensión del grupo C=C de los anillos aromáticos (Fuente et al., 2003, Puzy et al., 2005).

IV.4.1.3. Superficie específica y tamaño de poros

Los valores de superficie específica (SSA) medidos mediante N_2 y vapor de agua, junto con el porcentaje de poros presentes en cada una de las muestras con tamaño menor a 1 nm, se recopilan en la Tabla.IV.3.

Lo más destacable que se desprende de los resultados mostrados en la Tabla IV.3, son los valores tan bajos de S_{BET} obtenidos por fisisorción de N_2 , típico de algunos biocarbones (Sharma et al. 2014). Algunos autores atribuyen los bajos valores de S_{BET} a que la materia orgánica presente en las muestras impide la difusión del N_2 haciendo menos accesibles los poros de pequeño tamaño $< 0.5\text{ nm}$ (DeJonge et al., 1996, Gámiz et al., 2015).

Por otro lado, respecto a las medidas realizadas con vapor de H_2O , el ALP y ORU sin tratar con HCl exhibieron valores de SSA muy parecidos entre sí ($112.8\text{ m}^2/\text{g}$ y $111\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente). CC presentó mayor SSA que puede estar relacionado con la mayor presencia de microporos en la muestra (Tabla IV.3). Después de tratar las materias primas con HCl, se observó un aumento de S_{BET} para el ALP, indicando la formación de nuevos poros debido a la interacción entre el carbono de la muestra y el HCl durante el proceso de activación (Zhang et al., 2017). Sin embargo, para ORU y CC, la S_{BET} disminuyó o se mantuvo igual, respectivamente.

En general todos los BCs, tanto de ALP como ORU registraron un aumento en los valores de SSA al aumentar la temperatura de pirólisis, pero no así para el caso de los preparados a partir de CC (Tabla IV.3.). El aumento de SSA puede ser debido a la pérdida de sustancias volátiles que facilitaría la formación de una canalización más compleja de poros en la estructura de los BCs (Ahmad et al., 2012, Chen et al., 2012c, Kim et al., 2013 Li et al., 2013.).

Tabla.IV.3. Valores de superficie específica y porcentaje de poros con tamaño inferior a 1 nm para las materias primas y biocarbones sin tratar y tratados con HCl.

Muestra	SIN TRATAR CON HCl			Muestra	TRATADAS CON HCl		
	S _{BET}	S _{BET}	PORO		S _{BET}	S _{BET}	PORO
	(H ₂ O)	(N ₂)	<1nm		(H ₂ O)	(N ₂)	<1nm
	(m ² /g)	(m ² /g)	(%)		(m ² /g)	(m ² /g)	(%)
ALP	112.8	< 1	5	HCl-ALP	189.1	< 1	5
BCA 350	84.4	< 1	6	HCl-BCA 350	48.8	< 1	9
BCA 500	314.1	< 1	9	HCl-BCA 500	141.2	20	41
BCA 650	342.0	< 1	14	HCl-BCA 650	116.1	46.2	17
ORU	111.0	< 1	3	HCl-ORU	111	< 1	3
BCO 350	104.4	< 1	6	HCl-BCO 350	99.5	< 1	20
BCO 500	176.4	< 1	5	HCl-BCO 500	100.3	0.9	22
BCO 650	284.7	< 1	18	HCl-BCO 650	122.7	< 1	5
CC	190.3	< 1	16	HCl-CC	146.9	< 1	8
BCC 350	131.1	2.8	34	HCl-BCC 350	108.9	3.6	13
BCC 500	115.6	19.2	14	HCl-BCC 500	121.8	73.3	19
BCC 650	138.1	< 1	15	HCl-BCC 650	104.6	153.1	16

Tras el tratamiento de los biocarbones con HCl, las S_{BET} medidas por vapor de H_2O no registraron ninguna tendencia significativa, sin embargo, y en general, la S_{BET} medida por N_2 se tradujo en un aumento tras su tratamiento con el ácido (Patnukao et al., 2008, Lou et al., 2016) debido posiblemente a que el tratamiento ácido podría estar abrir los poros del material mediante la eliminación de los minerales que podrían estar bloqueando los poros (Das et al., 2004; Gurevich-Messina et al., 2017). Solo para el BCC, encontramos una clara relación entre el aumento de la temperatura de pirólisis y la superficie específica.

IV.4.1.4. Potencial Zeta

En la tabla IV.4. se muestran los valores de potencial zeta (PZ) obtenidos para las materias primas y los biocarbones tanto sin tratar como tratados con HCl.

Tabla.IV.4. Valores de potencial zeta de las materias primas y de los biocarbones y antes y después de su tratamiento con HCl.

Muestra	SIN TRATAR CON	Muestra	TRATADAS
	HCl		CON HCl
	Potencial Zeta		Potencial Zeta
ALP	-26.4	HCl-ALP	-37.0
BCA 350	-28.9	HCl-BCA 350	-15.8
BCA 500	-16.9	HCl-BCA 500	-32.9
BCA 650	-30.2	HCl-BCA 650	-0.5
ORU	-29.1	HCl-ORU	-17.9
BCO 350	-11.5	HCl-BCO 350	-10.0
BCO 500	-32.8	HCl-BCO 500	-28.5
BCO 650	-27	HCl-BCO 650	-0.3
CC	-25.3	HCl-CC	-31.0
BCC 350	-25	HCl-BCC 350	-15.0
BCC 500	-16	HCl-BCC 500	-18.5
BCC 650	-10.0	HCl-BCC 650	-13.6

Los valores negativos observados en las materias primas, sugieren que los grupos funcionales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos, fenoles, etc (-COH, -OH, -COOH) contribuyen a la carga superficial que poseen las muestras. Esto está en concordancia con las bandas obtenidas en FTIR (Fig.IV.6).

Estudios como el de Xiu et al. (2015), señalan que los BCs preparados a bajas temperaturas de pirólisis tienden a poseer superficies más negativas, como consecuencia del aumento de los grupos de oxigenados a medida que la temperatura de pirólisis aumenta, como se puede observar para el BCC (Tabla IV.4). Sin embargo, esta tendencia no la encontramos en BCA y BCO, pudiendo ser atribuido a otros factores.

Tras el tratamiento con HCl, en general, las muestras presentaron valores de PZ se menos negativos que para las muestras sin tratar con HCl, estos resultados concuerdan con los estudios obtenidos por Bhatnagar & Sillanpää (2011), donde destacaron que, tras una activación con HCl, se puede favorecer a un incremento de cargas positivas en las superficies que hayan sido tratadas con ácido como consecuencia de la protonación de los grupos hidroxilos de la superficie. Asimismo, los valores de PZ fueron más negativos al aumentar la temperatura de pirólisis aumentó, estos resultados fueron corroborados con los resultados encontrados en el análisis de FTIR (Fig.IV.6.) donde las bandas disminuyeron su intensidad e incluso desaparecieron (Yuan et al., 2011, Mandal et al., 2017).

IV.4.2. Evaluación de los biocarbones como adsorbentes de contaminantes

A continuación, se evaluaron las materias primas y los BCs como adsorbentes de cada uno compuestos orgánicos seleccionados.

IV.4.2.1. Terbutilazina

En la Fig.IV.7. se exhiben los porcentajes de terbutilazina adsorbida en las materias primas y los biocarbones preparados. Cabe destacar, la amplia variabilidad observada en la adsorción del herbicida en las diversas muestras, lo que indica la influencia tanto de las condiciones de pirólisis a los que han sido preparadas, como de las materias primas a partir de las cuáles han sido obtenidas.

Es necesario destacar los elevados porcentajes de adsorción de terbutilazina en las materias primas, llegando a alcanzar más de un 80% para cada una de las mismas. Estos resultados concuerdan con una serie de estudios que han demostrado que la materia orgánica es el principal adsorbente de terbutilazina (Savage y Wauchope, 1974; Mueller et al., 1992; Locke et al., 2007; Delgado-Moreno et al., 2007b; Cabrera et al., 2007, 2009; Dolaptsoglou et al., 2010; López-Piñeiro et al., 2011), debido su baja solubilidad en agua, y donde el coeficiente de partición k_{oc} es elevado (K_{oc} terbutilazina =162-278 l/kg), se dan principalmente interacciones hidrofóbicas (Hamaker et al., 1972). Este proceso puede estar favorecido por los valores de pH de las disoluciones tras la adsorción, que se situaron en torno a 4.7-6.5, dando lugar a un lugar a que parte de la terbutilazina esté en forma catiónica. De esta forma la adsorción podría verse favorecida mediante interacciones entre el plaguicida y las cargas negativas de la superficie y los grupos carboxílicos presentes en la superficie de las materias primas (Lin et al., 2012, Trigo et al., 2014).

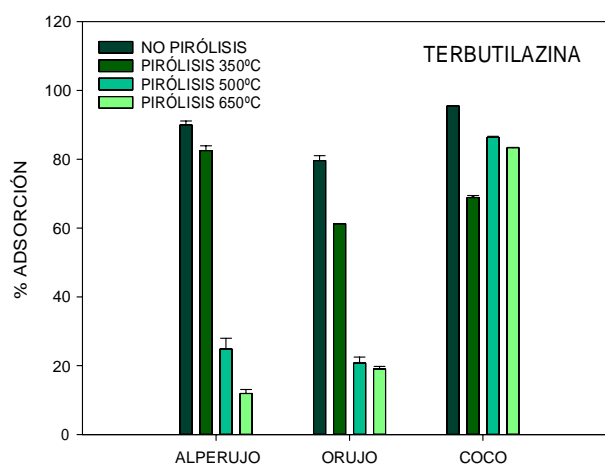


Fig.IV.7. Porcentaje de terbutilazina adsorbido en las materias primas y en los biocarbones preparados a diferentes a temperaturas de pirólisis, a una concentración inicial de 1 mg/l y a una relación sólido disolución 100 mg: 10 ml.

Concretamente para los BCs preparados a partir de los residuos del aceite de oliva, el aumento de temperatura de pirólisis (BCA650 y BCO650) provocó un descenso en el porcentaje de adsorción del herbicida, llegando a alcanzar tan sólo un 20%. Este descenso puede relacionarse con el alto contenido en cenizas que presentaron (Tabla IV.2) que pueden dar lugar a un bloqueo los sitios de adsorción. Asimismo, podría darse a cierto impedimento estérico en la adsorción de terbutilazina como consecuencia del aumento en la microporosidad (Xiao & Pignatello, 2015). La menor adsorción también coincide con el incremento en el pH final de la suspensión, llegando a alcanzar un pH 11-12.

Por otro lado, el aumento de la temperatura de pirólisis para la obtención de los biocarbones preparados a partir del coco dio lugar a un aumento en el porcentaje de adsorción de terbutilazina. Estos resultados están en concordancia con el aumento del contenido de carbono al aumentar la temperatura de pirólisis. (Tabla IV.2).

IV.4.2.2. Tebuconazol

En la Fig.IV.8. se presentan los porcentajes de adsorción de tebuconazol en las materias primas y los biocarbones preparados a diversas temperaturas. Al igual que en el caso de terbutilazina, los mayores porcentajes de adsorción del fungicida se mostraron para las materias primas las cuales llegaron a alcanzar más de un 70%.

En cuanto a los BCs, los obtenidos a partir de los residuos procedentes del aceite de oliva (BCO y BCA), los mayores porcentajes de fungicida adsorbido se alcanzaron para los obtenidos a temperatura de pirólisis menores, BCO350 y BCA350, llegando a alcanzar un 80% y un 85 %, respectivamente. A medida que la temperatura de pirólisis se fue incrementando, este porcentaje de adsorción fue disminuyendo (40%-20%). Estos resultados no coinciden con otros trabajos bibliográficos donde relacionan la mayor cantidad de adsorción con los biocarbones obtenidos a temperaturas de pirólisis más elevadas (Wang et al., 2010, Graber et al., 2012; Kearns et al., 2014; Gámiz et al 2017).

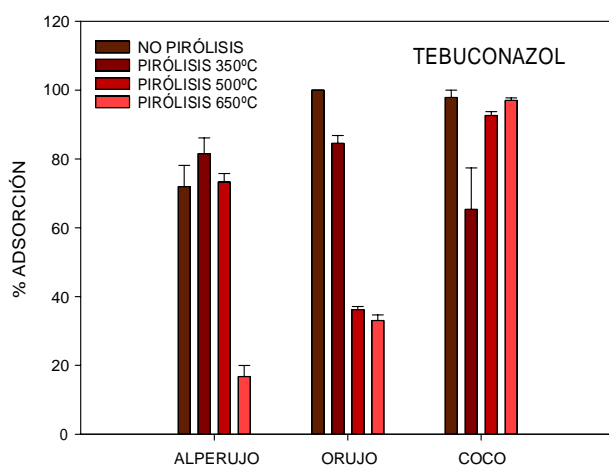


Fig.IV.8. Porcentaje de tebuconazol adsorbido en las materias primas y en los biocarbones preparados a diferentes a temperaturas de pirólisis, a una concentración inicial de 1 mg/l y a una relación sólido disolución 100 mg: 10 ml.

Por el contrario, para el biocarbón obtenido a partir del coco (BCC), el porcentaje de adsorción de fungicida aumentó con la temperatura de pirólisis. En el caso de tebuconazol se obtuvieron porcentajes de adsorción mayores a los obtenidos en terbutilazina, probablemente debido a su mayor hidrofobicidad ($K_{OC} = 769 \text{ mg/l}$) (Alvaréz-Martín et al., 2016)

IV.4.2.3. MCPA

En la Fig.IV.9. se presentan los porcentajes de adsorción de MCPA en las diversas materias primas y los biocarbones preparados a diferentes temperaturas.

Para las materias primas ALP y ORU los porcentajes de adsorción de MCPA fueron de un 20% y un 40 % respectivamente, mientras que para el CC este fue inferior (4%) (Fig. IV.9). La adsorción de MCPA en las materias primas puede atribuirse a interacciones lipofílicas con la materia orgánica de los residuos a través del anillo aromático del herbicida (Hermosín y Cornejo, 1993; Celis et al., 1999b; Cornejo et al., 2008a; Cabrera et al., 2011), de forma que las diferencias apreciadas entre ALP, ORU y CC pueden relacionarse con las distintas características de cada uno de los residuos. La baja adsorción de MCPA en CC (< 5%) probablemente es debida a que el pH de la disolución tras la adsorción fue de > 6, con lo que el herbicida se encuentra mayoritariamente en forma aniónica, dando lugar por tanto a repulsión con los grupos cargados negativamente (Cox et al., 2000, Clausen et al., 2001).

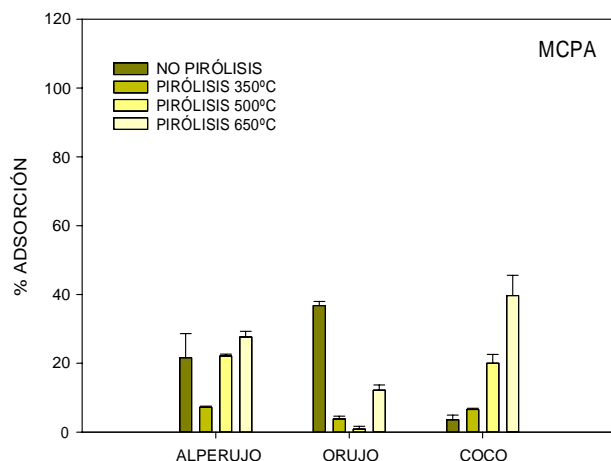


Fig.IV.9. Porcentaje de MCPA adsorbido en las materias primas y en los biocarbones preparados a diferentes a temperaturas de pirólisis, a una concentración inicial de 1 mg/l y a una relación sólido disolución 100 mg: 10 ml.

Para los biocarbones preparados a menor temperatura (BCA350, BCO350 y BCC350), la adsorción de MCPA que presentaron fue muy baja (<10%). El carácter aniónico de este herbicida dio lugar a repulsión entre la carga negativa entre las moléculas de MCPA y los grupos COO^- del biocarbón, como ya fue observado por Cabrera et al (2014) en la adsorción de bentazona en suelos tratados con biocarbones. Al aumentar la temperatura de pirólisis aumentó la adsorción, aunque solamente para BCA650, que superó ligeramente la adsorción de ALP. Previamente se ha publicado que la adsorción de compuestos orgánicos es mayor a medida que la temperatura de pirólisis incrementa (Trigo et al., 2016, Gámiz et al., 2017) Asimismo, los resultados registrados en los valores de PZ (Tabla IV.4), apoyarían esta tendencia, y las repulsiones electrostáticas irían disminuyendo al aumentar la temperatura de pirólisis, favoreciendo la adsorción de MCPA. Por el contrario, para el caso de BCO500, encontramos un descenso en el porcentaje de adsorción de MCPA, coincidiendo con el valor más negativo de PZ (-32.8), lo que pudo incrementar la

presencia de la forma molecular del herbicida, y por tanto, hace que disminuya este porcentaje de adsorción.

IV.4.2.4. Dibenzofurano

En la Fig.IV.10. se muestran los porcentajes de adsorción de dibenzofurano en las materias primas y los en biocarbones preparados a diferentes temperaturas de pirólisis. Los porcentajes de adsorción de dibenzofurano obtenidos en las materias primas, fueron de un 80 % para ALP y de un 90% para el ORU y el CC.

Para los biocarbones de alperujo y de orujo, los mayores porcentajes de dibenzofurano adsorbido se obtuvieron para aquellos que fueron preparados a una menor temperatura de pirólisis (BCA350 y BCO350). Estos resultados podrían estar relacionados con el mayor porcentaje de C que presentaron BCO350 y BCA350 (Tabla IV.2), además de por interacciones polares entre el del compuesto y la materia orgánica (Celis et al., 2006) que podrían haber contribuido a su adsorción. Por otro lado, la tendencia observada para BCO650 y sobre todo en BCA650, en la que existe una la disminución en el porcentaje adsorción del compuesto, puede deberse a cierto impedimento estérico, ya que, para ambos casos, presentaría una mayor dificultad para introducirse en los microporos (Xiao & Pignatello, 2015).

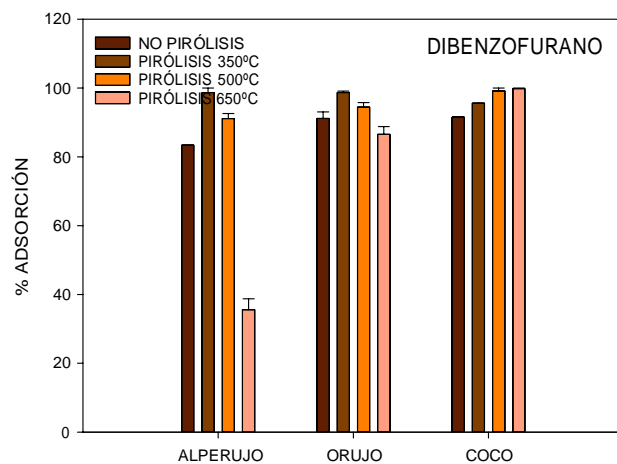


Fig.IV.10. Porcentaje de dibenzofurano adsorbido en las materias primas y en los biocarbones preparados a diferentes a temperaturas de pirólisis, a una concentración inicial de 1 mg/l y a una relación sólido disolución 100 mg: 10 ml.

En general las muestras de biocarbón de coco presentaron porcentajes de adsorción para el dibenzofurano muy elevados, ya que fueron desde 95% para el BCC350 hasta el 100% para BCC preparado a 650°C. Los elevados porcentajes de adsorción alcanzado registrado principalmente para las muestras BCC500 y BCC650 coinciden un ligero aumento de la superficie específica, (Tabla IV.3), además del aumento de aromaticidad y por tanto, del aumento de la hidrofobicidad de los biocarbones (Chen et al., 2008; Wang et al., 2016).

IV.4.3. Comparación de la adsorción de compuestos orgánicos en biocarbones sin tratar y tratados con HCl

En el presente apartado se pretende evaluar el efecto que ejerce el tratamiento de HCl en los biocarbones y en las materias primas sobre sus propiedades de adsorción. Para ello se escogieron dos plaguicidas como son el glifosato y el imidacloprid.

IV.4.3.1. Glifosato

Los porcentajes de adsorción de glifosato que presentaron las materias primas y los biocarbones preparados a diferentes temperaturas sin tratar y tratados con HCl se muestran en la Fig.IV.11. En general, para las materias primas se exhibieron porcentajes de adsorción bajos, de no más de un 10% para el alperujo y menores, para el orujo y el coco. Cuando las materias primas se trataron con HCl, la adsorción de glifosato continuó siendo baja e incluso llegó a disminuir para el alperujo, llegando a alcanzar < 5%.

En cuanto a los BCs, estos desplegaron mayor afinidad por el glifosato y se alcanzaron porcentajes de adsorciones mayores con respecto aquellos obtenidos para las materias primas. La adsorción fue más intensa (80%) para los BCs que fueron preparados a una temperatura de pirólisis de 650°C tanto para el alperujo y como para el orujo (Fig.IV.12). Sin embargo, para el caso particular del BCC, fue el preparado a 500°C, el que presentó mayor afinidad por el glifosato comparado con el resto de biocarbones preparados a otras temperaturas, llegando a alcanzar aproximadamente un 90% (Fig.IV.12). Estas variaciones en la capacidad de adsorción de los BCs para adsorber glifosato, pueden ser atribuidas a las diferentes propiedades que éstos presentan y que se modifican de acuerdo a la temperatura de pirólisis utilizada (Wang et al., 2010; Cantrell et al., 2012; Trigo et al., 2016). Por ejemplo, Sorensen (2006) o Ololade (2014), demostraron que la presencia de

carbono orgánico puede llegar a influir en la adsorción de glifosato, resultado que concuerda con el mostrado para BCC650, donde el alto porcentaje de adsorción coincidió con el mayor porcentaje de C (Tabla IV.2.).

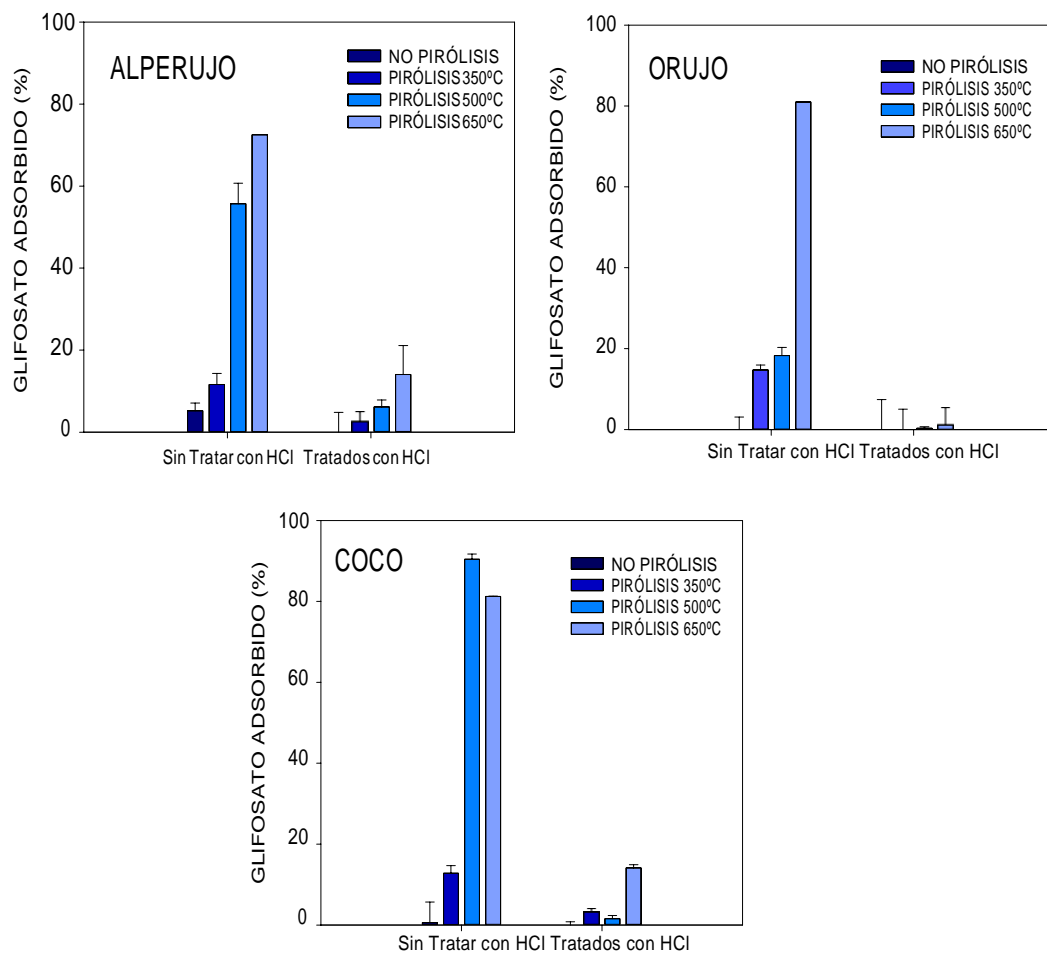


Fig.IV.11. Porcentaje de glifosato adsorbido en las materias primas y los biocarbones preparados a diversas temperaturas de pirólisis, sin tratar con HCl y tratados con HCl, a una concentración inicial de 1 mg/l de glifosato y a una relación sólido disolución 100 mg: 10 ml.

Para todas los BCs tratados con HCl, el porcentaje de adsorción de glifosato disminuyó considerablemente con respecto a las muestras sin tratar, alcanzándose no más de un 15%. Esto podría ser debido a que durante el tratamiento con HCl encontramos una pérdida en el porcentaje en cenizas de cada una de las muestras (Tabla IV.2.) y por tanto a la pérdida de sales que contienen Fe, Al, Cu y Zn, los cuales pueden actuar como quelantes del glifosato aumentando su adsorción (Glass, 1984, Gimsing & Boggard, 1984, Li et al., 2014, Gurenvich-Messina et al., 2017, Hall et al., 2017).

IV.4.3.2. Imidacloprid

En la Fig.IV.12. se exponen los porcentajes de imidacloprid adsorbido en las materias primas y en los biocarbones preparados a diferentes temperaturas de pirólisis sin tratar y tratados con HCl.

ALP y ORU sin tratar con HCl, presentaron porcentajes de adsorción de imidacloprid similares, comprendidos entre el 21% y 32%, respectivamente (Fig. IV.11). Por el contrario, en el caso del CC, la adsorción del plaguicida fue mayor, alcanzado un 79%. Este aumento en la adsorción podría estar relacionado con la cantidad de C presente en las materias primas, ya que fue la de CC la que mayor cantidad de C presento (Jin et al., 2016). Una vez estas materias primas fueron tratadas con HCl, estos porcentajes de adsorción aumentaron tan sólo entre un 2% y un 8%.

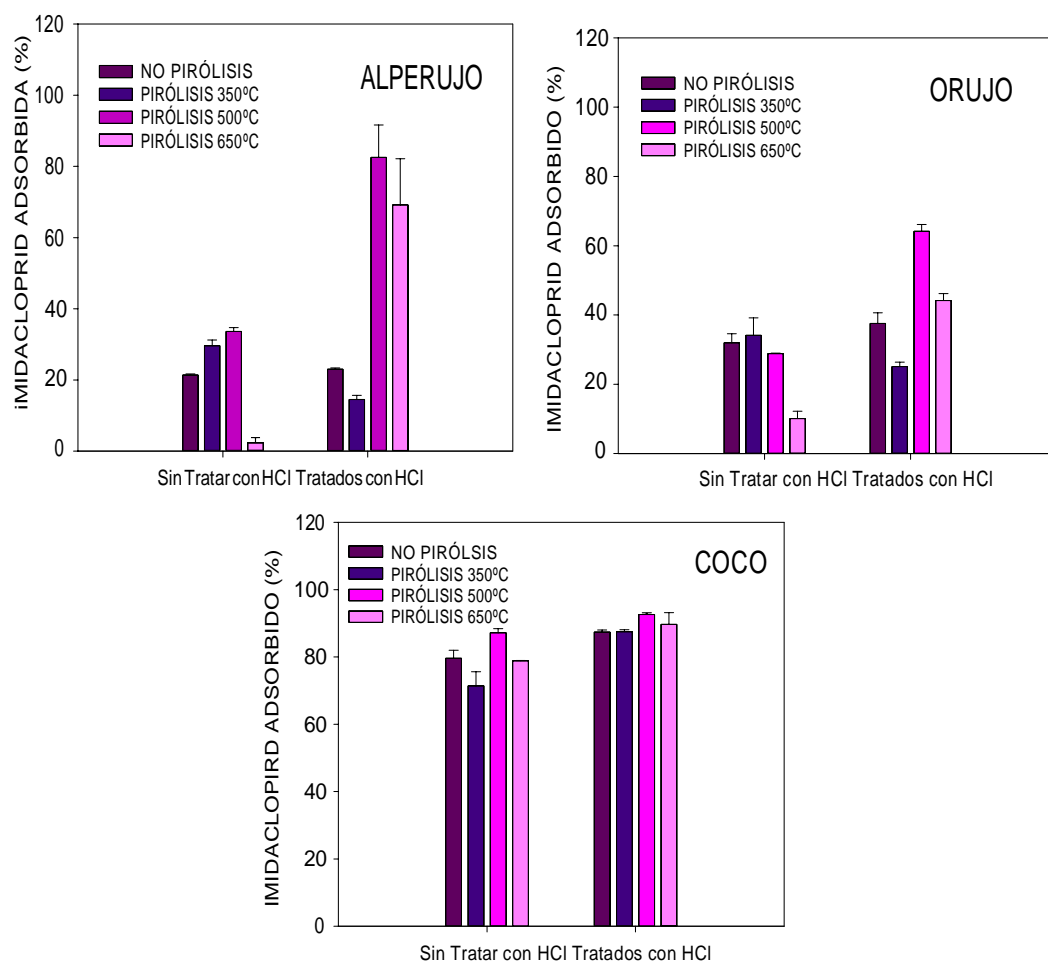


Fig.IV.12. Porcentaje de imidacloprid adsorbido en las materias primas y en los biocarbones preparados a diversas temperaturas de pirólisis sin tratar y tratados con HCl, a una concentración inicial de 1 mg/l de imidacloprid y a una relación sólido disolución de 100 mg: 10 ml.

En cuanto a los BCA y BCO, los preparados a las temperaturas de pirólisis de 350°C y de 500°C, mostraron porcentajes de imidacloprid adsorbido mayores, de entre 30 y 35%, frente a un 2 y 10% observado para los preparados 650°C (BCA650 y BCO650) (Fig. IV.11). Para BCA y BCO, no existió una tendencia directa entre el

porcentaje de adsorción y el aumento de temperatura, es decir, que a mayor temperatura de pirólisis no se dio un aumento en el porcentaje de adsorción del insecticida, como ya previamente observo Gámiz et al., (2017). Por el contrario, estos resultados concuerdan con otros autores como con Jin et al., (2016) y/o Trigo et al., (2016), donde señalaron la posible relación entre la superficie específica, la cantidad de C y el porcentaje de adsorción.

Cuando BCA y BCO fueron tratados con HCl, la adsorción mejoró solo para aquellos casos en los que los biocarbones fueron preparados a 500 °C y 650 °C. Estos BCs fueron los que contenían mayor porcentaje de cenizas (TablaIV.4), que fueron eliminadas tras el tratamiento con HCl, pudiéndose eliminar la posible competencia en la adsorción entre el plaguicida y la fracción inorgánica en los biocarbones. En el caso de BCC, no se observaron variaciones significativas en los porcentajes de adsorción de imidacloprid, ya que la adsorción del compuesto en el biocarbón sin tratar de ya era muy alta (80%).

IV.5. CONCLUSIONES

- ④ Las propiedades adsorbentes de los diferentes biocarbones estuvieron influenciadas principalmente por la temperatura de pirólisis a las que fueron obtenidos y la materia prima inicial, ya que fueron las que definieron distintas propiedades como: superficie específica, contenido de carbono, microporosidad, etc...
- ④ Los biocarbones producidos a partir de los dos residuos procedentes del aceite de oliva (orujo y alperujo) tuvieron efectos parecidos sobre las propiedades adsorbentes para todos los compuestos orgánicos estudiados, presentando tendencias de adsorción comunes entre ellos. Sin embargo, presentaron tendencias diferentes con respecto a los biocarbones preparados a partir del coco. De estos resultados se desprende que la capacidad de adsorción de los biocarbones está más relacionada con la hidrofobicidad de los compuestos orgánicos que con su carácter polar o grupos funcionales moleculares que presenten los adsorbentes. En general compuestos orgánicos polares, como en este caso el dibenzofurano, tienden a ser más solubles en agua y por tanto tener K_{OW} más bajos
- ④ La activación química de los biocarbones con HCl tuvo efectos contradictorios en función del compuesto orgánico estudiado, así, para la adsorción de imidacloprid se observó una mejora debido fundamentalmente a la disminución del contenido en cenizas de los BC tras su tratamiento, Sin embargo, para el caso del glifosato, desplegó un descenso en la capacidad de adsorción como consecuencia de la pérdida de sales tras su tratamiento ácido. Estos resultados nos indican que la activación química podría funcionar dependiendo del compuesto orgánico que queramos estudiar.

IV.6. BIBLIOGRAFÍA

Ahmad, M., S.S. Lee, S. Dou, D. Sung, J.K. Yang J.E. Ok. 2012. Effects of pirolisis temperature os soybean stover-and peanut Shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresourc.Techno.* 118, 536-544.

Ahmad, M., A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, Y.S. Ok. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere.* 99, 19-33.

Åkerholm, M., & Salmén, L. 2003. The oriented structure of lignin and its viscoelastic properties studied by static and Dynamic FT-IR spectroscopy. *Holzforschung.* 57, 459-465.

Álvarez-Martín, A., M. S. Rodríguez-Cruz, M. S. Andrades, M. J., Sánchez-Martín. 2016. Application of a biosorbent to soil: a potential method for controlling water pollution by pesticides. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 9192-9203.

Antal, M & Gronli, M. 2003. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (8), 1619–1640.

Arias-Estévez, M., E. López-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gandara, J.C. Mejuto, L. García-Río. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agr. Ecosyst. Environ.* 2008, 123, 247-260.

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. 2011. A review of emerging adsorbents from nitrate removal from water. *Chem. Eng. J.* 168, 493-504.

Bolan, N.S., R. Thangarajan, B. Seshadri, U. Jena, K.C. Das, H. Wang, R. Naidut. 2013a. Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. *Bioresourc. Technol.* 135, 578-587.

Cabrera, A., L. Cox, P. Velarde, W.C. Koskinen, J. Cornejo. 2007. Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.* 55, 4828-4834.

Cabrera, A., L. Cox, A. Fernández-Hernández, C. García-Ortiz Civantos, J. Cornejo. 2009. Field appraisalment of olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.* 56, 4221-4119.

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

Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K., Hermosín, M.C., Cornejo, J., Koskinen, W.C., 2014. Influence of biochar amendments on the sorption–desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 470-471, 438–443.

Cantrell, K. B.; P.G. Hunt, M. Uchimiya. 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioreource. Technol.* 107, 419-428.

Carabias-Martínez, R., E., Rodríguez-Gonzalo, M.E. Fernández-Laespada, L. Calvo-Seronero, F.J. Sánchez- San Román. 2003. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Res.* 37, 928-938.

Carbo, L., V. Souza, E. F. Dores, M.L. Ribeiro. 2008. Determination of pesticides multiresidues in shallow groundwater in a cotton growing region of Mato Grosso, Brazil. *J. Brazil. Chem. Soc.* 19 (6), 1111-1117.

Cao, X., L. Ma, B. Gao W. Harrys. 2009. Dairy-manure derivated biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3285-3291.

Celis, R., M.C. Hermosín, L. Cox, J. Cornejo. 1999b. Sorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1200-1206.

Celis, R., H. De Jonge, L.W. De Jonge, M. Real, M.C. Hermosín, J. Cornejo 2006. The role of mineral and organic components in phenanthrene and dibenzofuran sorption by soil. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 308–319

Chen, B., D. Zhou, L. Zhu. 2008. Transitional adsorption and partition of nonopolar and polar aromatic contaminants by biochar of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4649-4655.

Chen, Z., B. Chen, D. Zhou, W. Chen. 2012c. Bisolute sorption and thermodynamic behaviour of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environ.Sci.Technol.* 46, 12476-12483.

Clausen, L., I. Fabricius, L. Madsen. 2001. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and α -alumina. *J. Environ. Qual.* 30, 846-857.

Cornejo, J., R. Celis, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri. 2008a. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Miner.* 43, 155-175.

Cox, L., W.C. Koskinen, P. Y. Yen. 1997. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils. *J. Agric. Food. Chem.* 45, 1468-1472.

Cox, L., W.C. Koskinen, R. Celis, P. Y. Yen, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1998. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62 (4), 911-915.

Das, P., A. Ganesh, P. Wangikar. 2004. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass Bioenergy.* 445-457.

DeJonge, H., M.C., MittelmeijerHazeleger. 1996. Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: Nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 30 (2) ,408-413.

Delgado-Moreno, L., L. Sánchez-Moreno, A. Peña. 2007b. Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. *Sci. Total Environ.* 378, 119-123.

Dolaptsoglou, C., D.G. Karpouzas, U. Menkissoglu-Spiroudi, I. Eleftherohorinos, E.A. Voudrias. 2010. Influence of different organic amendments on the leaching and dissipation of terbuthylazine in a column and a field study. *J. Environ. Qual.* 38, 782–791.

Duke, S.O. & Powles, S.B. 2008. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest. Manag. Sci.* 64, 319–325.

El-Hamad, S.E.; R. Kubiak, A.S. Derbalah. 2008. Fate of imidacloprid in soil and plant after the application to cotton sedes. *Chemosphere.* 41(11), 2173-2179.

Field, J.L., C. M. Keske, G.L.Birch. 2013. Distributed biochar and bioenergy coproduction: a regionally specific case study of environmental benefits and economic impacts. *GCB Bioenergy*. 5(2), 177-191.

Foo, K.Y., & Hameedd, B.H. 2012. Preparation of activated carbon by microwave heating of langsat (*Lansium domesticum*) empty fruit brunch waste. *Bioresourc.Technol.* 116, 522-5.

Fuente, E., J.A. Menéndez, M.A. Díez, D. Suárez, M.A. Montes-Morán. 2003. Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds. *J. Phys.Chem. B.* 107, 6350-6359.

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.

Gámiz, B., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2015. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: Characterization and application as a pesticide adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* 332, 606-613.

Gámiz, B., J.J. Pignatello, L. Cox, M.C. Hermosin, R. Celis. 2016 Environmental fate of the fungicide metalaxyl in soil amended with composted olive-mill waste and its biochar: An enantioselective study. *Sci. Tot. Environ.* 541, 779-783.

Gámiz, B., P. Velarde, K.A. Spokas, MC Hermosín, L. Cox. 2017. Biochar soil additions affect herbicide fate: importance of application timing and feedstock species. *J. Agric Food Chem.* 65, 3109-3117.

Gao, X. & Hongwei, W. 2011. Biochar as a Fuel: 4. Emission Behavior and Characteristics of PM1 and PM10 from the Combustion of Pulverized Biochar in a Drop-Tube Furnace. *Energ. F.* 25 (6), 2702-2710.

Gaunt, J. & Lehmann, J. 2008. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production *Environ. Sci. Technol.* 42, 4152-4158.

Gimsing, A.L. & Boggard, O.K. 2002. Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. *Clay Miner.* 37, 509-515.

Glass, R.L. 1984. Metal complex formation by glyphosate. *J. Agric. Food Chem.* 32, 1249-1253.

Graber, E.R., L. Tsechansky, Z.B. Gertsl, B. Lew. 2012. High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. *Plant Soil.* 353, 96-106.

Gupta, S., V.T. Gajbhiye, Kalpana, N. P. Agnihotri. 2002. Leaching behavior of imidacloprid formulations in soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 68(4), 502-508.

Gurevich-Messina, L.I., P.R. Bonelli, A.L. Cukierman. Effect of acid pretreatment and process temperature on characteristics and yields of pyrolysis products of peanut shells RENEWABLE ENERGY. 114 , 697-707.

Guo, Y & Bustin, RM; 1998. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals *Int. J. Coal Geol.* 37(1-2), 29-53.

Haberhauer, G., & Gerzabe, M.H.1999. Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. *Vib. Spectrosc.* 19 (2), 413-417.

Hall, K., K. Spokas, B. Gámiz, L. Cox, S.K. Papiernik, W.C. Koskinen. 2017. Glyphosate sorption/desorption on biochars-interactions of physical and chemical processes. *Pest. Manag. Sci.*

Hamaker, J.K., & Thompson, J.M. 1972. Adsorption. In organic Chemicals in the soil environment. Goring, C.A.I., Hamaker, J. W., Eds., Macerl Dekker: New York. 1, 49-143.

Hermosín, M.C., J. Cornejo. 1993. Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by organoclays. *J. Environ. Qual.* 22, 325-331.

Hossain, M.K., V. Strezov, K.Y. Chan, A. Ziolkowski, P.F. Nelson .2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar *J. Environ. Manage.* 92(1), 223-228.

International biochar Initiative:

<http://www.biochar-international.org/biochar>

Inyang, M., B. Gao, A. Zimmerman. 2014. Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. *Chem. Eng. J.* 236, 39-46

Inyang M. I., B. Gao, Y. Yao. 2016 A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 46 (4), 406-433.

Jin, J., M.J. Kang, K. Sun, Z.Z. Pan, F.C. Wu, B.S. Xing. 2016 properties of biochar-amended soils and their sorption of imacloprid, isoproturon and atrazine. *Sci. Tot. Environ.* 550, 504-513.

Kandil, M. M., A. F. EL-Aswad, W.C. Koskinen. 2015. Soprtion-desorption of imidacliprid onto a lacustre Egyptian soil and its clay and humic acid fractions. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 50, 473-483.

Karagoz, S., T. Tay, S. Ucar, M. Erdem. 2008. Activated carbons from waste of biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresourc. Technol.* 99(14), 6214-22.

Kearns, J. P., L. S. Wellborn, R. S. Summers D. R. Knappe, 2014. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. *Water Research* 62, 20–28.

Keiluweit, M., P. S. Nico, M. J. Johnson, M. Kleber. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci.Technol.* 4, 1247-1253.

Khan., AA., W. de Jonga, P.J. Jansensb, H. Spliethoff. 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Process. Technol.* 21-59.

Kim, W.K., T. Shim, Hyun, C. Ryu, Y. K. Park, J. Jung. 2013. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperaturesw. *Bioresour.Technol.* 138, 266-270.

Kjær, J., P. Olsen, M. Ullum, G Grant. 2005. Leaching of glyphosate and amino-methylphosphonic acid from Danish agricultural field sites. *J. Environ. Qual.* 34, 608.

Laird, D.A., P. Fleming, D. D. Davis. 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma.* 158 (3-4), 443-449.

Lehmann, J., Joseph, S., 2006. *Biochar for Environmental Management and Science, Technology and Implementation*, Science And Technology, London, U.K.

Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – a review. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1812–1836.

Lehmann, J., Joseph, S., 2015. *Biochar for Environmental Management. Science, Technology and Implementation*, Science And Technology, London, U.K.

Li, M., Q. Liu, L. Guo, Y. Zhang, Z. Lou, Y. Wang, G. Qian. 2013a. Cu (II) removal from aqueous solution by *Spartina Alterniflora* derived biochar. *Bioresour. Technol.* 141, 83-88.

Li, J-H., G-H. Lv, W-B. Bai, Q. Liu, Y-C. Zhang, J-Q. Song. 2014. Modification and use of biochar from wheat straw (*Triticum aestivum L.*) for nitrate and phosphate removal from water *Desalin. Water Treat.* 1-13

Li, H., S.A. Ali Mahyoub, W. Liao, S. Xia, Zhao Guo, P. Ma. 2017. Effect of pyrolysis temperature on characteristics and aromatic contaminants adsorption behavior of magnetic biochar derived from pyrolysis oil distillation residue. *Water Reserch.* 223, 20-26.

Lin, Y., S.J. Munroe. 2012. Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. *Chemosphere*. 87, 151-157.

Liu, Z., A. Quek, S.B. Kent Hoekman, R. Balasubramanian. 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*. 103, 943-949.

Liu, Z., & Han, G. 2015. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. *Fuel*. 158, 159-165.

Locke, M.A., R.M. Zablotowicz, R.W. Steinriede, W.L. Kingery. 2007. Degradation and sorption of fluometuron and metabolites in conservation tillage soils. *J. Agric. Food Chem*. 55, 844-851.

López-Piñeiro, A., D. Cabrera, A. Albarrán, D. Peña. 2011. Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbuthylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *J. Soils Sediments* 11, 771–782.

Lou, Y., J. Street, E. Entsminger, V. Guda. 2016. Activated carbon derived from pyrolyzed pinewood char using elevated temperature, KOH, H₃PO₄ and H₂O₂. *Bioresources*. 11(4), 10433-10447.

Mahmoud, D.K., M.A.M. Salleh, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Z.Z. Abidin. 2012. Batch sorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J*. 181, 449-504.

Mandal, A., N. Singh, T.J. Purakayastha. 2017. Characterization of pesticide sorption behavior of slow pyrolysis biochars as low-cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. *Sci. Tot. Environ*. 577, 379-385.

Manna, S. & Singh, N. 2015. Effect of wheat and rice straw of biochars on pyrazosulfuronethyl sorption and persistence in a sandy loam soil. *J. Environ. Sci. Health B.* 50, 463-472.

Mamy, L. & Barriuso, E. 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaces with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere.* 61, (6), 844-855.

Maqueda, C., T. Undabeytia, J. Villaverde. 2017. Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. *Sci .Tot. Environ.* 593, 787-795.

McDermont, H.L. & Arnell, J.C. 1954. Charcoal sorption studies. II The sorption of water by hydrogen treated charcoals. *J. Phys. Chem.* 58, 492-498.

Medic, D., M. Darr, A. Shah, S. Rahn. 2012. Effect of torrefaction on water vapor adsorption properties and resistance to microbial degradation of corn stover. *Energy. Fuels.* 26, 2386-2393.

Molina-Sabio, M., F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés. 1995. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon.* 33 (8), 1105-1113.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Lopez-Ramon, M.V., Alvarez-Merino, M.A., 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 39 (9), 1415–1420.

Mörtl, M., G. Németh, J. Juracsek, B. Darvas, L. Kamp, F. Rubio. 2013. Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immune assay. *Microchem. J.* 107,143–151.

Mueller, T.C., T.B. Moorman, C.E. Snipes. 1992. Effect of concentration, sorption, and microbial biomass on degradation of the herbicide fluometuron in surface and subsurface soils. *J. Agric. Food Chem.* 40, 2517–2522.

Mullins, J.W. 1993. Imidacloprid a new nitroguanidine insecticide. *In Pest. Control with Enhanced Environmental Safety*; Duke SO.; Menn, J.J., Plimmer, J.R., Eds.; ACS Sym. Series 524; Am. Chem.Soc.: Washington, DC. 183-198.

Ololade, I.A., N.A. Oladoja, F.F. Oloye, F. Alomaja, D.D Akerele, J. Iwaye, P. Aikpokpodion. 2014. Sorption of glyphosate on soil components: the role of metal oxides and organic materials. (BUSCAR las iniciales → Soil and sediment contamination. 23, 571-585.

Patnukao, P. & Pavasant, P. 2008. Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technol.* 99 (17), 8540-8543.

Pons, X., R. Albajes. 2002. Control of mite pests with imidacloprid seed dressing treatment in Catalonia (NE Iberian Peninsula) under traditional crop conditions. *Crop Prot.* 21, 943-950.

PPDB: Pesticides Properties Database. 2017.

<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/373.htm>

Puzy, A.M., O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-García, J.M.D. 2005. Tascón. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of hemicellulosic origin. *Carbon.* 43, 2857-2868.

Reffas, A., V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M. B. Lehocine, M. Dubois. 2010. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of methylene blue and nylosan red N-2RBL. *J. Hazard. Mater.* 175 (1-3), 779-788.

Rockland, L. B. 1960. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5°C and 40°C. *Anal. Chem.* 32, 1375-1376.

Roig, A., M.L. Cayuela, M.A. Sánchez-Monedero. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Manag.* 26, 960-969.

Ronsee, F., S. Van Hecke, D. Dickinson, W. Prints. 2013. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *Bioenergy.* 5, 104-115.

Sanchez, M.E., E. Lindao, D. Margaleff. 2008. Bio-Fuels and Bio-Char Production from Pyrolysis of Sewage Sludge. *J. Residuals Sci. Tech.* 6 (1), 35-41

Sanchez, M. E., E. Lindao, D. Margaleff. 2009. Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85(1-2), 142-144.

Savage, K.E., R.D. Wauchope. 1974. Fluometuron adsorption-desorption equilibria in soil. *Weed Sci.* 22, 106-110.

Schwanninger M., J.C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser. 2004. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib. Spectrosc.* 36 (1), 23-40.

Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin X., Geoffrey Chan W., Hajaligol M.R. 2004. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*. 83 (11-12), 1469–1482.

Sohi, S.P. 2012. Agriculture. Carbon storage with benefits. *Science*. 338, 1034–1035.

Sorensen, S.R., A. Schultz, O.S. Jacobsen, J. Aamand. 2006. Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA en samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environ. Pollut.* 141, 184-194.

Sprankel P., W., F. Meggitt, D. Penner. 1975. Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil. *Weed Sci.* 23 (3), 229-234.

Sych, N. V., S.I., Trofymenko, O.I. Poddubnaya, M.M. Tsyba, V.I. Sapsay, D.O., Klymchuck A.M., Puuziy. 2012. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Appl. Surf. Sci.* 261, 75-82.

Taha, S.M., M.E. Amer, A.E. Elmarsafy, M.Y. Elkady. 2014. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treatment biochar and charcoal from water. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 2013-2025.

Tan, X., Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu. 2015. Applications of biochar for removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 125, 70-85.

Tang, J., W. Zhu, R. Kookana, A. Katayana. 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *J. Biosci. Bioeng.* 116, 653-639.

Trigo, C. K. Spokas, L. Cox. 2014. Influence of Soil Biochar Aging on Sorption of the Herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbutylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine. *J.Agric.Food Chem.* 62(45); 10855-10860.

Trigo, C., L. Cox, K. Spokas. 2016. Influence of pyrolysis temperature and hardwood species on resulting biochar properties and their effect on azimsulfuron sorption as compared to ther sorbents. *Sci. Tot. Environ.* 566-567, 1454-1464.

Tomizawa, M., J. E. Casida. 2003. Selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors. *Annu. Rev. Entomol.* 48, 339-364.

Tzaskos, D. F., C. Marcovicz, N.M.P. Dias, N.D. Rosso. 2012. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. *Cienc. Agrotecnol* 36, 399–405.

Uchimiya, M., L. Wartelle, H. Klasson, K. Thomas. 2011a. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *J. Agric. Food Chem.* 59(6), 2501-2510.

Usaquen, M. S. 2008. Aprovechamiento y reutilización del alpeorujo tratado térmicamente como fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol. Universidad de Granada.

US Environmental Protection Agency 2013. Available:

<http://www.epa.gov/pesticides/about/intheworks/ccd-european-ban.html>

Veiga, F., J.M. Zapata, M.L. Fernandez-Marcos, E. Alvarez. 2001. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. *Sci. Tot. Environ.* 271, 1-3, 135-144.

Wang, H:T., K.D. Lin, Z.N. Hou, B. Richardson, J. Gan. 2010. Sorption of the herbicide terbuthylazine in two New Zeland forest soils amendment with biosolids and biochars. *J. Soils. Sediments.* 10 (2), 283-289.

Wang, F., X. Ren, H. Sun, L. Ma, H. Zhu, J. Xu. 2016. Sorption of polychlorinated byphenyls onto biochars derived from corn straw and the effect of propranolol. *Bioresource Technol.* 219, 458-465.

Wardle D.A., O., Zackrisson, M.C.Nilsson. 1998. The charcoal effect in boreal forests: mechanisms and ecological consequences. *Oecologia* 115, 419–426.

Xiao, F., J.J. Pignatello. 2015. Interactions of triazine herbicides with biochar: Steric and electronic effects. *Water Research.* 80, 179-188.

Yuan, J.H., R.K. Xu, H. Zhang. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102, 3488-3497.

Zhang, C., Z. Song, H. Shi, J. Fu, Y. Quiao, C. He. 2017. The effects of pre-treatments and low-temperature pyrolysis on surface properties of biochar from sunflower straw as adsorption material. *Bioresources.* 12 (1), 1041-1051.

Zhou, D., S. Gosh, D. Zhang, N. Liang, X. Dong, M. Wu. 2016. Role of ash content in biochar for copper immobilization. *Environ. Eng. Sci.* 33 (12), 962-969.

CAPÍTULO V:

Empleo y comparación de una arcilla local de bajo coste y otras comerciales para eliminar pesticidas de aguas: Ensayo en filtro a escala precomercial

V.1. INTRODUCCIÓN

El continuo aumento de contaminantes en las aguas continentales y subterráneas (Lockhart et al., 1992; Picó et al., 1994; Barceló et al., 1996; Giroux et al., 2010; Hermosín et al., 2013) tanto en cantidad, como en número y diversidad. Esta situación ha hecho crecer el interés por el diseño y desarrollo de métodos y tecnologías que permitan su descontaminación, su purificación y su conservación (Hamza et al. 1978, Chang & Sheldon, 1989; Wang & Peng, 2010). Dada la creciente necesidad de descontaminar aguas, actualmente adquiere especial importancia el desarrollo de sistemas sencillos basados en materiales de bajo coste que sean respetuosos con el medio ambiente, no originen ningún problema tóxico secundario y puedan ser aplicables a distinta escala, en entornos especialmente vulnerables como pueden ser las zonas rurales. De esta manera se han desarrollado varias técnicas para la eliminación contaminantes en aguas como son entre otras; la precipitación química, la ósmosis inversa, la coagulación convencional, la electrodiálisis y la adsorción (Ho & McKay, 1999).

La eliminación de la contaminación de las aguas por adsorción es uno de los métodos más empleados y más versátiles. Los materiales adsorbentes de contaminantes son muy diversos según el sistema, escala y finalidad y van desde materiales sintetizados especialmente para ello como el carbón activo (Dubey et al., 2010), polímeros (Cychosz & Matzger, 2010; Oishi & Moriuchi, 2010) otros materiales naturales como calcitas (Clausen et al. 2001), sílices (Kutzner et al., 2016), arenas (Moazde & Viraraghavan, 2006), arcillas (Hermosín & Cornejo 1993, Ulibarri & Hermosín 2001, Cornejo et al. 2008), tal cual se encuentran en la naturaleza o modificados y formulados de acuerdo con el sistema en que vayan a ser empleados.

El interés por el empleo de arcillas, ha crecido con un aire renovado a partir del desarrollo y uso de otros nanomateriales, al presentar la gran ventaja de ser materiales naturales y de bajo coste comparados con otros sintéticos (Johnston 2010). Además, se encuentran de forma natural y abundante en nuestra corteza

terrestre tanto concentrados en yacimientos como en diferente dilución en suelos y sedimentos, pero sobre todo por presentar una gran superficie y una estructura con gran potencial y facilidad para su modificación. Esta particularidad permite desarrollar una gran versatilidad en sus superficies para hacerlas activas en la adsorción o eliminación de diferentes tipos de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos (Darder et al., 2003; Cornejo et al. 2008, Johnston, 2010, Ruiz-HitzKy et al. 2010, Celis et al., 2012). El poder adsorbente de las arcillas es conocido desde hace mucho tiempo, (Frissel & Bolt, 1962, Hermosín & Perez-Rodríguez, 1981, Cornejo et al. 2008) y particularmente las arcillas expansibles de tipo 2:1, esmectitas o bentonitas (Smith 1934, Mortland 1970). Estas arcillas presentan una gran superficie específica tanto externa, ligada a su pequeño tamaño de partícula, como externa debido a su espacio interlamina naturalmente ocupado por cationes de cambio hidratados en grado diverso, de acuerdo con su potencial iónico, que presentan una gran facilidad de intercambio y le confieren de este modo su capacidad de expandirse en medios acuosos, lo que puede conducir incluso a la delaminación, o separación de láminas a más de 200nm con el consiguiente desorden en su empaquetamiento, aumentando más aún su superficie accesible (Browne et al., 1980; Friebele et al., 1980; Lee & Kim., 2002).

La capacidad adsorbente de las arcillas para compuestos orgánicos, entre los que se encuentran numerosos contaminantes (polares y no polares como plaguicidas, fármacos, cosméticos, residuos industriales etc...), es conocida desde mediados del siglo XX. Este estudio ha estado en sus inicios asociado a trabajos para establecer su estructura cristalina laminar y su versátil capacidad de interacción asociada a la misma incluso con vistas a la identificación de los distintos tipos de arcilla, 1:1, 2:1, dioctaédricas, trioctahedricas, expansibles/no-expansibles, interestratificadas, ligadas en muchos casos a la caracterización de yacimientos, suelos y sedimentos. Precisamente su presencia en suelos y sedimentos o en el sistema suelo-agua, ha permitido su estudios y poderlos de esta formar relacionar con el comportamiento de plaguicidas en estos ambientes por ser los primeros receptores contaminantes

orgánicos e inorgánicos (Grim, R.E., 1953, Theng, 1974; Khan, 1980; Brady, N.C. & Weil, R.R., 2008).

De los contaminantes orgánicos los más estudiados con respecto a su eliminación del agua por arcillas han sido los plaguicidas, por el hecho de encontrarse en el suelo y por el impulso que desde los años sesenta recibió por parte del gobierno esta temática de investigación en USA, a partir de la publicación de *Silent Spring* y que posteriormente fue seguida por todos los países, entre ellos España. Existen numerosos trabajos donde se estudia la habilidad de las arcillas primero; y las organoarcillas, posteriormente, como adsorbente de pesticidas y otros contaminantes orgánicos (Mcbride et al., 1975, Jaynes & Boyd 1991a, Hermosín & Cornejo, 1992; Xu et al., 1997; Cox et al., 1997a; Celis, 1999b, c; Undabeytia et al., 2000). Los centros activos que presentan las arcillas expansibles para interaccionar con este tipo de moléculas son principalmente; los grupos silanoles y aluminoles de los bordes de ruptura (Cerezo et al., 2003) y los grupos siloxano laminares de los planos basales (Jaynes y Boyd, 1991a) y los cationes de cambio hidratados en la interlámina.

La entrada de cationes orgánicos en el espacio interlaminar de las esmectitas puede seguir mecanismos de diferente naturaleza, siendo los principales las reacciones de intercambio catiónico y la adsorción física, a estas arcillas se las denominarían como arcillas orgánicas u organoarcillas. Esta modificación de las propiedades superficiales de las arcillas expansibles, mediante la sustitución de los cationes inorgánicos naturales de su espacio interlaminar por cationes orgánicos puede mejorar las propiedades adsorbentes del mineral para compuestos no iónicos hidrofóbicos y compuestos ácidos (Lagaly, 2001; Cornejo et al., 2004). La aplicación industrial de estas organoarcillas para sistemas de filtración, se está centrando hasta el momento básicamente en la adsorción de grasas y aceites consiguiendo reducir los gastos de mantenimiento en los sistemas de tratamiento de agua con respecto a los que se utiliza el carbón activo (Alther, 2000, Beall, 2003). Para tratar pequeños

caudales pueden representar una opción interesante al poder ejercer dos efectos combinados: el de filtración y de adsorción (Stackelberg et al., 2007).

Uno de los principales inconvenientes que, a pesar de su gran poder adsorbente, tienen las arcillas para ser aplicadas como filtros en sistemas de purificación es precisamente su pequeño tamaño de partícula y su carácter expansible, que las hace ser arrastradas fácilmente por el flujo a depurar y que en algunos casos las puede convertir en casi material gelificado o apelmazado, que posteriormente va depositándose en las válvulas y recodos, obturando y dañando a los sistemas de filtración. Para facilitar las aplicaciones de estos adsorbentes en un filtro es necesario previamente convertirlas o formularlas en materiales de adsorción de un tamaño adecuado como pueden ser gránulos (Chen et al., 2011), pellets (Zhao et al., 2012) o pegados o adheridos en un material inerte de mayor tamaño como arena o antracita (Herrera et al., 2004). Este tipo de presentación o formulación, en piezas de mayor tamaño donde se mantienen las partículas de arcilla gracias a algún tipo de aglomerante o pegamento, sirve tanto para evitar su apelmazamiento como material filtrante, como para impedir la migración de las partículas más finas que pudieran desprenderse al resto del sistema filtrante y así evitar el deterioro de válvulas, bombas y otros elementos, a la vez que facilita el flujo a través de los pequeños canales creados entre esas piezas de mayor tamaño.

Tanto el proceso de pelletización como el de granulación consisten básicamente en una técnica que se encarga de mezclar la arcilla con un aglomerante, que necesita de amasado mecánico para obtener una masa homogénea y que, finalmente y tras un proceso de secado con o sin extrusión previa (Shanmugam, 2015) que lo adecua a un tamaño mayor para que no se salga del cartucho filtrante y dañe el resto del sistema. Además, de estos dos procesos también se está empleando la inmovilización de las partículas de arcilla en algún material inerte para crear de esta forma un medio poroso y también aumente o facilite la conductividad hidráulica y por tanto, el paso del flujo del agua a descontaminar, sin pérdidas grandes de superficie de contacto (Herrera et al., 2004), que sí conllevan los pellets y gránulos.

Todos estos ellos son procesos simples donde la arcilla y el aglomerante se unen para obtener un aumento en el tamaño de las partículas.

Existen una serie de mecanismos que gobiernan estos procesos y que depende de la interacción entre el material y el aglutinante. La fuerza de unión de las partículas está determinada por la cantidad de este aglomerante, la tensión superficial y viscosidad de este material (Holt., 2004). Son numerosos los aditivos o aglomerantes mencionados en la literatura, desde la utilización de gomas (Zamorani et al., 1992.; Kleinebudde et al., 1993; Mangwandi et al., 2014) y ceras (Da Silva et al., 2003; Mysore et al., 2005) hasta resinas o vinilos (Zhao et al., 2012).

Con estos antecedentes y teniendo en cuenta el probado poder adsorbente de las esmectitas naturales y modificadas para numerosos herbicidas y que estas, en la mayoría de los casos no habían pasado de ser ensayadas a nivel de laboratorio, nos planteamos la hipótesis que una arcilla de bajo coste, procedente del rechazo de una cantera, por su bajo contenido en arcilla y alto en carbonato, pudiera ser purificada y modificada para potenciar su poder adsorbente y después de adecuadamente conformadas poder realizar el escalado y prueba semipiloto en un sistema filtrante a escala precomercial. Esto conllevaría no solo su posible uso y empleo en zonas rurales para la descontaminación de aguas subterráneas o aguas de lavado de almazaras u otras industrias agroalimentarias, sino el propio desarrollo económico-industrial que podría ser derivado de este procesamiento, que pudiera incluir también un ciclo de reciclado tras su empleo.

V.2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este capítulo, una vez planteada la hipótesis, es identificar, preparar, caracterizar y seleccionar adsorbentes arcillosos, a ser posible de bajo coste y local, para eliminar plaguicidas de aguas y ensayar su empleo en un filtro a escala precomercial de diseño sencillo y económico, con posibilidad de ser usado en zonas rurales y que el material filtrante una vez usado ofrezca alguna vía de posible reciclaje. Resulta necesaria pues esta introducción para comprender algunos de sus objetivos concretos, que se describen a continuación, particularmente el empleo de una arcilla local de baja calidad.

Este objetivo global se ha ido alcanzando a través de los siguientes objetivos parciales:

1.-Determinación de la capacidad adsorbente para plaguicidas de una arcilla local de bajo coste, rechazo de un yacimiento andaluz, natural y modificado con distintos tratamientos para potenciar su poder de adsorción y comparación con algunas existentes a nivel comercial.

2.- Selección previa de aquellas arcillas y/o modificaciones que presentan un mejor comportamiento a nivel de laboratorio y ensayo de distintas formas de formulado en gránulos, pellets y pegados con distintos aglomerantes (ceras y resinas) y otros materiales inertes, posibles componentes del lecho filtrante (carbón vegetal y antracita), cuya caracterización, estabilidad en agua y capacidad adsorbente para los plaguicidas fue también fue determinada.

3.- Selección y ensayo de las arcillas ya conformadas en formulados que, presentando el mejor comportamiento en resistencia al agua y eliminación de pesticidas, ofrezcan la mejor posibilidad como material componente del lecho filtrante, con ajuste de composición arcilla/material inerte, volumen, flujo, presión y tiempo de tratamiento para alcanzar una eficaz eliminación de los herbicidas ensayados. Comparación con carbón activo como adsorbente modelo.

4.- Determinación de una posible vía de reciclado del material componente del lecho filtrante una vez ya usado y agotada su capacidad adsorbente.

V.3. MATERIALES Y MÉTODOS

V.3.1. Materiales

V.3.1.1. Arcillas y otros materiales de relleno

a) *Arcilla de origen natural:*

En este caso, la arcilla empleada para la su posterior modificación fue la arcilla local de baja calidad, ya utilizada en el capítulo III denominada CTI. La Tabla V.1 resume la composición mineralógica, incluyendo los componentes de los filosilicatos. El alto contenido de carbonatos que presenta esta muestra hace que sea necesario llevar a cabo un proceso previo de descarbonatación, a fin de aumentar su contenido en esmectita que es el mineral activo como adsorbente y antes de proceder a su modificación por sustitución catiónica con las especies de interés.

Tabla V.1. Composición mineralógica de la CTI.

Cuarzo	Feldespatos	Calcita	Dolomita	Yeso	Filosilicatos
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
16	5	36	5	-	38

Composición de los filosilicatos (%)				
Esmectita	Illita	Caolinita	Clorita	Pirofilita
72	20	8	-	-

Los cationes que seleccionamos para modificar la CTI están basados en la amplia experiencia de nuestro grupo (Hermosín & Cornejo 1992, Celis 1997a, 2002, 2013, Cox et al. 1998, Socías-Viciana et al., 1998; Cornejo et al., 2008) y son uno inorgánico el Fe^{3+} y otro orgánicos, un amonio cuaternario el hexadecildimetilamonio (HDTMA) y otro de carácter polimérico, de origen natural, el quitosano (Fig.V.1.). Esos cationes difieren por presentar unos caracteres fisicoquímicos, como el potencial iónico y por tanto las características de hidratación e hidroxilación en el caso del catión inorgánico Fe^{+3} o distintos grupos funcionales en sus estructuras en el caso de los orgánicos. Todas estas modificaciones tendrán su

principal objetivo en potenciar su interacción con los plaguicidas seleccionados y hacer de esta forma, más accesible su espacio interlaminar. El catión inorgánico Fe^{+3} fue escogido debido a que este, puede provocar un aumento de acidez en la superficial, incrementando con ello la adsorción de algunos plaguicidas (Feller et al., 1992, Celis et al. 1997, 2002, Cox et al. 2000, Cornejo et al. 2008) principalmente algunos de tipo ácido, con carácter polar o fácilmente protonables.

Por otro lado, se seleccionaron dos cationes orgánicos: el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) como catión de referencia ampliamente usados con gran anterioridad (Xu & Boyd 1994, Carrizosa et al., 2000, 2003, Cruz-Guzmán et al., 2004, 2005), y un biopolímero policatiónico, el quitosano (Darder et al. 2003, Celis et al. 2012) el mismo que se utilizó en el capítulo III y que en el apartado III.3.1.2.3. de esta memoria se describen sus características y ventajas principales.

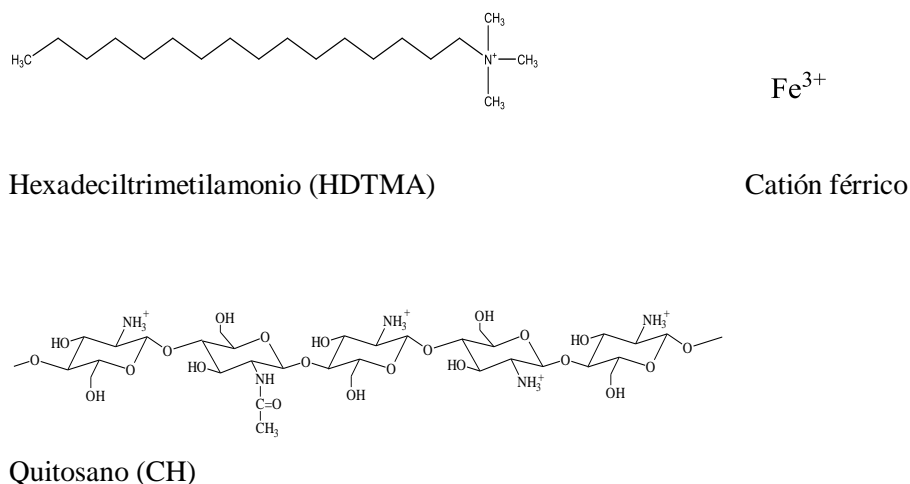


Fig.V.1. Estructura química de los cationes empleados para la modificación de la CTI.

Las saturaciones con estos cationes en la CTI descarbonatada, se llevaron a cabo con FeCl_3 hexahidratado suministrado por Aldrich o por Quality Chemicals de

CAPÍTULO V

98% de pureza y con el bromuro de HDTMA suministrado por Tokyo Chemical Industry Co. LTD de 95% de pureza. Las saturaciones se realizaron de la forma en que se describe en el apartado V.3.2.1. del presente capítulo.

b) Arcillas comerciales

Las arcillas comerciales utilizadas fueron diversas clases de cloisitas, como Cloisite® 10A (CLO), Cloisite® 20(CL20) y Cloisite® 30 (CL30) que son montmorillonitas orgánicas saturadas con alquilamonios cuaternarios comercializadas por BYK-Chemie GmbH (Wesel, Germany) que fueron suministradas por Comindex SA. Además, se utilizaron la Bentone® SD-1(SD1), Bentone® SD-2 (SD2) y Bentone® EW (BEW), que son bentonitas orgánicamente modificadas también con alquilamonios cuaternarios de Elementis Specialties (East-Windsor, New Jersey) suministradas por DpQ. Asimismo, también se utilizó Nanomer clays (NA), que se trata de una montmorillonita orgánica comercial, modificada por cationes alquilamonios, que fue suministrado por Sigma-Aldrich.

C) Otros materiales de relleno: Antracita y Carbón activo.

C.1-. ANTRACITA: El lecho filtrante cuando el material es arcilloso tiende a apelmazarse por tanto necesita además otro tipo de relleno, de grano grueso que facilite el flujo y además retenga las partículas más finas de arcilla que pudieran desprenderse. En nuestro caso se utilizó la antracita ANTRA 170, AstraPool cuyas características principales se resumen en la tabla V.2. Se trata de una antracita de tipo granular, que se utiliza para sistemas de filtración de sólidos en suspensión. El tamaño de partícula afecta directamente a la eficacia en el proceso de filtración. Este mismo material se utiliza también como soporte para la obtención de la arcilla formulada o preparada como material pegado.

C.2.-. CARBÓN ACTIVO: El carbón activo es utilizado para la eliminación de cloro libre y de compuestos orgánicos mediante la adsorción del contaminante en

su superficie y puede ser considerado como un adsorbente universal de amplia utilización en tratamiento de aguas. En este caso se utilizó a modo comparativo y como referencia, se utilizó Carbón Activo de Osmofilter. 740 GR. cuyas características vienen recogidas en la tabla V.2.

Tabla V.2. Características principales de la antracita y el carbón activo

	Antracita	Carbón Activo
Densidad Aparente (g/cm^{-3})	0.70 (+/-3)	0.48
Granulometría (mm)	0.8-2	0.8-4
pH	8-10	9-11
S_{BET} (m^2/g)	0.18	877.32

Cumple la Normativa EN 12909 para tratamiento de agua potable.

V.3.1.2. Aglomerantes

Los aglomerantes, como ya se ha adelantado en la introducción, son materiales que se emplean con la finalidad de conformar o formular las arcillas a emplear como material adsorbente del filtro, en partículas o formas de tamaño más grandes que no sean arrastradas por el flujo o sean retenidas por el filtro y no pasen al resto de elementos del sistema filtrante. Estos aglomerantes dependen del tipo de producto o formulación final que se quiera obtener, en nuestro caso serán 3: granulación, pelletización y el pegado de las partículas de arcilla a la antracita. Dado el empleo final perseguido, que es la descontaminación de aguas, se seleccionaron una serie de aditivos de carácter natural y no tóxicos: dos tipos de cera (cera carnauba y cera de abeja) y una resina (Fig.V.2.), todos ellos autorizados incluso en alimentación. La principal ventaja que presentaron estos aglomerantes es su carácter de producto natural y los buenos resultados reportados por otros autores (Da Silva et al. 2003, Charkhi et al. 2012). El inconveniente que estos aditivos presentan es la necesidad de hacer un fundido para su correcta dispersión y homogenización con la arcilla. A continuación, los describiremos brevemente:

A) Cera de abeja → Cera de origen natural, cuyo color puede variar desde el amarillo intenso al pardo, dependiendo siempre del polen de las flores recogido por las abejas. La cera de abeja funde entre 62 y 66°C y su uso como principal componente en la fabricación de velas data desde los tiempos más remotos. Fue suministrada por Cera Bellido S.A. y se utiliza para la fabricación de velas.

B) Cera carnauba → Cera de origen 100% vegetal que se extrae a partir de una palma de la zona del noroeste de Brasil. Es una cera muy apreciada por su dureza y por su brillo. Se utiliza, entre otras aplicaciones para la elaboración de cosmética y como aditivo en velas. Se trata de un compuesto de color amarillo que se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente (25°C) y que posee un punto de fusión entre 80-86 C°. Esta cera fue suministrada por Gran Velada S.L.

C) Resina colofonia → Esta resina, también llamada resina de los pinos, es pues de origen natural y se obtiene de coníferas como el pino. Esta resina de pino también conocida como pez de Castilla, es un componente muy utilizado para la elaboración de jabones gracias a que saponifica las grasas. Su punto de fusión está entre 75-85°C cuya densidad (20°C) se encuentra entre 1,07-1,12 g/cc. Está considerada como un buen conservante natural y presenta elevada resistencia al agua. Fue suministrada por Gran Velada S.L. y entre otras aplicaciones se utiliza para hacer jabones.

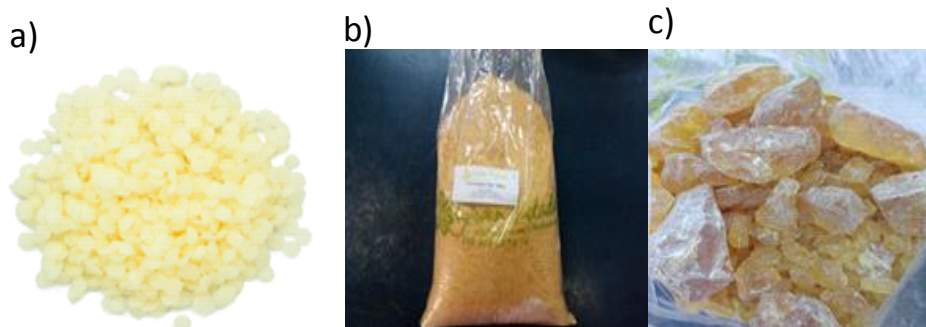


Fig.V.2. Imagen a) de cera de abeja, b) cera carnauba y c) resina que se utilizaron como aglomerante en los diferentes ensayos.

V.3.1.3. Plaguicidas

Los plaguicidas utilizados para los estudios de adsorción fueron los mismos seleccionados en el capítulo III: terbutilazina, tebuconazol y MCPA ya que todos han sido reportados en aguas superficiales y/o subterráneas, incluso en aguas de lavado procedentes de almazaras en diversos puntos de la geografía Andaluza (Espigares et al. 1997, Belmonte-Vega et al. 2005, Hermosin et al. 2013, Robles-Molina et al. 2014). En el apartado III.3.1.3. de esta memoria se describen las principales características físico-químicas de estos plaguicidas. Con estos tres compuestos se pretende cubrir una amplia variedad estructural, de solubilidad y el carácter químico de estos pesticidas para de esta manera intentar relacionar dichas características estructurales con su posible afinidad a los adsorbentes preparados.

V.3.1.4. Sistema Filtrante: Componentes.

El sistema filtrante diseñado ha sido simple y económico dado el posible empleo pensado para zonas rurales, precisamente donde las aguas superficiales y subterráneas e incluso aguas de lavado del procesado de cosechas, como ocurre en las almazaras, suelen estar más cargadas de pesticidas debido a la agricultura intensiva e incluso pequeñas industrias agroalimentarias asociadas a las mismas y precisamente en estas zonas existen viviendas que utilizan estas aguas para uso doméstico. Los componentes principales del sistema filtrante que utilizamos para los ensayos de descontaminación de agua, y que se muestra en la Figura V.3, fueron:

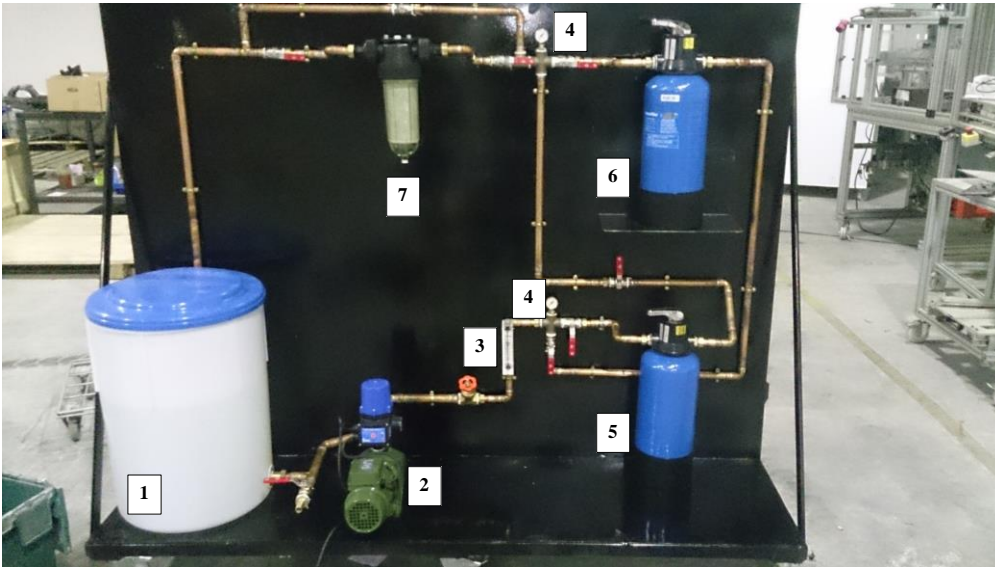


Fig. V.3. Elementos que forman parte del filtro.

1) Tanque de almacenamiento de agua, con una capacidad de 100 litros. Está fabricado en plástico resistente a ácidos. El agua filtrada objeto de estudio pasa por el material filtrante y es, en principio, devuelta a este depósito, aunque también existe la posibilidad de derivarla a otro punto sin recirculación.

2) Electrobomba de recirculación (Saer, Serie M) de 0,4 CV. Puede proporcionar un caudal muy variable siendo el máximo admitido por la bomba de 40 litros/minuto.

3) Válvula de bola y Medidor de flujo. La función de estos elementos es regular y determinar el flujo o caudal de agua que está pasando en tiempo real por el tubo. Por lo tanto, el caudalímetro junto con la válvula de bola permite tener controlado en todo momento el caudal de paso y obtener una mayor flexibilidad en las pruebas.

4) Medidores de presión. Se trata de manómetros analógicos Airwatec con un rango de medida de 0-10 bar. Se dispone de dos manómetros que indican la presión a la entrada y a la salida.

5) Botella bobinada de poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV) de Osmofilter (7x17) con una capacidad de 8 litros. Esta botella es la encargada de albergar el material filtrante. En el caso de esta botella (el elemento 5 en las Fig.V.3.) la disposición de su válvula de entrada permite el flujo de agua desde la parte superior de la botella hacia abajo.

6) Botella bobinada similar a la anterior, pero en la que la disposición del flujo se ha invertido a través de las válvulas y llaves de corte, de forma que el agua accede por la parte inferior (a través de la caña de succión) y sale por la parte superior.

7) Filtro de retención de partículas finas (Cintropur NW 25). Su objetivo es retener las partículas procedentes de fugas o arrastre del material de relleno y que, por lo tanto, pueda alcanzar al depósito de agua o a la bomba de recirculación, reduciendo su vida útil. Para ello, dispone de una malla filtrante con luz de 20 micras. Se puede observar también como se han planteado diferentes bypass para direccionar el flujo de agua hacia alguna de las botellas previstas.

V.3.2. Métodos

V.3.2.1. Métodos de preparación de las arcillas modificadas

La CTI, obtenida de forma natural, posee un bajo contenido en esmectita, en torno a un 30% (Tabla V.1) por lo que para aumentar este contenido se realizó un

proceso de previo de descarbonatación. De esta forma, se obtuvo un aumento en la proporción de este mineral, llegando hasta un 60%. Esta descarbonatación se realizó mediante la adición de HCl. El procedimiento se basó en una suspensión en agua de arcilla al 20 % en peso y se sometió a una agitación mediante agitador de palas de teflón a aproximadamente 400 rpm (Lbx, OS20). Durante la agitación se produjo la adición controlada de ácido clorhídrico (37 %) mientras se realizaba un seguimiento al pH de la suspensión (pH-metro XS PC 510). La adición de ácido sobre la suspensión de arcilla se realizó desde un embudo de decantación, controlando que la reacción se llevara a cabo en un tiempo total de aproximadamente 4-5 h.

La saturación con catión de Fe^{+3} y la modificación con CH (CH4 y CH6) se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en el apartado III.3.1.2. y III.3.2.1.2. respectivamente del capítulo III. La saturación con HDTMA se realizó preparando previamente una disolución 0,1 M de dicho catión en un medio etanol:agua (50%:50%) sobre la que se añadió la arcilla hasta formar una suspensión al 10 % en peso, que seguidamente, se agitó durante 24 h con agitador de palas de teflón, y dejando decantar posteriormente, se eliminó el sobrenadante. Este proceso se repitió 3 veces, renovando en cada caso la cantidad de la disolución 0,1 M de HDTMA. Finalmente, tras la última saturación y tras decantar el máximo de sobrenadante la suspensión se introdujo en membranas permeables de diálisis y se sumergió en abundante agua destilada que se cambiaba inicialmente varias veces al día y finalmente una vez al día, hasta comprobar estaba libre de bromuros. Finalmente, la arcilla se secó en estufa a 60 °C y se molió en un molino de bolas (Retsch, PM 100).

V.3.2.2. Estudios de adsorción de plaguicidas en arcillas modificadas

Todas las arcillas descritas en el apartado V.3.1.1 fueron sometidas al estudio previo de la capacidad de adsorción para cada uno de los plaguicidas estudiados (terbutilazina, tebuconazol y MCPA), tanto de forma simultánea para

poder seleccionar los mejores adsorbentes para su posterior procesado a fin de ser utilizadas en el filtro.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo poniendo en contacto 20 mg de arcilla con 8 ml de una disolución inicial de plaguicida de concentración de 1 mg/l. Las muestras se agitaron durante 24 horas a 20 ± 2°C, transcurrido este tiempo, fueron centrifugadas a 5000 r.p.m. durante 20 minutos. Una vez separado el sobrenadante, se filtraron empleando filtros de fibra de vidrio (diámetro de poro de 0.45 µm) y se analizó la concentración en el equilibrio, C_e (mg/l) por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). También se prepararon disoluciones iniciales de plaguicida sin adsorbente que sirvieron como controles para tener en cuenta posibles pérdidas del plaguicida debido a otros procesos diferentes al de adsorción de sólidos. Los porcentajes de plaguicida adsorbido, % Ads, se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Ads} = [(C_{ini} - C_e) / C_{ini}] \times 100,$$

Ec.V.1

Para la determinación de los plaguicidas se utilizó la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Esta metodología ya fue explicada en capítulo III apartado III.3.2.5.1.

V.3.2.3. Caracterización de las arcillas seleccionadas

Los adsorbentes que mejor resultados de adsorción mostraron fueron caracterizadas mediante: composición mineralógica, superficie específica, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.

a) Composición mineralógica: La composición química de la arcilla de partida se ha determinado mediante fluorescencia de rayos X (Philips PW 1404/10), mientras que la identificación semi-cuantitativa de las fases minerales presentes en

las arcillas de partida, tanto del polvo no orientado como de los agregados orientados, se ha realizado mediante DRX con un difractor Siemens D-500, empleando radiación de Cu-K α y filtro de Ni. La cuantificación de las muestras se ha realizado por el método de los poderes reflectantes relativos (Schultz, 1964)

b) Superficie específica (S_{BET}): los valores de superficie específica (S_{BET}) de los gránulos se obtuvieron mediante la adsorción de N₂ a 77k usando un equipo Carlo Erba Sorptomatic 1900 (Fisons Instruments, Milán). Las muestras fueron desgasificadas a 80°C y equilibradas bajo condiciones de vacío durante 4 horas antes de las medidas de las isothermas de adsorción de N₂. La S_{BET} de las muestras se calculó por aplicación del método B.E.T. (Brunauer et al., 1938) a la isoterma de adsorción N₂ utilizando el intervalo de presiones relativas $P/P_0 = 0.05-0.25$. El área ocupada por la molécula de N₂ se consideró ser 16.2 Å. (IUPAC, 1985).

c) Difracción de Rayos X (XDR): Los difractogramas de rayos X se realizaron sobre agregados orientados, secados al aire y calentados a 200°C. Las condiciones de operación fueron un voltaje de 40 kV, intensidad de 30 mA, velocidad de barrido 2°/min y paso de 0.02° en unidades de 2 Θ y se utilizó un difractor Siemens D-5000 con radiación CuK α .

d) Análisis termogravimétrico (TG): se utilizó un aparato de la Linseis, STA PT 1600 Serie que puede usarse tanto para determinar los cambios simultáneos de masas y como las reacciones calóricas de una muestra, en un rango de temperaturas de entre 150-1600 °C. Las muestras fueron colocadas en unos soportes cuya capacidad máxima es de 25 g.

V.3.2.4. Preparación de las arcillas seleccionadas para el lecho filtrante: formulación

Debido a las limitaciones que presenta el uso de las arcillas como lecho en un filtro, se llevó a cabo una serie de ensayos para la formación de agregados o

gránulos de arcilla. Los adsorbentes que se ensayaron para su formulación, fueron aquellos que mejores porcentajes de adsorción presentaron y como ya se ha referido en la introducción, las arcillas, y sobre todo las esmectíticas, no pueden usarse como tal en los filtros de agua, debido fundamentalmente a su pequeño tamaño de partícula y su carácter hinchable facilitan su difusión fuera del cartucho filtrante con el consiguiente deterioro del sistema, por lo que hace falta, un proceso adicional que primero aumente su tamaño mediante su mezcla con aglomerantes y un procesado posterior que las convierta en partículas más grandes y con cierta consistencia al contacto y paso del agua. Nosotros en este caso hemos elegido 3 tipos de procesado (granulación, pelletización y pegado) que se describen a continuación.

A) Granulación de las arcillas seleccionadas: proceso de obtención.

Los tres aglomerantes brevemente descritos en el apartado V.3.1.2. (cera de abeja, cera carnauba y la resina) se ensayaron probando con diferentes porcentajes 15 %, 20% y 25% (p/p) para el caso de las ceras, mientras que para la resina, este porcentaje tuvo que ser aumentado llegando a un 30% (p/p). El principal objetivo de estos ensayos a diversas proporciones fue la de encontrar la cantidad de aglomerante más apropiada.



Fig.V.4. Imagen de los gránulos obtenidos en los ensayos con la CTI-Fe y la CTI-HDTMA respectivamente.

La granulación (Fig.V.4.) se realizó en tandas de 80 g de arcilla seguidamente añadimos la cantidad de aglomerante correspondiente, que variará en función del % que queramos ensayar. Posteriormente se calentó en una placa calefactora, donde al fundirse el aglomerante, permitió que la arcilla y el aglomerante fueran mezclados manualmente. Para que la granulación fuese correcta y efectiva, se necesitó de la ayuda de agua pulverizada (entre 10-15 g). A continuación, fue necesario un calentamiento posterior durante 24H en una estufa a una temperatura de 50°C para perder la humedad, una vez el agua fue eliminada, los gránulos fueron pasados por un tamiz de 1-3 mm para seleccionar su tamaño más apropiado.

B) Pelletización

Para mejorar la resistencia en agua de los gránulos en el filtro se decidió, aumentar en el tamaño de estos pasando a los pellets. La mezcla de la arcilla con el aglomerante se hace básicamente igual que para los gránulos solamente que hay que ensayar también la proporción arcilla/aglomerante y calentar igualmente hasta que se tiene una masa homogénea (Fig. V.5.a)), que después se somete al proceso de pelletización de las arcillas, que se hizo mediante extrusión, de un modo similar al proceso de obtención de granza de plástico, aunque también resulta viables los diferentes tipos de granuladores/pelletizadores utilizados tradicionalmente para la obtención de biomasa de calefacción o para la industria farmacéutica.

Todos ellos garantizan la mezcla homogénea de la arcilla con el aglomerante, además, deben disponer igualmente de un sistema de calefacción que garantice y mantenga el estado fundido de los aditivos orgánicos. Los pellets fueron fabricados mediante una extrusora manual (ELMA, nº 12) equipado con cuchillas y con un eje (tornillo sin fin) (Fig.V.5.b)).

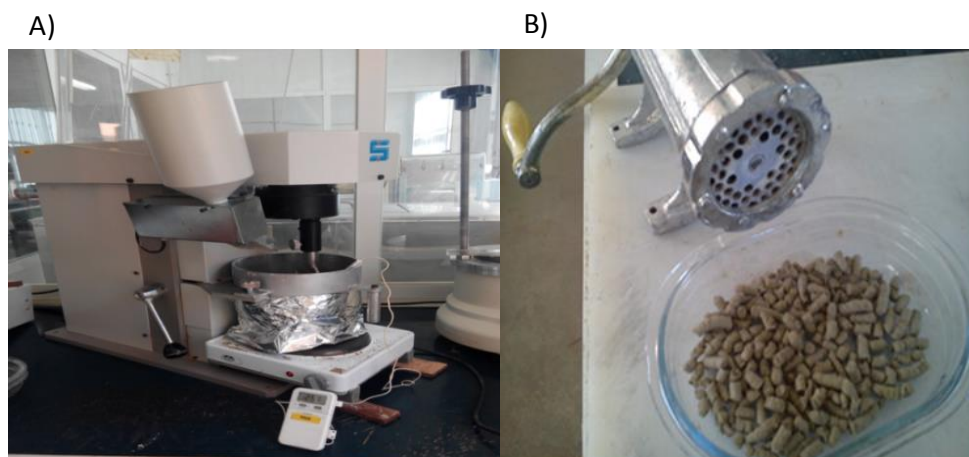


Fig.V.5. a) Imagen de la amasadora, b) Imagen de la extrusora empleada para la pelletización.

C) Pegados de las partículas de arcilla a la antracita

La estrategia de adherir la arcilla sobre un material de relleno inerte de mayor granulometría ha sido contemplada por Herrera et al., (2004), utilizando para ello una arena. En el presente estudio se seleccionó la antracita frente al de arena, siguiendo la recomendación de los diferentes trabajos bibliográficos planteados por Alther (2000) y Beall (2003) para la implementación de nanoarcillas en el tratamiento de diferentes tipos de contaminantes. Esta forma de preparación de muestras resulta relativamente sencilla y extrapolable a la práctica industrial, requiriendo tan solo del uso de mezcladoras con posibilidad de calefacción para garantizar el estado fundido de en nuestro caso el aglomerante escogido.

V.3.2.4.1. Caracterización de los componentes del lecho filtrante.

Los distintos posibles componentes del lecho filtrante obtenidos según se describe en el apartado anterior se caracterizaron según los siguientes procedimientos o técnicas.

A) Ensayos de disolución y/o resistencia en agua: Para que el lecho filtrante sea eficaz es importante que las distintas formulaciones que lo integrarán se mantengan en su estado o forma inicial, sin que el paso del agua afecte a su integridad o sea afectada de la mínima forma posible y para evaluar este importante aspecto del comportamiento de gránulos, pellets y/o pegados se realizó el siguiente método: En vasos de plástico, se mezclaron 50 g de arcilla en su formulación correspondiente, con 100 ml de agua destilada. A continuación, fueron agitados a 75 rpm durante 24 H en un molino de jarras (Ceramic Instrument Srl., GR-2). Una vez agitado, el material fue secado en una estufa (50C°) y por diferencia de pesadas calcular su resistencia a disolverse en el agua o resistencia mecánica.

B) Microscopia electrónica de barrido (SEM): la morfología de los gránulos, pellets y pegados obtenidos se estudiaron obteniendo imágenes de microscopía electrónica, utilizándose un microscopio de electrónico de barrido (JEOL, JSM-6010 LA, Japan). Las muestras de gránulos se recubrieron de una capa de oro para inmovilizarlas antes de visualizarlas. Se analizaron en el Centro Tecnológico de Innovarcilla de Bailen (Jaén).

C) Densidad absoluta: para determinar la densidad absoluta, se utilizó un picnómetro de Helio ((Micromeritics, Accupyc, EE.UU), instalado en el Centro Tecnológico de Innovarcilla, en Bailén. La picnometría de Helio es un método que permite determinar la densidad real de materiales sólidos en estado pulverulento midiendo la cantidad de Helio desplazado por la muestra de masa conocida. La muestra es sellada en el compartimento del instrumento con un volumen conocido del gas a continuación este gas es nuevamente expandido. El volumen de la muestra se calcula a partir de la diferencia de presiones después de la expansión. Dividiendo este volumen por el peso de la muestra obtenemos la densidad por desplazamiento del gas. La densidad aparente se determinó a partir del desplazamiento del nivel que alcanza un volumen conocido de agua (generalmente de 40 a 50 ml) al introducir una masa conocida de partículas (generalmente de 30 a 60 g) en una probeta graduada de 250 ml. Este método se utilizó únicamente para los pegados, ya que contenían los

dos componentes del filtro el material filtrante y las partículas antiapelmazantes (antracita) en un solo material, los pegados.

D) Superficie específica (S_{BET}): la explicación de este método se encuentra en el apartado V.3.2.3. del presente capítulo. Este método se utilizó para pellets.

E) Ensayos de adsorción de plaguicidas a escala de laboratorio: Se realizaron ensayos de adsorción a escala de laboratorio tanto en pellets como en los pegados de arcilla a la antracita, como paso previo a los ensayos a escala semi-piloto (Filtro); para observar las posibles variaciones en los porcentajes de adsorción en función de la escala. Para su ellos, nos aseguramos poner en los ensayos la misma relación sólido-disolución que la que probaremos en el filtro; es decir para los pellets: pesaremos 4.5 g de pellets y añadiremos 5.4 g de antracita. Esta mezcla se pondrá en contacto con 300 ml de una disolución inicial de MCPA, terbutilazina y tebuconazol a 1 ppm. Por el contrario, para las partículas de arcilla pegadas a la antracita, pondremos en contacto 200 ml de la misma disolución inicial con 15.6 g (conociendo que el 50% correspondía a la arcilla). Las muestras fueron agitadas durante 24H transcurrido este tiempo, la concentración de la disolución en equilibrio que restante se midió por HPLC.

V.3.2.5. Condiciones del filtro a escala semi-piloto.

Los ensayos a escala semi-piloto fueron realizados en un filtro (Fig.V.7.a)) de diseño sencillo y bajo coste, como se describe en el apartado V.3.1.4. El cartucho o recipiente para confinar el relleno, se ha seleccionado por ser entre otras cosas de fácil montaje y relleno (Osmofilter, botella bobinada de 8 litros) fabricada en poliéster reforzado con fibra de vidrio. En los ensayos se ha mantenido una relación sólido – disolución de aproximadamente 12 g/litro. Las condiciones y parámetros de los ensayos de filtración, han sido fijados de la siguiente manera:

-El volumen total de agua contaminada por los tres plaguicidas a tratar en cada ensayo fue de 40 litros. Esta agua fue depositada en el tanque.

CAPÍTULO V

-La cantidad de arcilla utilizada en cada relleno usado en cada ensayo fue de 480 g de arcilla (tanto pellets y partículas de arcilla pegadas a la antracita). Por otro lado, fijada esta cantidad de arcilla, la antracita fue variando según su formulación en el lecho filtrante.

- La altura de lecho (arcilla más antracita) fue de aproximadamente 8-10 cm, lo que representa 1/5 de la altura de la botella de seleccionada (aprox. 42 cm).

-La altura de lecho puede ser considerada baja, ya que desaprovechamos un importante volumen del recipiente en la configuración de lecho fijo (entrada descendente del líquido). Para una configuración de lecho fluidizado, con una entrada ascendente del fluido (Fig.V.6) y, en teoría más efectiva, la altura de lecho ensayada resulta excesiva para conseguir una buena dispersión.

- Bajo las condiciones de ensayo anteriormente establecidas, ha sido necesario utilizar un caudal mínimo de 30 l/min para obtener presiones de trabajo de 1 bar, característica de redes de baja presión.

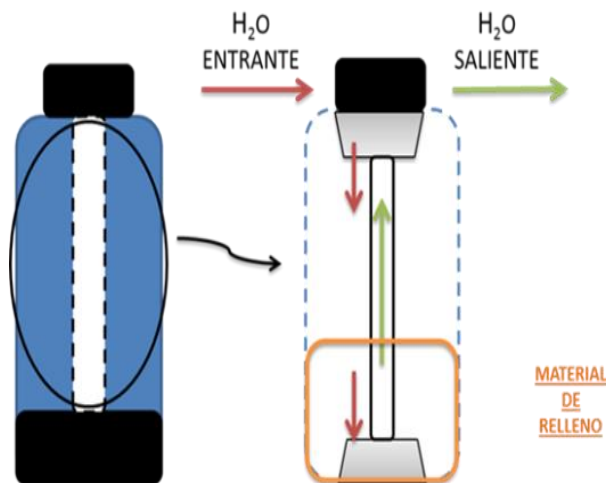


Fig.V.6. En la imagen de la izquierda podemos observar el esquema de la circulación del agua dentro de la botella.

V.3.2.6. Ensayos en filtro de adsorción de plaguicidas

Se estudió la cinética de adsorción durante 24 h en contacto del agua contaminada con el relleno arcilloso de las diferentes arcillas seleccionadas, se tomaron muestras de agua a diferentes tiempos de contacto (0.5, 1, 2, 4, 8 y 24 h). Además, se realizaron la cinética de adsorción de la antracita y el carbón activo sin la arcilla (blancos). Todos los ensayos se hicieron por duplicado. Para la determinación de los plaguicidas se utilizó la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Esta metodología ya fue explicada en capítulo III apartado III.3.2.4.1.

V.3.2.7. Estudio de la reciclabilidad de los pellets para la fabricación de cerámica

Las arcillas empleadas en el filtro y una vez terminado el proceso de eliminación de plaguicidas, fueron sometidas a un ensayo de posible reciclado o de valorización de las mismas, una vez agotada su capacidad adsorbente, para la fabricación de materiales cerámicos de construcción (ladrillos, tejas, etc...) siguiendo el siguiente esquema (Fig.V.7.). Estos estudios solo se realizaron para el caso de los pellets.

I. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- Trituración y molienda
- Amasado

II. EXTRUSIÓN EN VACÍO

III. ENSAYOS RELACIONADOS CON EL PROCESO DE SECADO

- Contracción lineal de secado
- Densidad aparente en seco
- Resistencia mecánica a la flexión en seco

IV. ENSAYOS RELACIONADOS CON EL PROCESO DE COCCIÓN

- Cocción a tres temperaturas (850°C , 950 ° C y 1050 ° C)
- Contracción lineal en cocido
- Densidad aparente en cocido
- Resistencia mecánica a flexión en cocido
- Absorción al agua
- Pérdida de peso en cocción

Fig.V.7. Estudio de reciclabilidad seguido.

V.3.2.7.1. Preparación del material

Después de la realización de los ensayos de adsorción, los pellets que mantenían retenidos a los pesticidas fueron sacados del filtro y secados a unos 50°C para eliminación de la humedad. A continuación, fueron tamizado con criba de 3 mm para separarlo del material inerte (antracita) y seguidamente fue pasado por el molino laminador (Fig.V.8.a) y el molino de bolas para hacerlo polvo.

Seguidamente, se preparó una mezcla de arcilla que ya había sido previamente caracterizada y ensayada. Estas arcillas patrón son materias primas básicas (RA) que se utilizan en distintas proporciones para la elaboración de

materiales de construcción en las industrias cerámicas de la provincia de Jaén (Bueno, S. & Álvarez de Diego, J., 2008). La mezcla estaba compuesta por un 25% de arcilla Rubia (1.54 kg), un 50% de arcilla negra (3.08 kg) y un 25% de arcilla roja (1.54 kg). Sobre esta mezcla (Fig.V.8.b)) se añadió un 20% de los pellets de carnauba contaminados (1.23 kg).

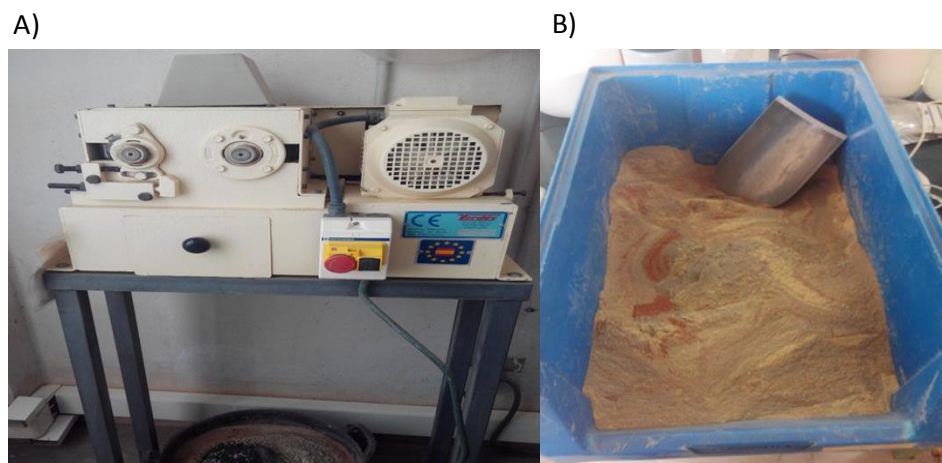


Fig.V.8 a) molino laminador, donde los pellets son molidos, y b) mezcla con las arcillas patrón

V.3.2.7.2. Métodos de conformado mediante extrusión

Se realizó a partir de las mezclas formuladas en el apartado anterior, después de moltarlas por un molino de martillos. Antes de la extrusión, se realizó el amasado en una amasadora donde se introduce la mezcla correspondiente (Fig.V.9.a)) y se fue añadiendo agua destilada de forma progresiva hasta conseguir una consistencia de trabajo adecuada (aproximadamente 15-20 % de agua) (Fig.V.9.b)). La consistencia se mide mediante un penetrómetro de bolsillo (Fig.V.10.a)), el cual determina la resistencia a la penetración, La consistencia es la cohesión y adhesión de las partículas de una determinada masa o conjunto de material y depende fundamentalmente de la humedad y de la plasticidad. La

plasticidad de la arcilla es el parámetro que condiciona el conformado. En el presente trabajo se ha trabajado a una consistencia aproximada de 1.4 kg/cm².

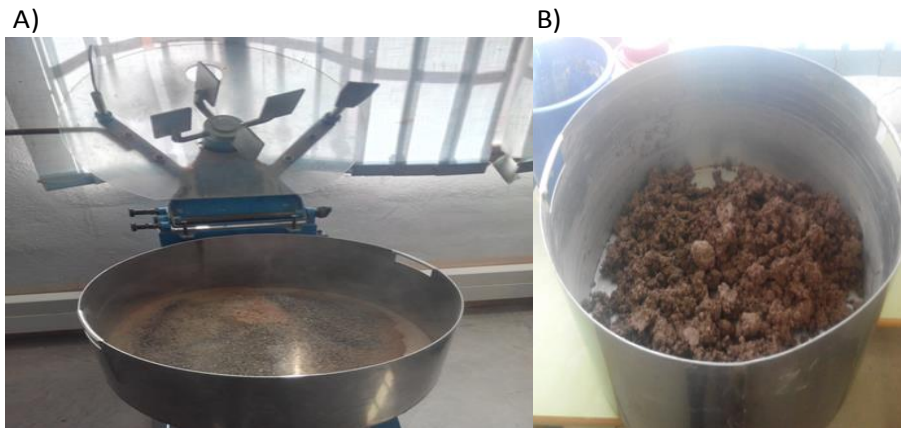


Fig.V.9. a) mezcla con las arcillas patrón en la amasadora, b) mezcla de las arcillas húmeda antes de introducirla en la extrusora.

La extrusora empleada es de tipo hélice (Fig IV.10.b)). El sistema de hélice es el más generalizado debido a que se logra una producción continua, se trabaja en vacío de 85-90 %. Una vez se introduce el material, este es desplazado, gracias a la hélice, a lo largo de la extrusora y pasa a través de una rejilla hasta llegar a la boquilla que le da la forma deseada al material obtenido. En este caso se ha usado una boquilla rectangular de aproximadamente 28 x 17 mm.

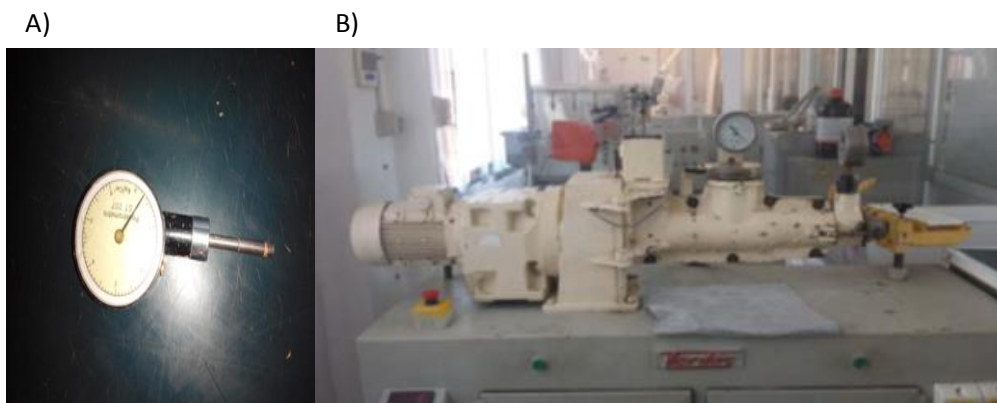


Fig.V.10. a) penetrómetro de bolsillo y b) extrusora utilizada.

Se obtuvieron entre 36-40 probetas para las tres mezclas con cada uno de los diferentes pellets contaminados (cloisite® 10A, CTI-HDTMA y CTI-Fe) de dimensiones 120x28x17 mm aproximadamente como se muestran en la Fig.V.11. Las probetas húmedas (en verde) fueron marcadas con “el patrón comparador” (L verde) (Fig.V.11.a)) el cual nos indicó la distancia que existía entre las incisiones punteadas (100 mm), y pesadas (M verde), lo que nos permitió conocer la contracción y la pérdida de peso que ha experimentado la probeta durante el secado. Para los ensayos de las probetas en seco, se situaron las probetas en bandejas frente a un ventilador 24 horas aproximadamente. Es importante que las bandejas sean de rejilla para conseguir que la humedad no quede retenida y se acumule en la base de la probeta (Fig.V.11.b)). Con este paso se consigue que cuando las probetas entren en la estufa (110 °C) ya hayan perdido buena parte de la humedad. Estas probetas son denominadas probetas en seco.

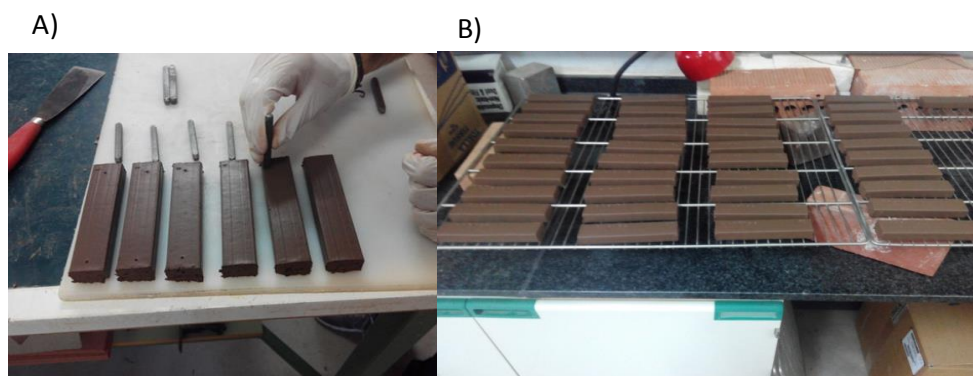


Fig.V.11. Probetas obtenidas de la extrusora preparadas con las arcillas contaminadas a) húmedas y b) secas.

V.3.2.7.3 Caracterización de las probetas (secadas y cocidas)

La caracterización de las probetas se realizó siguiendo los diversos ensayos que describiremos resumidamente a continuación:

CAPÍTULO V

a) Agua de amasado y contracción lineal de secado. Inmediatamente después de ser extrusionadas, se marcaron y pesaron las probetas de cada mezcla (Lverde y Mverde) tal y como se ha mencionado anteriormente. Tras su secado en la estufa, se dejan enfriar en un desecador y de nuevo se pesan (M seco). Por último, se miden con el reloj comparador (Fig. V.12.) (L Seco).

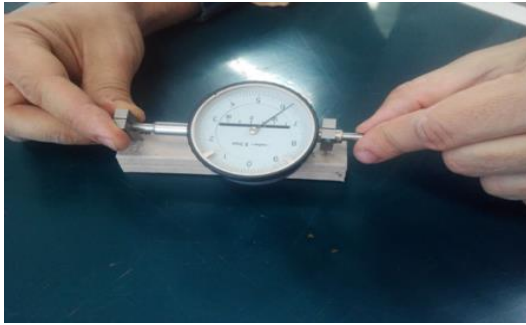


Fig.V.12. Reloj comparador utilizado

De esta forma se calcula:

$$\% \text{ Contracción de secado} = (L \text{ verde} - L \text{ seco}) / (L \text{ seco}) \times 10$$

Ec.V.2.

El % de agua de amasado es la cantidad de agua añadida durante el proceso de amasado de la mezcla y se calcula:

$$\% \text{ Agua de amasado} = (M \text{ verde} - M \text{ seco}) / (M \text{ seco}) \times 100$$

Ec.V.3.

b) Densidad (ρ) aparente en seco y en cocido. El método más comúnmente empleado en la industria cerámica para la determinación de la densidad aparente de piezas consiste en pesar la pieza y determinar el volumen de la misma basándose en el principio de Arquímedes, es decir, el peso de volumen desalojado

durante la inmersión. El líquido más adecuado para realizar estas pruebas de inmersión es el mercurio, puesto que es el único líquido que, debido a su alta tensión superficial, no moja la cerámica y, por lo tanto, es una medida directa del volumen real desalojado.

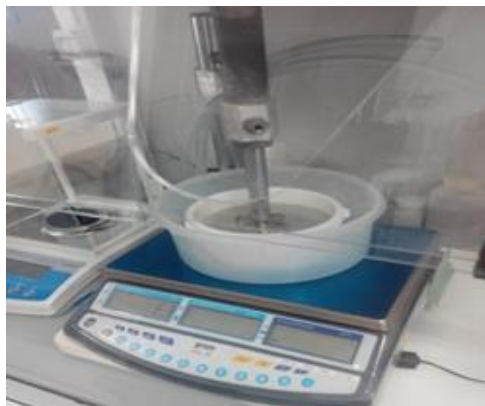


Fig.V.13. Dispositivo de medida de la densidad aparente.

Este método tenderá a desaparecer debido a la gran toxicidad que presenta el mercurio. El equipo de determinación de la densidad aparente (Fig.V.13.) consta de un sistema de inmersión de la pieza y de un recipiente o cubeta de mercurio que está situado sobre una báscula de precisión 0,01 g. dentro de una campana de gases. El procedimiento consiste en pesar las probetas y en medir en mercurio el empuje de las probetas para calcular la densidad aparente (DAP). El procedimiento para el cálculo de la densidad aparente de las probetas cocidas es idéntico al seguido para el de las probetas en seco. La única diferencia es que en la densidad aparente en seco se pesan nueve probetas por cada mezcla, mientras que para la densidad aparente en cocido se pesan tres probetas cocidas a cada una de las temperaturas de tratamiento térmico consideradas (850 °C , 950 °C y 1050 °C).

$$\text{Densidad Aparente en Seco} = \frac{M \text{ seca} * \text{Densidad Hg} \left(13.63 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)}{\text{Empuje Seco}}$$

Ec.V.5.

c) Resistencia mecánica a la flexión en seco y en cocido. La resistencia mecánica de los materiales obtenidos se determina hallando su resistencia a la flexión (flexión: encorvamiento transitorio que experimenta un sólido por la acción de una fuerza que lo deforma elásticamente) en un equipo de flexión o máquina universal de ensayos (Fig.V.14.). En primer lugar, se midió el largo y el ancho de cinco probetas secas (flexión en seco) y para la flexión en cocido se midieron seis probetas por temperatura (850°C, 950°C y 1050°C) anotándose todas las medidas en el registro correspondiente. Para medir la resistencia mecánica se comprobó que el rodillo superior se encontraba centrado y paralelo con respecto a los dos rodillos inferiores. La distancia entre rodillos fue de 100 mm mientras que la velocidad de rotura fue de 10 mm/min en seco y 5 mm/min en cocido.

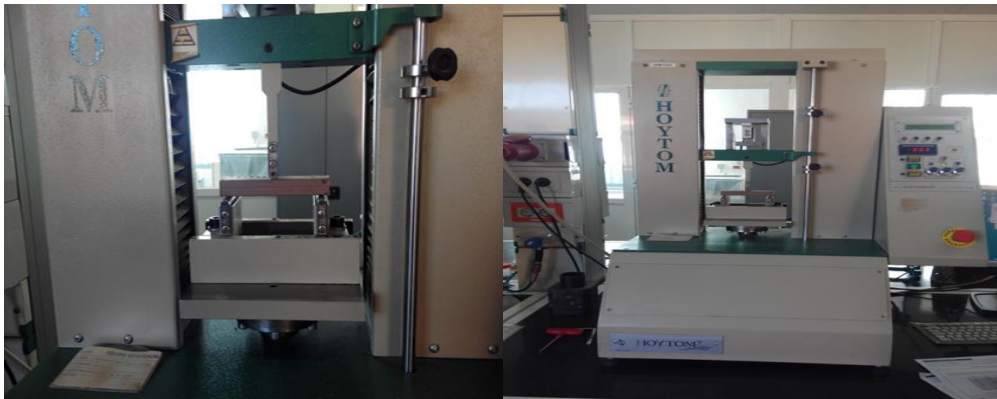


Fig.V.14. Equipo donde midieron los ensayos de resistencia mecánica a la flexión.

Una vez situada la probeta sobre el puente de flexión y centrada sobre los rodillos del soporte, se aproximó al apoyo superior hasta que se encontró a unos 2 mm de la pieza. El ensayo se inició introduciendo los valores de espesor y anchura de la probeta en el software de control, tras lo cual la cruceta descendió. El equipo se detuvo automáticamente cuando detectó la rotura de la probeta. Se anotó la carga de rotura: F MAX (MPa), y R SECO (Kg/ cm²) de cada una de ellas, que el equipo calculó automáticamente. La resistencia mecánica de flexión se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Resist. Mec. Flex.} = \frac{3 * \text{Fuerza (N)} * \text{Separación (mm)}}{2 * \text{Anchura(mm)} * (\text{espesor(mm)})^2} * \frac{100}{9,81} * 100$$

Ec.V.6

d) Contracción lineal de cocción. El cálculo de este parámetro se realizó automáticamente (mediante un sistema informático) teniendo en cuenta los datos introducidos tanto para la densidad aparente en seco como para en cocido.

e) Absorción en agua. Este parámetro es referido al peso de la probeta cocida, determinado en 2 probetas. Se pesaron tres probetas cocidas (M cocido) por cada una de las temperaturas de cocción (850°C, 950°C y 1050°C) correspondiente a cada mezcla. Para la determinación de la absorción de agua en las probetas cocidas, se sumergieron en un baño de agua hirviendo durante dos horas; se enfriaron dentro del baño media hora y, posteriormente, se continúan enfriando en una bandeja con agua fría. Finalmente se secaron superficialmente con un paño húmedo y se pesaron (M Hidra) anotando los datos. Este % de absorción de calcula:

$$\% \text{ Absorción en agua} = \frac{\text{M Hidra} - \text{M Cocido}}{\text{M Cocido}} * 100$$

Ec.V.7

f) Pérdida de peso en cocción. Se pesaron tres probetas secas antes del tratamiento de cocción (Mo) y después del tratamiento correspondiente (Mf), y se halló la diferencia.

V.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.4.1. Análisis orgánico elemental de C, H y N de las arcillas ensayadas en estudio previo a nivel de laboratorio

Este análisis resulta fundamental para determinar el papel que las modificaciones con cationes orgánicos con respecto a las arcillas inorgánicas, así como en las comerciales ya obtenidas como orgánicas. Estos análisis se muestran en la Tabla V.3.

Tabla V.3. Análisis elemental de la CTI sin modificar y modificada con diversos cationes orgánicos y de las arcillas comerciales utilizadas.

	C (%)	N (%)	H (%)
CTI (sin carbonatos)	0.43	<0.05	0.81
CTI-HDTMA	11.7	0.70	2.40
CTI-Fe	0.41	<0.05	0.89
CTI-CH4	7.65	1.28	1.93
CTI-CH6	19.6	3.64	3.79
Cloisite® 15	33.8	1.08	6.31
Cloisite® 20	28.4	0.93	5.36
Cloisite® 30B	19.5	3.78	0.91
Cloisite® 10A	26.8	3.60	4.40
Bentonite® SD1	37.7	1.12	6.40
Bentonite® SD3	33.5	0.98	5.68
Bentonite® EW	0.63	<0.05	0.89
Nanomer® Clay	28.8	1.35	4.85

Las arcillas inorgánicas (CTIsc, CTI-Fe y Bentonita EW) mostraron contenidos muy bajos en Carbono (Fig.V.3), menores que la unidad, en estos elementos, dada la práctica ausencia de materia orgánica, mientras que las orgánicas,

tanto las preparadas por nosotros como las obtenidas a través de distintos suministradores presentan contenido diverso. En general las preparadas por nosotros (CTI-HDTMA, CTI-CH4 y CTI-CH6) desplegaron un contenido medio de materia orgánica, mientras que las muestras comerciales tenían un contenido más alto, lo que también le confería una muy baja densidad y muy alta hidrofobicidad.

V.4.2. Estudio preliminar de adsorción de plaguicidas en las arcillas de partida previamente modificadas y comerciales

El objetivo en este apartado será el de identificar de todos los materiales inicialmente seleccionados, cuales daban los mejores resultados en la eliminación de los pesticidas del agua a nivel de ensayo de laboratorio, para su utilización como material filtrante. Se realizaron experimentos de adsorción de cada uno de las arcillas comentadas en el apartado V.3.1.1 del presente capítulo.

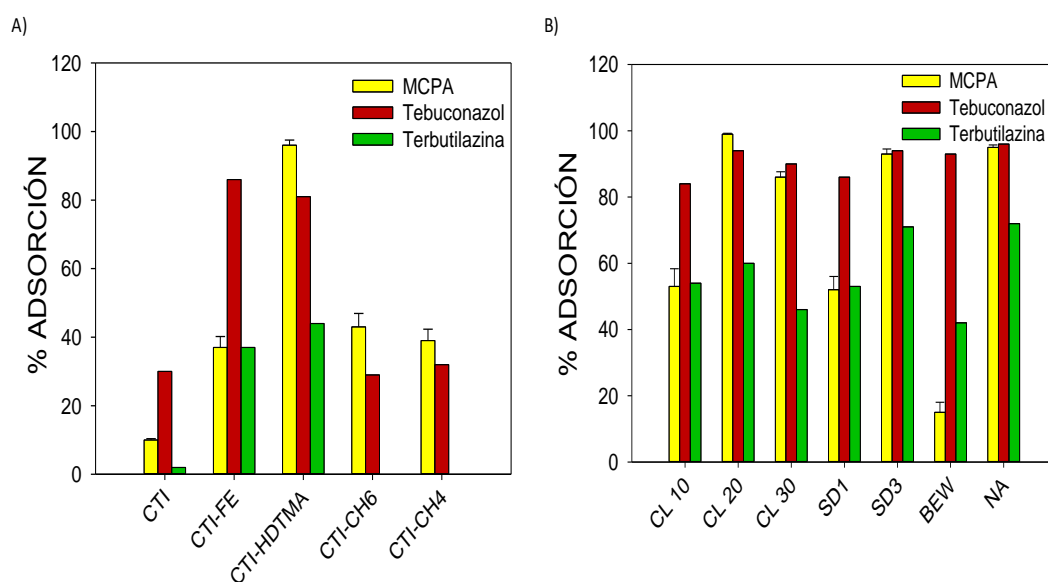


Fig.V.15. Porcentajes de adsorción de terbutilazina, tebuconazol y MCPA a concentración inicial de 1mg/l dispuestos a la vez, sobre la arcilla natural de bajo coste sin modificar y modificadas a), las arcillas comerciales b), a una relación sólido disolución 20 mg: 8ml.

En la Fig.V.15 se muestran los porcentajes de adsorción de terbutilazina, tebuconazol y MCPA en las arcillas modificadas y las comerciales. Cabe destacar, que la arcilla natural sin modificar CTI aunque ya descarbonatada, presentó muy baja capacidad de adsorción para los tres plaguicidas, probablemente debido a que las mayor parte de las posiciones de cambio de la esmectita estarán ocupadas por el calcio, como sugiere su análisis químico mostrado más abajo en la Tabla V.4 que indica un alto contenido de este catión: Precisamente este catión es de los que menos facilita la apertura interlaminar y por tanto, la adsorción queda en gran parte limitada a la superficie externa, o bordes interlaminares por lo que esta arcilla carece de interés para ser usada en el filtro. Sin embargo, las diferentes modificaciones llevadas a cabo permiten observar un aumento en los % de adsorción para los tres plaguicidas:

a) La modificación con quitosano (CTI-CH6/CTI-CH4), no obstante son las que dieron los % de adsorción más bajos, siendo incluso de 0% para la terbutilazina (Fig.v.15a)), probablemente debido a que las grandes moléculas de polímero a pesar de aumentar el carácter hidrófobo, el gran tamaño de este polímero ejerce a la vez un efecto de bloqueo de la interlámina y a su vez los grupos amino del quitosano no son los mejores atrayentes de la terbutilazina. Por otro lado, estos grupos aminos protonables, hacen que este herbicida no sea adsorbido en estas arcillas orgánicas, no llegando a ser compensados por la parte hidrófoba de la cadena polimérica. Sin embargo, mejora de forma notable la adsorción del herbicida ácido/aniónico (MCPA), como consecuencia, precisamente por la introducción de esos grupos amino que junto con la parte hidrófoba del polímero facilita la adsorción de las moléculas ácidas del MCPA (Celis et al., 2012) por enlace polar-iónico, a la vez ayudado por la interacción hidrófoba de ambas partes orgánicas tanto de la molécula de MCPA como del polímero quitosano. De todas formas, esta modificación en sus dos formas ofrece porcentajes de eliminación muy bajos y no parece adecuada para ser aplicada en el filtro.

b) La CTI modificada con Fe^{3+} (CTI-Fe), presenta una buena sustitución del Ca^{2+} y Mg^{2+} , por Fe^{3+} , que se sabe, puede estar en la interlámina en sus distintas

formas hidroxiladas o pseudopoliméricas (Rengasamy & Oades, 1977, Celis et al., 1997b). La CTI-Fe se comporta moderadamente bien frente a la terbutilazina (60%) y tebuconazol (90%), aunque sea algo bajo para el herbicida ácido (20%) (Fig.v.15a)). Esto tiene su explicación en que las distintas formas hidratadas del Fe^{3+} en la interlámina le confieren a este espacio un cierto carácter ácido precisamente debido al agua asociada a los cationes. Esta situación, facilita la protonación de la terbutilazina y el tebuconazol, adsorbidos inicialmente como moléculas que posteriormente se protonan, permitiendo el acceso de nuevas moléculas en la interlámina (Laird et al., 1996; Celis et al., 1997b). Esto está más favorecido en el caso del tebuconazol por ser más polar y soluble. El MCPA se adsorbe como molécula neutra, de ahí también su mediana adsorción (Cox et al. 2000a). Por tanto, en principio esta arcilla inorgánica saturada en Fe^{3+} puede ser adecuada para ser ensayada en el filtro.

c) La arcilla orgánica (CTI-HDTMA) presentó una capacidad de adsorción medianamente buena frente a la terbutilazina (40%), mientras que para el tebuconazol y el MCPA presentó porcentajes de adsorción muy altos del 80% y 95% respectivamente (Fig.v.15a)). De nuevo, los grupos aminos de los alquilamonios parecen ser un impedimento para alcanzar mejores adsorciones de terbutilazina, no obstante, dados los resultados de los otros 2 pesticidas, su uso en el filtro parece viable.

Las arcillas comerciales, como muestran los resultados de adsorción de los tres plaguicidas, se presentan en la Fig.V.15b), presentan un comportamiento ligeramente mejor que para las arcillas modificadas. Asimismo, las arcillas comerciales presentaron porcentajes de adsorción de plaguicidas bastante altos, comprendidos entre un 50% y un 90%, salvo para arcilla inorgánica BEW, que es una bentonita saturada en Na^+ . Precisamente por estar saturada en Na^+ , es la que presenta mayor adsorción de tebuconazol, dada que la alta hidratación de este catión facilita la apertura de las láminas y la entrada de una molécula altamente polar y soluble en agua como el tebuconazol. Salvo esta última, todas las arcillas comerciales orgánicas parecen adecuadas para ser ensayadas en el filtro.

Estos resultados nos permiten hacer un escrutinio preliminar, y seleccionar en primer lugar la arcilla local CTI sin carbonatos (CTI_{sc}) y modificada con Fe³⁺ (CTI-Fe) y con HDTMA (CTI-HDTMA), porque a la misma vez presentaban un buen comportamiento y porque podrían significar un valor económico potencial para la zona rural de Andalucía donde está ubicado el yacimiento, objetivo último y fundamental de los proyectos donde se encuadra esta Tesis. Además, seleccionamos la arcilla comercial Closite® 10A (CLO), por presentar un comportamiento similar a ambas CTIs y por ser la de más fácil suministro en grandes cantidades, a modo comparativo. Estas tres arcillas serán, por tanto, las que usaremos en los ensayos de granulación, pelletización y pegados de arcilla a la antracita, además de para su posterior uso en el filtro. Previamente fue complementada su caracterización de forma más profunda.

V.4.2. Caracterización de las arcillas previamente seleccionadas

A continuación, presentaremos los resultados de caracterización de las arcillas modificadas seleccionamos en el apartado anterior.

A) Composición química inorgánica de las arcillas seleccionadas

A continuación, en la Tabla V.4., se muestra el análisis químico de la arcilla natural CTI, descarbonatada (CTI_{sc}), además de las que fueron modificadas (CTI-Fe y CTI-HDTMA). En primer lugar, se puede comprobar como la arcilla descarbonatada presentó una reducción significativa del contenido de Ca²⁺ y de las pérdidas por calcinación (PC), asociada a la elevada presencia de calcita en la arcilla original. Las arcillas modificadas, mostraron una pérdida adicional de calcio debido a la sustitución catiónica de este modo, para la CTI-Fe se produjo una importante disminución de Ca²⁺ y Mg²⁺ acompañados del correspondiente aumento de Fe³⁺, que denota una muy buena sustitución y una disminución del valor de PC, correspondiéndose con el menor grado de hidratación del Fe³⁺ con respecto a Ca²⁺ y Mg²⁺ como cationes de cambio.

Tabla V.4. Composición química de la arcilla CTI natural, descarbonatada (CTI_{sc}) y modificada con un catión férrico (CTI-Fe) y modificada por catión orgánico HDTMA (CTI-HDTMA).

	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	SO ₃	PC ^a
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CTI	43.9	8.5	3.31	0.1	2.1	20.0	0.2	1.6	0.4	0.1	0.1	19.9
CTI _{sc}	52.49	11.59	4.34	0.04	2.14	9.41	0.38	2.18	0.61	0.12	N.D.	14.49
CTI - HDTMA	52.33	10.02	3.97	0.04	1.80	5.17	0.30	1.74	0.52	0.11	N.D.	22.56
CTI -FE	60.89	11.25	13.83	N.D.	1.53	0.16	0.35	2.01	1.03	0.04	0.24	6.87

^a pérdidas por calcinación

Los resultados para la CTI-HDTMA (Tabla V.4) muestran una disminución al 50% de la saturación de Ca²⁺ y Mg²⁺ a la vez que un aumento significativo de las pérdidas por calcinación (PC) asociadas al catión orgánico (HDTMA). De hecho, de forma adicional se realizó el análisis elemental de esta arcilla donde mostró la siguiente distribución de elementos asociados a la fracción orgánica: 11.7 % de C, 2.4 % de H y 0.7 % de N, frente a un contenido prácticamente nulo de estos mismos elementos en la muestra CTI_{sc} y CTI-Fe. Para la Cloisite® 10A (CLO) el análisis elemental fue de: 26.8 % de C, 4.4% de H y 3.6% de N, presentando de esta forma porcentajes superiores a los obtenidos en la CTI-HDTMA. Sin duda esta esmectita orgánica comercial tiene, dado la diferencia de contenidos en % de N, una saturación en catión orgánico muy superior a la conseguido en el caso de la CTI-HDTMA, que conserva casi un 5% de saturación en cationes inorgánicos.

B) Superficie específica

La Tabla V.5. muestra los valores obtenidos para la superficie específica (S_{BET}) de la CTI sin carbonatos (CTI_{sc}), las modificadas con el catión Fe³⁺ (CTI-Fe), con HDTMA (CTI-HDTMA) y la arcilla comercial (CLO).

TablaV.5. Superficie específica (S_{BET}) de las muestras de arcilla naturales tratadas y la arcilla comercial.

Muestra	Superficie Específica (m^2/g)
CTI _{sc}	69.3
CTI-Fe	105.0
CTI-HDTMA	19.7
CLOISITE® 10 ^a	20.0

Las arcillas tanto orgánicas como inorgánicas (CTI_{sc}) presentaron valores de S_{BET} bajos debido a la dificultad que encuentran las moléculas de nitrógeno para acceder a la interlámina por lo que sólo acceden a la parte más superficial y externa de las arcillas (Aylmore et al., 1970). No obstante, no poseen una S_{BET} tan baja como las arcillas orgánicas donde el tamaño grande de los cationes orgánicos producen un bloqueo mayor (Gámiz et al., 2015), de forma que los valores de S_{BET} más bajos se obtuvieron para la CLO (20.0 m^2/g) y la CTI-HDTMA (19.7 m^2/g). El mayor valor de S_{BET} lo presentó la CTI-Fe (105 m^2/g), esto puede ser debido a que la presencia de Fe^{3+} puede formar precipitados de protóxidos u óxidos amorfos (Alrichs, 1972, Celis, 1996) contribuyendo de esta forma al incremento de la superficie específica (Feller et al., 1992, Borgnino et al., 2009).

C) Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos de los agregados orientados secados al aire de las arcillas naturales modificadas y la arcilla comercial, se muestran en la Fig.V.16. El espaciado basal (d_{001}) correspondiente a la muestra de CTI_{sc} fue de 13.73 Å (Fig.V.16.). El aumento de d_{001} de la CTI-Fe (14.20 Å), confirma la presencia de este catión en forma hidratada y quizás hidrolizada en la interlámina. La falta de definición y anchura de esta difracción, sugiere un desorden de apilamiento en las láminas probablemente debido a la precipitación de pequeñísimas partículas en

forma de oxohidróxidos de Fe^{3+} que también justificarían el aumento de superficie específica ya observada (Tabla V.5). Por otro lado, las organoarcillas, (CTI-HDTMA y CLO) son las que obtienen mayores aumentos en los d_{001} , 19.7Å y 20.0 Å, respectivamente (Fig.V.16.). Estos resultados estarían confirmando la presencia de los cationes en las interláminas del mineral y que de acuerdo con diversos autores (Jaynes et al., 1991a,b; Socías-Viciana et al., 1998; Celis et al., 2002a; Cruz-Gúzman et al., 2004; Roberts et al., 2006) este espaciado de $d_{001}=19.7\text{Å}$ se corresponde con una monocapa en la interlámina de ambas arcillas (CTI-HDTMA y CLO), con los cationes orgánicos ordenados casi perpendicularmente a las láminas de arcilla formando una estructura parafínica .

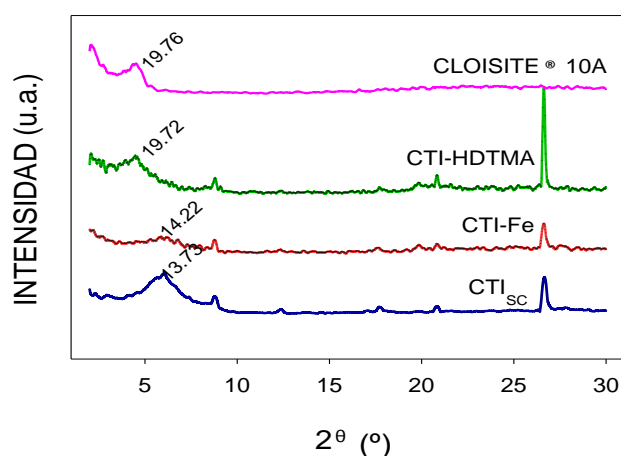


Fig.V.16. Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las arcillas: Cloisite® 10A, CTI-Fe y CTI-HDTMA.

D) Análisis termogravimétrico

En la Fig.V.17. se presentan la comparación de la curva termogravimétrica (TG) obtenida de la arcilla natural sin modificar (CTI_{sc}) frente a la curva obtenida de las arcillas orgánicas (CTI-HDTMA y CLO) y la CTI-Fe. Este análisis se realizó, para poder estudiar la interacción entre el catión orgánico y las láminas de arcillas. La curva TG adquirida para la muestra sin carbonato y sin modificar se caracteriza principalmente por dos pérdidas de masa (Fig. V.17): la primera de ellas alrededor

de los 160°C, que se debe a la pérdida de agua interlaminar o de hidratación, y la segunda en torno a los 700°C, debida a la deshidroxilación de la lámina de arcilla. La curva TG de arcilla inorgánica (CTI-Fe) se caracterizó por una fuerte pérdida de masa en este caso a temperatura más baja, a aproximadamente 100°C, debido a que el Fe^{3+} se hidrata muy fácilmente, pero sobre todo a que la parcial hidrólisis del agua asociada a la primera esfera de coordinación, amortigua el potencial iónico, haciendo más débil la atracción de dichas moléculas de agua lo que facilita su pérdida a más baja temperatura. Adicionalmente, y de forma general presentaron dos pérdidas de masa importantes, asociadas a efectos endotérmicos, una primera entre 100-200°C debido a la pérdida de agua de hidratación del catión interlaminar y una segunda pérdida, en este caso más pequeña, sobre 700-800°C, por deshidroxilación de la lámina de arcilla (Grim 1960).

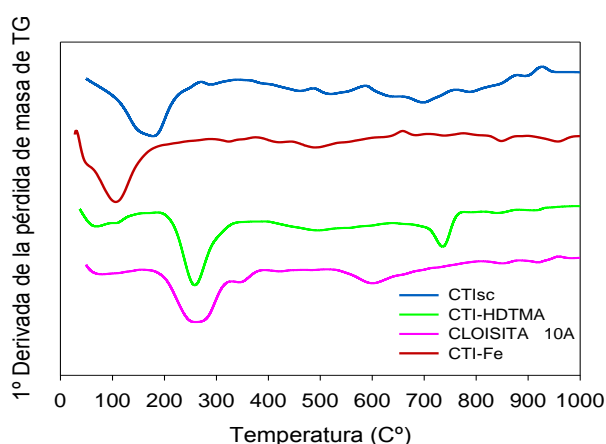


Fig.V. 17. presenta la curva termogravimétrica (TG) de la arcilla saturada con catión orgánico (CTI-HDTMA), la inorgánica CTI-Fe y se compara con la CTIsc y la arcilla comercial Closite®10 A.

Por otro (Xi et al., 2005), la descomposición térmica de las arcillas orgánicas (CLO y CTI-HDTMA) tuvo lugar en tres etapas (Fig. III.19.): una primera muy pequeña debida a la pérdida del agua residual de hidratación de la interlámina (50°C-100°C), una segunda pérdida de masa y más importante, localizada entre 200-500°C,

la cual se puede relacionar con la oxidación y pérdida de los cationes orgánicos y una tercera pérdida de masa, por encima de los 500°C, la cual se atribuye a la deshidroxilación de las láminas de arcilla. Cabría destacar que estos resultados obtenidos en las organoarcillas (CLO y CTI-HDTMA) están de acuerdo con trabajos bibliográficos previos, sobre la descomposición térmica de organo arcillas (Hermosin M.C., et al., 1985; Cornejo, J. & Perez-Rodriguez, J.L., 1985; Yariv, 2004; Lapidés et al., 2011).

V.4.3. Preparación de gránulos, pellets y pegados de arcillas

A. Gránulos

La estrategia de granulación de arcillas resulta fundamental y necesaria para su correcta integración como material adsorbente en los diferentes equipos (filtros, columnas de adsorción, etc...) propuestos para el tratamiento de aguas contaminadas, tanto para evitar el arrastre de partículas pequeñas a través de la malla que delimita el filtro, como para reducir o controlar el fenómeno de hinchamiento que presentan las esmectitas en medio acuoso.

En la Tabla V.6. se muestran los resultados obtenidos durante el proceso de granulación en función de las diferentes proporciones de aglomerantes tanto como los diferentes tipos de estos ensayados y con las diversas arcillas que seleccionadas. La resina presentó cierta dificultad a la hora de fabricar los gránulos a contenidos bajos de esta y solo resultó eficaz en el proceso de granulación cuando su proporción era de un 30%.

De esta tabla (Tabla.V.6), podríamos destacar que el % de formación de gránulos formados con la cera de abeja y en la cera carnauba fue prácticamente el mismo, siendo algo superior el porcentaje de la primera. Además, resaltar que existe una relación directa entre la cantidad de aglomerante utilizado y el % de gránulos obtenido. En general, para las todas las arcillas ensayadas, la resina fue el aglomerante que presentó menor porcentaje de gránulos preparó, incluso aumentado la cantidad de aglomerante a un 30%, frente al obtenido en las ceras. Los mayores

CAPÍTULO V

porcentajes de formación de gránulos se mostraron para aquellos que fueron preparados con cera carnauba, con una cantidad de 25 % p/p, donde la CTI-Fe, CTI-HDTMA y CLO, alcanzaron porcentajes de obtención de gránulos de un 48%, 47% y un 56%, respectivamente. Asimismo, la utilización de este tipo de aglomerante puede ser una garantía solidez, frente al resto, y por tanto, será el más recomendable para emplearla en la preparación de pellets y pegados de arcilla en antracita.

Tabla V.6. Porcentajes de obtención de gránulos en función de tipo de arcilla, y tipo y cantidad de aglomerante utilizado para su fabricación

CTI-Fe		Tipo de aglomerante		
% de aglomerante	Cera de abeja	Cera Carnauba	Resina	
15%	27%	48.6%	-----	
20%	46.3%	33%	-----	
25%	45.3%	48%	-----	
30%	-----	-----	40.33%	
CTI-HDTMA		Tipo de aglomerante		
% de aglomerante	Cera de abeja	Cera Carnauba	Resina	
15%	46.66%	44.66%	-----	
20%	48.33%	50%	-----	
25%	51%	47%	-----	
30%	-----	-----	40%	
CLOISITE® 10A		Tipo de aglomerante		
% de aglomerante	Cera de abeja	Cera Carnauba	Resina	
15%	45%	-----	42%	
20%	-----	51%	-----	
25%	48%	56%	-----	
30%	-----	-----	43%	

B. Pellets:

La selección de la mejor relación arcilla/aglomerante/antracita se obtuvo a raíz de los ensayos previos de disolución en agua de los gránulos (Fig.V.20) y los porcentajes de adsorción que presentaron (Fig. V.26). De esta forma el procedimiento y las cantidades para la fabricación de pellets fue el siguiente: se tomaron 144 g de aglomerante y 480 g de arcilla, esta mezcla fue calentada en una placa calefactora a unos 80 C°.

Para ello se optó por la cera carnauba como aglomerante y un porcentaje de aglomerante situado entre el 30-32% con respecto a la cantidad de arcilla. Para que la mezcla fuera correcta y homogénea, se utilizó una amasadora como se muestra en la siguiente figura (Fig.V.5a)). Para una correcta mezcla de la cera carnauba, se necesitó un 30 % con respecto a la cantidad de arcilla (CTI-HDTMA y cloisite® 10A), mientras que para la CTI-Fe se necesitó un % algo superior (32.5 %), para que de esta forma se pudieran fabricar correctamente los pellets. Finalmente, la combinación obtenida fue pasada por la extrusora dando lugar a la formación de los pellets (Fig.V.5b)) que se dejaron enfriar al aire (Fig.V18.) Dentro de la botella se ha dispuesto un lecho de filtro formado por una relación en peso 40 % arcilla: 60 % antracita siguiendo las recomendaciones de algunos estudios bibliográficos (Moazde & Viraraghavan, 2006; Beall, 2003).



Fig.V.18. Imagen de los diferentes pellets que se fabricaron.

C. Pegados en antracita:

En base a la bibliografía (herrera et al., 2004), y según los resultados obtenidos en la preparación de los gránulos, y tras unos ensayos previos, se seleccionó la mejor relación arcilla/aglomerante/antracita que fue 480 g de arcilla /240g de aglomerante/ 2400g de antracita. Hay que destacar que se utilizó la misma cantidad de arcilla que para la preparación de pellets para poder comparar ambos los estudios de adsorción en ambos tipos de adsorbentes.

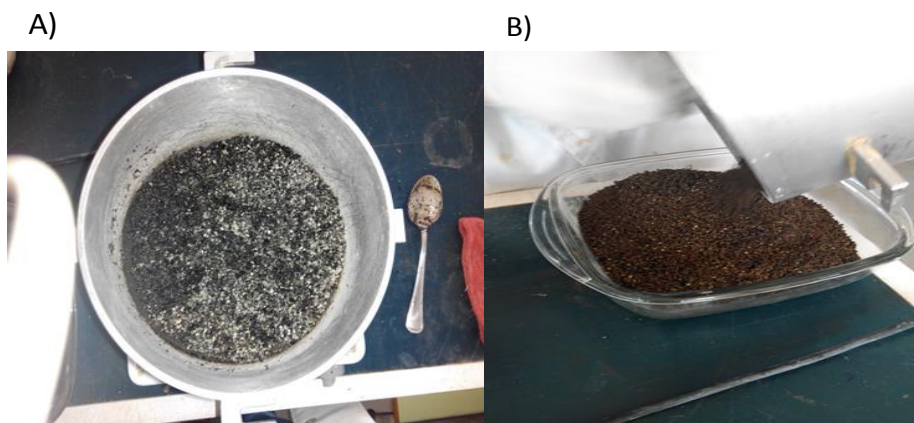


Fig.V.19. Imágenes del aspecto final de las arcillas CTI-HDTMA a) y CTI-Fe b) pegadas en antracita.

El aglomerante seleccionado fue el mismo que para la preparación de pellets, la cera carnauba, ya que fue la que mejor resultados obtuvo en los ensayos previos. La mezcla de antracita y la cera fue calentada hasta una temperatura de 80°C para favorecer la fusión del aglomerante. Sobre esta mezcla caliente se añadió lentamente la arcilla, manteniendo la agitación suave con una varilla, favoreciendo así la homogenización y la deposición de la arcilla sobre la superficie de los granos de antracita. Finalmente se dejó enfriar la mezcla para que solidificara la cera y consolidar las partículas obtenidas (Fig.V.19).

V.4.3.1. Caracterización de los gránulos, pellets y pegados

En este apartado se exponen los resultados obtenidos de la caracterización de cada una de las formulaciones que se prepararon, gránulos, pellets y pegados de arcilla en la antracita.

A) Resultados del ensayo de disolución y/o resistencia al agua.

A.1.-Gránulos

En la Fig. V.20 quedan recogidos los porcentajes de resistencia al agua de los diferentes gránulos preparados en función del tipo y la cantidad de aglomerante utilizada.

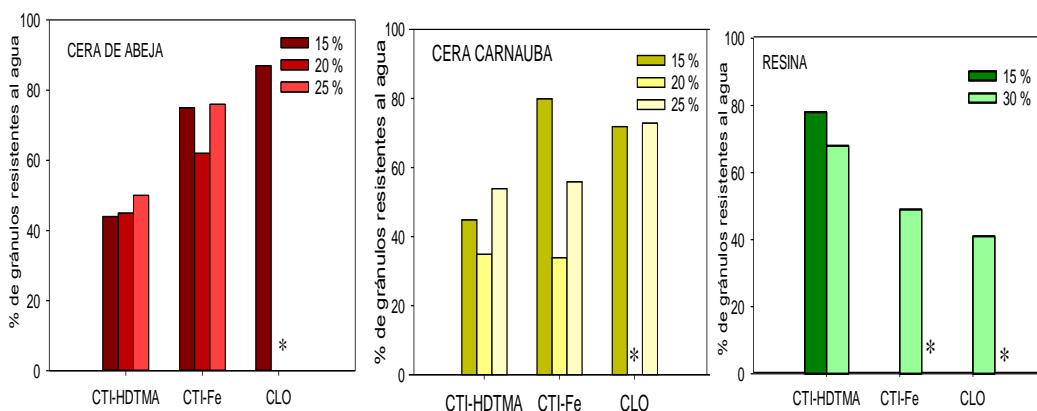


Fig.V.20. Porcentaje de resistencia al agua de las arcillas granuladas en función del tipo y el porcentaje de aglomerante. (* No se probaron los ensayos de resistencia al agua).

De los resultados obtenidos de la resistencia al agua de los gránulos (Fig.V.20.) podemos destacar que, los fabricados con la cera de abeja parecen obtener los mejores resultados, entre un 45-90%, que con la cera carnauba, que fue entre un 35-80%. Para ambas ceras, la CTI-Fe presento una mayor resistencia a disolverse en agua que para la arcilla modificada con HDTMA. Sin embargo, los gránulos más

resistentes al agua sería los de la arcilla comercial (Cloisite® 10A). En cuanto al tercer tipo de aglomerante, la resina, fue el que obtuvo inferiores porcentajes de resistencia al agua.

En general, los gránulos se caracterizaron por ofrecer una buena resistencia a la disgregación en agua, destacando el comportamiento de la cloisita con las ceras, a la que sigue la CTI-Fe, con poca diferencia, mientras la CTI-HDTMA presenta el peor comportamiento relativo. El exceso de catión orgánico de la cloisita parece favorecer la interacción con las ceras resultando su resistencia más alta, mientras que con la resina parece se ve favorecida por una superficie inorgánica/orgánica más equilibrada como es el caso de la CTI-HDTMA, quizás porque la resina sea algo más polar. En cualquiera de los casos el comportamiento de las muestras CTIs fueron buenos, igualando en algunos casos a la cloisita con algunos de los porcentajes de cera ensayados. De estos resultados se espera que, la utilización de cera carnauba como aglomerante para la formación de pellets y pegados de arcilla a la antracita, tendrán una buena respuesta mecánica como lecho filtrante en el filtro.

A.2.-Pellets y Pegados en la antracita:

En la Fig. V.21. se muestran los resultados obtenidos de los porcentajes disolución en agua o resistencia mecánica tanto de los pellets, como de las partículas de arcilla pegadas en la antracita.

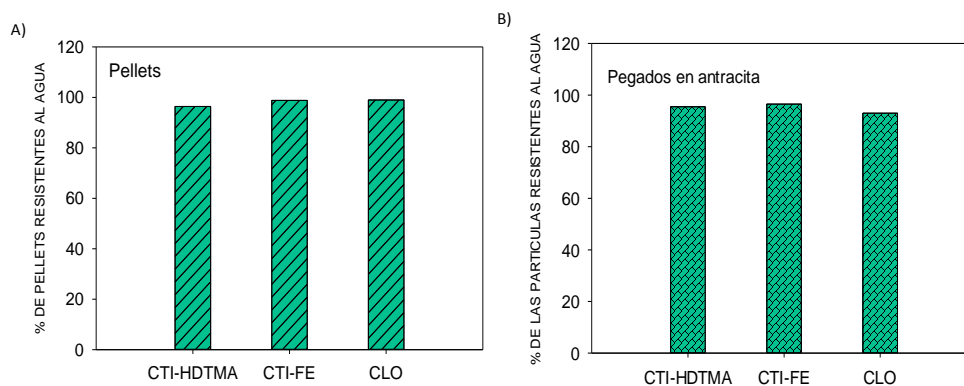


Fig.V.21. Porcentajes de disolución y/o resistencia en agua de los pellets a) y de los pegados de arcilla en antracita.

En esta figura (Fig.V.21.) podemos observar, que en general, presentaron una buena resistencia a su disolución. Esto nos indica que al igual que los resultados expuestos anteriormente, obtenidos en los ensayos de disolución en agua de los gránulos (Fig.V.20), nos podría indicar su posible uso como lecho filtrante en filtros.

Por lo que respecta a la resistencia de las partículas de arcilla pegadas a la antracita, se puede observar como muestran una retención superior al 95 % de su masa original (Fig.V.21). Teniendo en cuenta que estas, pueden asumir una relación en peso 1/6 arcilla: 5/6 antracita, y que la resistencia de la antracita individualmente es del 98.4 %, se puede estimar que la pérdida superficial de arcilla en las partículas es de aproximadamente 10-20 % respecto a la arcilla adherida inicialmente.

B) Microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica

B 1.- Gránulos

La Fig.V.22. muestra las fotografías SEM en la que se observan los gránulos de CTI-HDTMA fabricados con un 20% de cera carnauba como aglomerante antes de ser sumergidos en agua a) y b), y los gránulos que resistieron al ensayo de disgregación en agua c) y d)) (Fig.V.20.). Este análisis se realizó para profundizar

en la morfología y estructura de los gránulos y poder observar su comportamiento y variación después de haberlos ensayado en el agua.

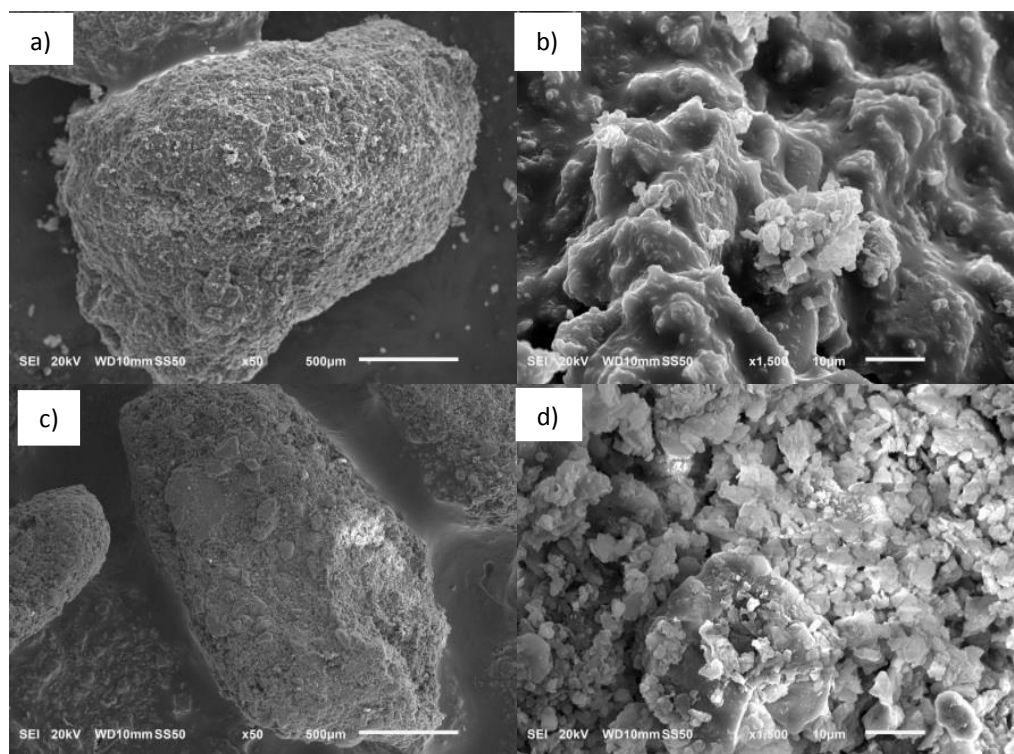


Fig.V.22. Fotografías tomadas por microscopía electrónica (SEM) de los gránulos de CTI-HDTMA al 20% de cera carnauba (a) y b)). Las fotografías c) y d) fueron realizadas después de los ensayos de disolución en agua.

Se puede apreciar como la textura, c) y d) mostró una estructura mucho menos lisa debido al posible desgaste que se dio durante el ensayo comparado con las texturas que presentan las fotografías a) y b). En cuanto al tamaño de grano y al modo de interacción arcilla-cera se mantuvieron similares (c-d) a los del grano original (a-b) aunque en algunas zonas la cera aparece algo erosionada en su parte más superficial. A continuación, en la Fig.V.23, se muestran las fotografías de gránulos de CTI-Fe con 15% de cera de abeja (a-b) y los gránulos de CTI-Fe después de haber sido ensayado en agua. Al igual que el caso anterior, después el ensayo de

disolución en agua presentó una estructura superficial más lisa. Ello sugiere que el agente aglomerante utilizado (cera de abeja o cera carnauba) se ha adsorbido interaccionando mayormente en la superficie interna de la arcilla.

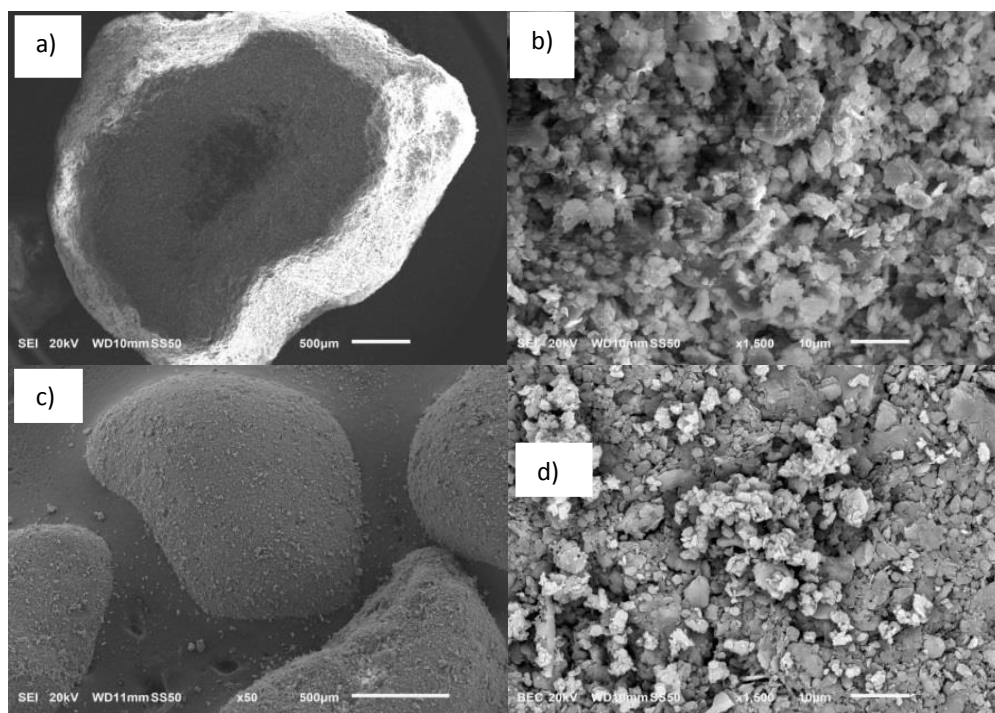


Fig.V.23. Fotografías tomadas por microscopía electrónica (SEM) de los gránulos de CTI-Fe al 15% de cera de abeja (a) y b)). Las fotografías c) y d) fueron realizadas después de los ensayos de disolución en agua.

B 2.-Pellets y pegados a la antracita

Para la obtención de una observación más completa al igual para los gránulos, se utilizó el SEM., de este modo, en la Fig.V.24. y Fig.V.25. quedan se recogen las fotografías de la microscopía electrónica de barrido tanto de los pellets de las diversas arcillas, como los pegados de cada una de ellas en antracita respectivamente.

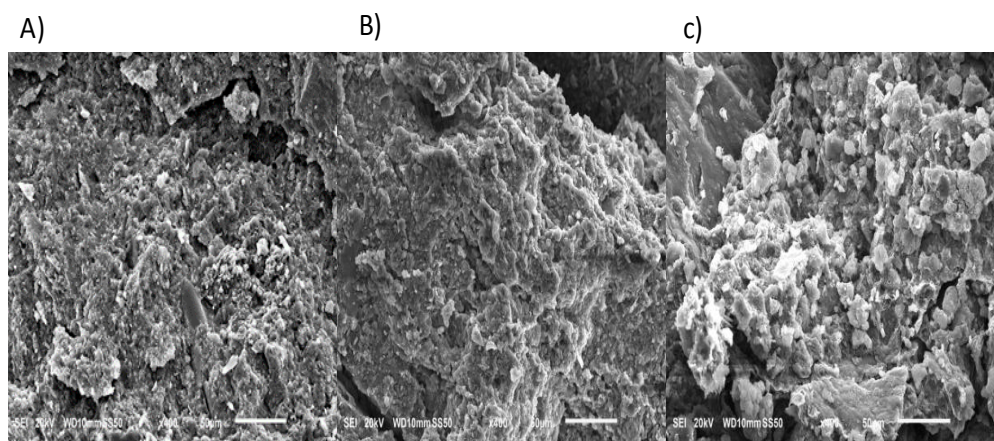


Fig.V.24. Imágenes de SEM obtenidas de los pellets de arcillas CTI-HDTMA (a), CTI-Fe (b) y Cloisite® 10 A (c).

En la Fig.V.24., se muestra como aspecto más relevante que las arcillas CTI-HDTMA y CTI-Fe (Fig.V.24.a) y b) respectivamente, presentan un recubrimiento sobre la antracita más heterogéneo que en el caso de la organoarcilla comercial Cloisite®10A (Fig.V.24.c), sin duda la alta hidrofobicidad de esta arcilla facilita su mezcla con la cera y así su distribución sobre las partículas de antracita. Esta característica también puede ser observada en los pegados de arcilla en la antracita (Fig.V.25).

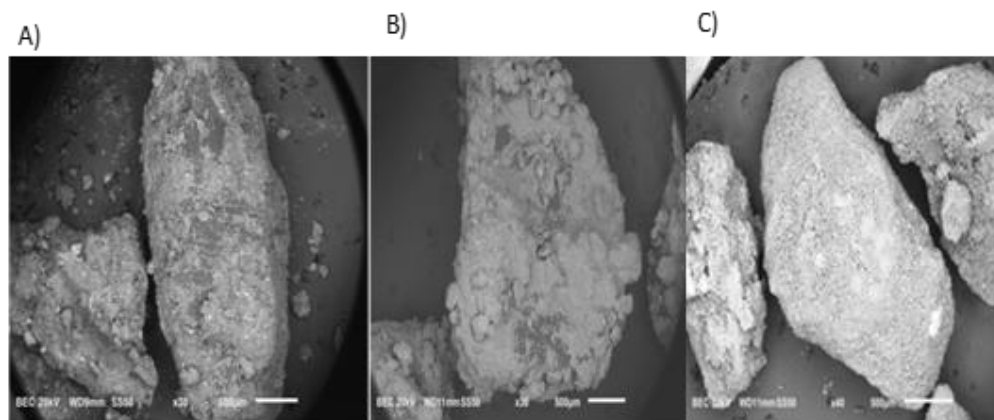


Fig.V.25. Imágenes de SEM de las partículas de arcilla pegadas en la antracita: CTI-HDTMA (a), CTI-Fe (b) y Cloisite®10 A (c).

Adicionalmente, a modo complementario, y concretamente para los pegados de arcilla en la antracita se presentaron imágenes obtenidas a través del microscopio óptico (Fig.V.26). En primer lugar, en esta figura se muestra, el aspecto de las partículas de arcilla pegadas en la antracita obtenidas mediante microscopía óptica de luz reflejada. Se puede demostrar como la superficie de las partículas de antracita (color negro) aparece recubierta en un porcentaje importante (superior al 50 %) por la arcilla modificada, de color blanco en el caso de las arcillas CTI-HDTMA (Fig.V.26a)) y Cloisite®10 A (Fig.V.26c)) o rojizo en el caso de la arcilla CTI-Fe (Fig.V.26 b)). Según esta imagen podemos afirmar que la arcilla comercial (CLO) recubre mayor superficie de antracita que las arcillas modificadas.

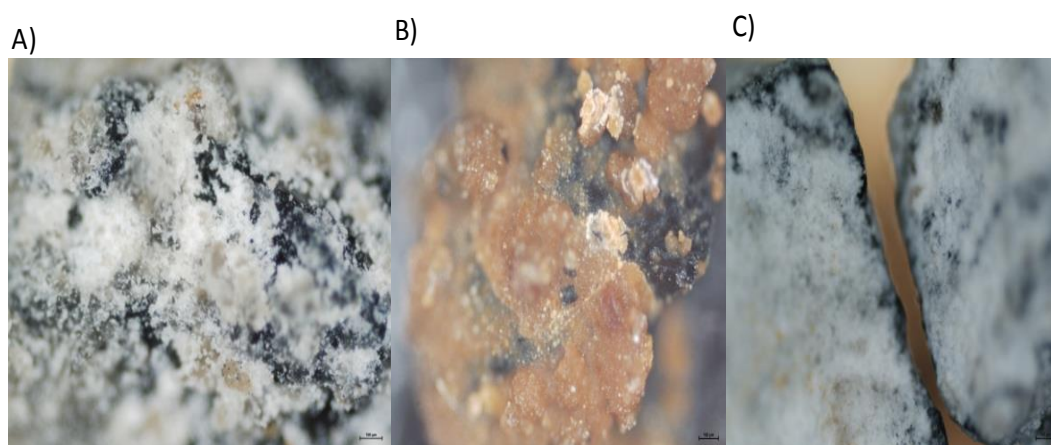


Fig.V.26. Imágenes de microscopía óptica de luz reflejada de las partículas de antracita (fondo negro) recubiertas de las arcillas: CTI-HDTMA (a), CTI-Fe (b) y Cloisite®10 A (c).

C) Densidad absoluta

C.1.-Pellets y pegados a la antracita

En la siguiente tabla (Tabla V.7), se resumen los valores de densidad absoluta de las partículas (ρ_{He}), la densidad aparente de los lechos de partículas (ρ_a).

Tabla V.7. Propiedades físicas de los pegados de antracita

	$\varphi_{He}, \text{g/cm}^3$	$\varphi_a, \text{g/cm}^3$
Antracita	1.45 ± 0.01	1.31 ± 0.02
Carbón activo	2.04 ± 0.01	1.02 ± 0.01
Antracita - CTI-HDTMA	1.45 ± 0.01	1.27 ± 0.01
Antracita – CTI-Fe	1.46 ± 0.01	1.30 ± 0.02
Antracita -Cloisite® 10 A	1.41 ± 0.01	1.18 ± 0.03

* Medida en seco, sin desplazamiento de columna de agua

N.a.: No aplica

Se puede observar en primer lugar como la densidad, tanto absoluta como aparente (Tabla V.7), de las partículas de antracita es relativamente similar a la de las mismas que han sido recubiertas con las diferentes arcillas modificadas (CTI-Fe y CTI-HDTMA) y tan sólo las partículas recubiertas con Cloisite®10 A, muestran una densidad significativamente inferior. Por lo tanto, a partir de estos resultados, es previsible que el comportamiento de los lechos de partículas durante un proceso de filtración sea similar al del material de antracita, que se caracteriza por sus propiedades de mejora del flujo y capacidad de drenaje (Alther et al., 2000; Beall et al., 2003).

D) Superficie específica

D.1.-Pellets

Las superficies específicas (S_{Bet}) de los pellets fabricados se mostraron en la Tabla V.8. Los pellets fabricados con la CTI modificada con el catión HDTMA presentaron una superficie específica mayor frente a los pellets de CTI-Fe y Cloisite® 10A, que los presentaron más bajos y parecidas entre sí.

Tabla V.8. Superficie específica (S_{BET}) de las muestras de arcilla naturales modificadas y la arcilla comercial dispuesta en pellets y en partículas de arcilla pegadas en la antracita.

PELLETS	
Muestra	S_{BET} (m^2/g)
CTI-Fe	0.7
CTI-HDTMA	2.63
CLOSITA® 10 ^a	0.86

V.4.4. Estudio de adsorción de plaguicidas a nivel de laboratorio en los gránulos, pellets y pegados

A) Gránulos

En la Fig.IV.26. se representa los porcentajes de adsorción de los tres plaguicidas seleccionados en las diferentes arcillas granuladas mediante varios aglomerantes ensayados: cera carnauba (C), cera de abeja (B) y resina (R); a diversas proporciones (15%, 20%, 25% y 30%).

En la Fig.V.26.a) se presentan los resultados obtenidos de la adsorción de CTI-HDTMA. En principio no se observan diferencias significativas entre la adsorción de la arcilla sin granular (sin aglomerante) y la adsorción de las arcillas granuladas (100%-40%), siendo los gránulos de fabricados con resina los que presentan la adsorción más baja (50%-10%). La adsorción disminuye ligeramente a medida que el porcentaje de aglomerante aumenta, esto puede ser debido a que los poros superficiales de la CTI puedan ser obstruidos con la resina reduciendo así el número de ellos (Mysore et al., 2005). La mayor adsorción (para los gránulos de cera de abeja y carnauba) la obtenemos para el plaguicida de carácter ácido (90%-100%). Este incremento, es debido a que, después de la modificación de las arcillas con cationes alquilamonio, especialmente a niveles de pH bajos, predomina la forma protonada del pesticida (Hermosín & Cornejo, 1992, Celis et al., 1999b). Para el

tebuconazol también se obtiene un alto porcentaje de adsorción entre el 90% y el 80%. Esto es debido a que la adsorción de contaminantes orgánicos es atribuida a las interacciones hidrofóbicas entre los compuestos orgánicos y las cadenas alquílicas del catión alquilamonio (Janes & Boyd, 1991a; Lemked et al., 1998). En cambio, para los gránulos formados con la resina la adsorción no llega ni al 25%, sin duda alguna, se trata de un signo que nos indicaría que este aglomerante no sería el más recomendable.

Para el caso de la CTI-Fe, Fig.V.26 b), el porcentaje de adsorción disminuye en general llegando entre un 80-40%, para el caso de la arcilla sin aglomerante, mientras que para la arcilla granulada la adsorción sería de entre un 70% y un 10% pudiendo ser debido al recubrimiento parcial de los poros. Al igual que ocurre con la CTI-HDTMA, la resina es el aglomerante menos eficaz, ya que es la adsorción más baja que obtenemos. Cabe destacar que, para la arcilla férrica, el porcentaje mayor lo obtenemos para el tebuconazol, además que existe un pequeño aumento en la adsorción de la terbutilazina (70%-50%). Además, se sabe el elevado poder polarizante del Fe^{+3} induce a la ionización de las moléculas de agua durante los procesos de hidrólisis/polimerización, lo que da lugar a la presencia de H_3O^+ adsorbidos y a un aumento de la acidez superficial (Celis et al., 1996, Trigo, 2010). Este aumento de la acidez superficial, que hace que este compuesto este probablemente en su forma protonada permitiendo que la adsorción (Celis et al., 1997b).

Para el caso de la arcilla comercial (Cloisite® 10A) presentaron resultados parecidos a la arcilla modificada con HDTMA, la adsorción de la arcilla sin granular (100%-40%) es bastante similar a la arcilla granulada con los aglomerantes (100%-40%). Para este caso ni el tipo de aglomerante, ni su porcentaje, afectó de manera significativa a los porcentajes de adsorción. Las mayores cantidades adsorbidas se obtienen, al igual que para la arcilla modificada con el catión orgánico HDTMA, tanto para el MCPA (90%-70%) como para el tebuconazol (90%-70%). Esto porcentajes se deben presumiblemente a las interacciones hidrofóbicas y polares del herbicida con los cationes en la superficie externa, con cierta contribución probable

del espacio interlaminar de la CTI órgano modificada (Hermosin & Cornejo 1991, Socias-Viciana et al. 1998, Celis et al. 2002, Cruz-Gúzman et al., 2005) incluso también por parte de la cera.

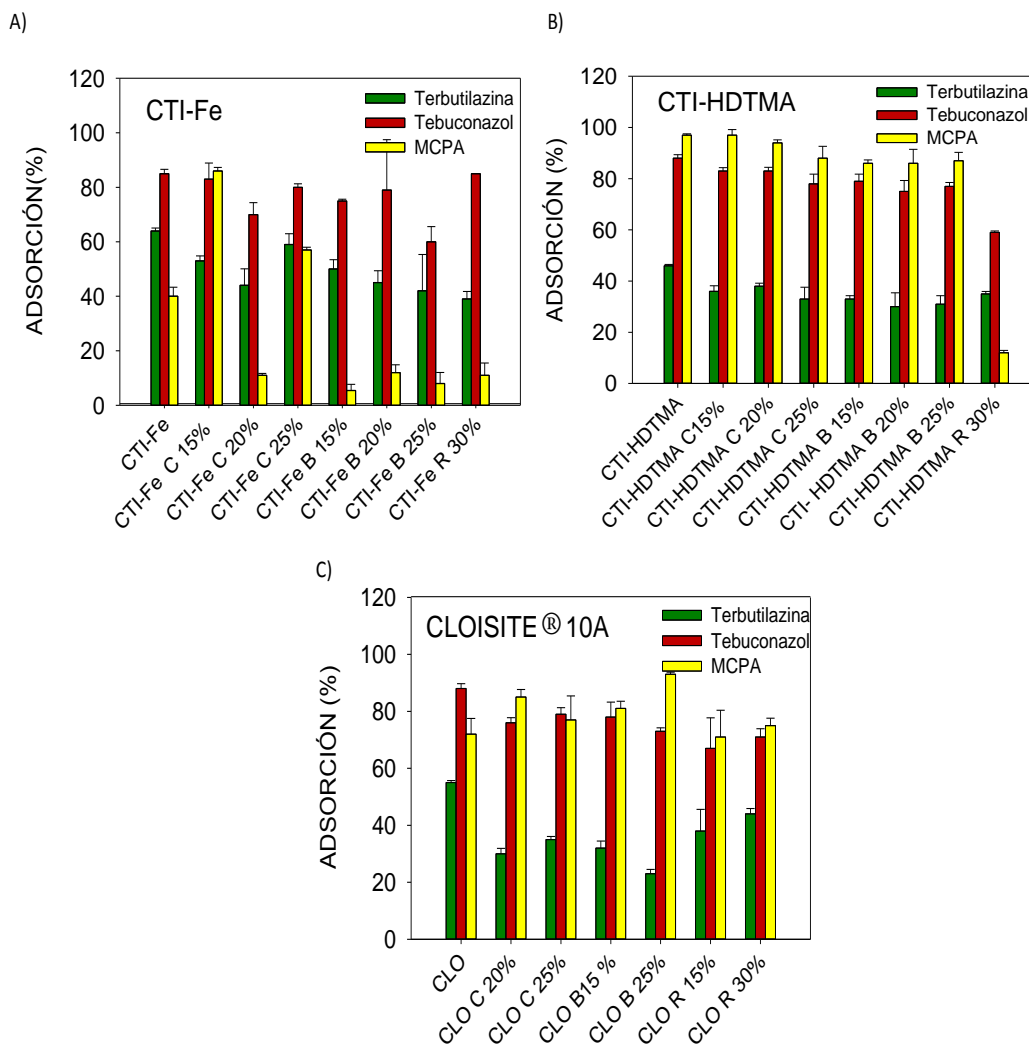


Fig.V.27. Porcentajes de adsorción obtenidos a una concentración inicial de 1 mg/l de terbutilazina, tebuconazol y MCPA dispuestos conjuntamente para cada una de las arcillas CTI-HDTMA a), CTI-Fe b) y Cloisite® 10A c), en función los diferentes aglomerantes.

B) Pellets y Pegados a la antracita

Los resultados de estos los ensayos de los pellets y las partículas de arcilla pegadas en la antracita se mostraron en la figura Fig.V.28.

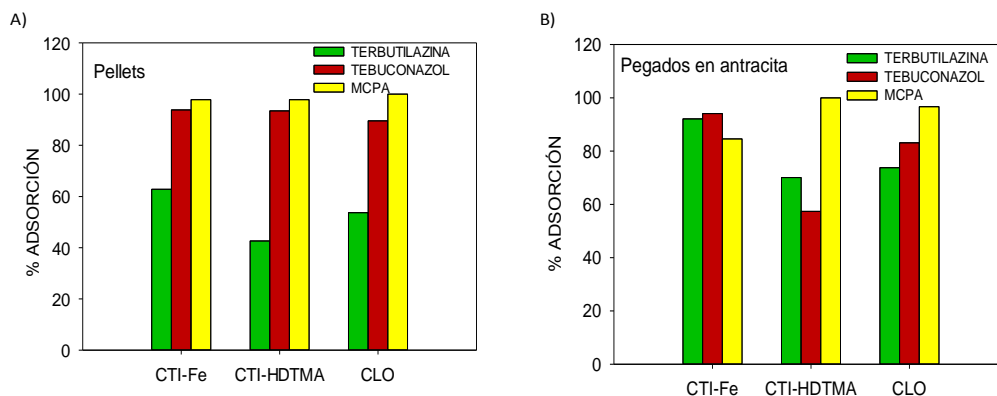


Fig. V.28. Porcentajes de adsorción obtenidos en los pellets a) y pegados en antracita b), a escala de laboratorio a una concentración inicial de 1mg/l de terbutilazina, tebuconazol y MCPA dispuestos conjuntamente.

En para los tres tipos de pellets se obtuvieron tendencias similares, es decir, presentaron porcentajes de adsorción de más de un 90% para tebuconazol y MCPA. Por el contrario, no fue tan para efectiva para la eliminación de terbutilazina, alcanzando tan solo un 60-50% de adsorción para terbutilazina. Por otro lado, para MCPA se obtuvieron los mayores porcentajes de adsorción (80-100%) en las partículas de los tres tipos de arcillas pegados a la antracita (Fig.V.26). Sin embargo, para terbutilazina y tebuconazol, los porcentajes de adsorción fluctuaron entre 100%-60% para CTI-HDMTA y para CTI-Fe.

Según los resultados de adsorción de MCPA, terbutilazina y tebuconazol obtenidos a escala de laboratorio podemos asumir que, para el caso de los pellets, los más eficaces fueron los fabricados con CTI-HDTMA y CLO mientras que para las partículas de arcilla pegadas en la antracita fueron las preparadas con CTI-Fe.

V.4.5. Estudios de adsorción de terbutilazina, tebuconazol y MCPA en los pellets y pegados en sistema filtrante a escala precomercial

Para comparación y calibrado, realizamos el estudio de adsorción tanto del carbón activo o adsorbente universal, como el de la antracita material inerte seleccionado como diluyente y antiapelmazante en los pellets o soporte en los pegados del filtro, en idénticas condiciones que luego se emplearon con los componentes arcillosos. Estos resultados se muestran en la Fig.V.29, en la que destaca la total eliminación de los tres plaguicidas por el carbón activo en menos de 1 hora.

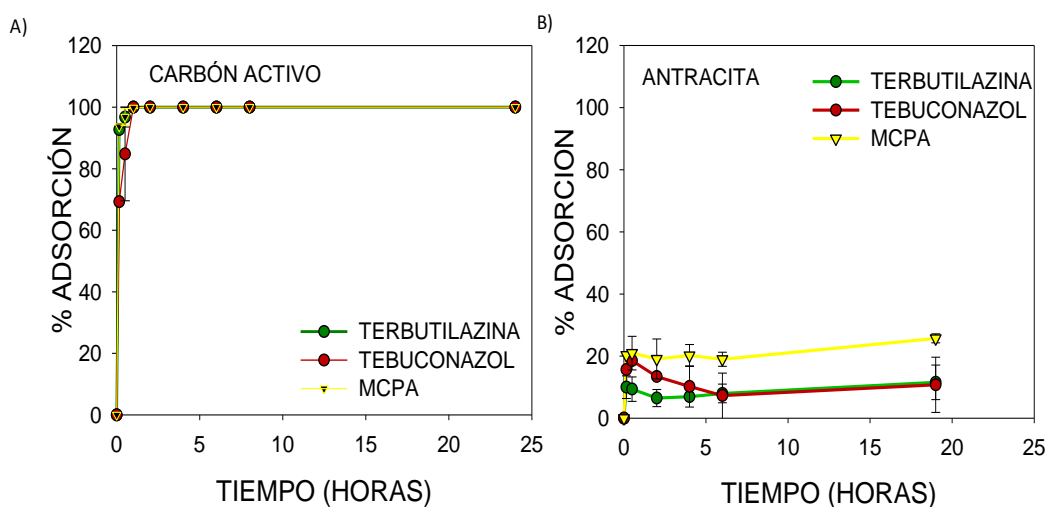


Fig.V.29. Estudios de adsorción del carbón activo a) y la antracita b), ambos casos a una concentración inicial de 1 mg/l de terbutilazina, tebuconazol y MCPA dispuestos conjuntamente y con una relación sólido: disolución de 12 g:1 l.

La antracita eliminó solo un 10% de la terbutilazina y tebuconazol y de un 22% para el caso del MCPA. De acuerdo con estos resultados, la utilización en el filtro de la antracita, además de mejorar las propiedades del lecho y evitar la colmatación de la arcilla, incrementaría en algo los porcentajes de adsorción de las arcillas seleccionadas.

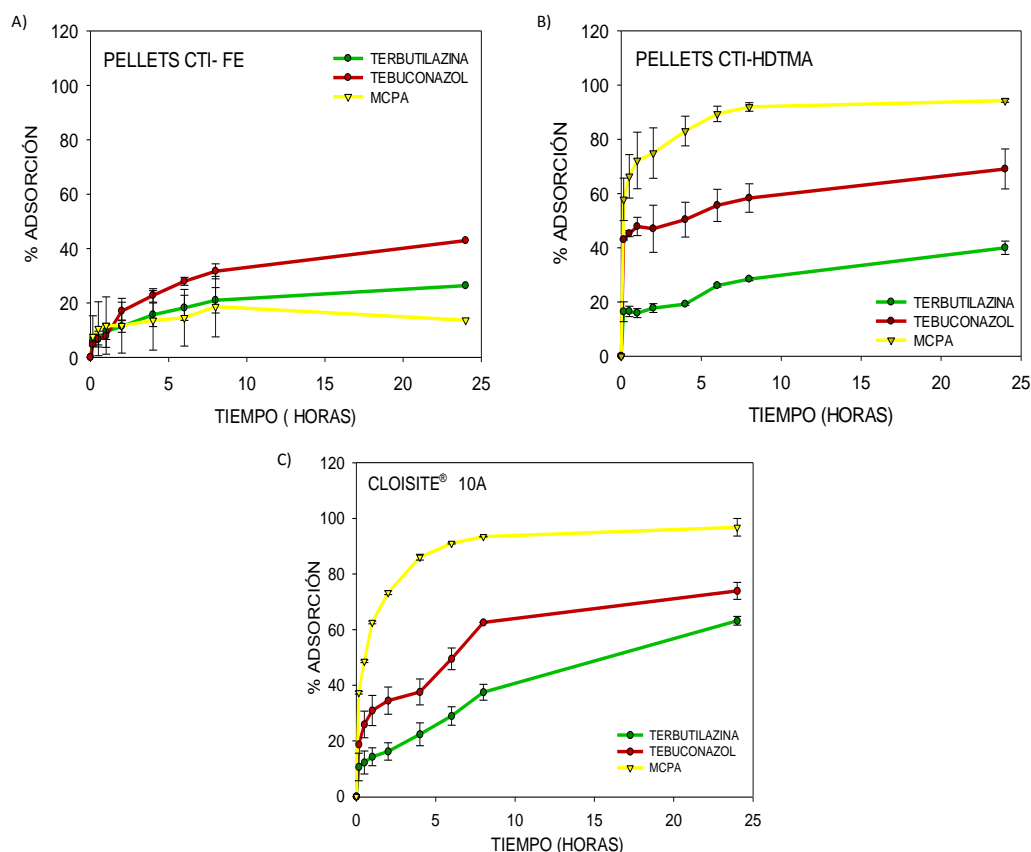


Fig.V.30. Estudios de adsorción de terbutilazina, tebuconazol y MCPA a concentración inicial de 1 mg/l dispuestos de manera conjunta en de los pellets (CTI-Fe a), CTI_HDTMA b) y Cloisite® 10A c) en una relación arcilla: disolución 12g/l.

Los porcentajes de adsorción o eliminación de pesticidas (1ppm) obtenidos tras el tratamiento durante 24h de los 40 l de agua tratada con cada uno de los pellets (CTI-Fe, CTI-HDTMA y CLO) soportados en la antracita, como componentes del filtro, se muestran en la Fig.V.30. La adsorción de plaguicidas en este tipo de adsorbente, siguió el mismo patrón que la adsorción anteriormente mostrada en los gránulos (Fig.V.27), es decir, los mayores porcentajes de adsorción se alcanzaron en los pellets preparados con organoarcillas, mientras que los menores porcentajes se obtuvieron para los pellets de CTI-FE. En general, los pellets desplegaron

porcentajes de adsorción de plaguicidas inferiores, comparado con los resultados logrados en la adsorción en los gránulos (V.4.3.2). Esta explicación podría basarse en el aumento en la cantidad de aglomerante que requirió el proceso de formulado de pellets con respecto a la preparación de los gránulos. Cabe destacar que, para los tres tratamientos, se alcanzó el equilibrio a las 8 horas.

El cambio de escala en estos tratamientos de mediana escala a escala de laboratorio resultó en el descenso de la capacidad de adsorción de MCPA en los pellets de CTI-Fe, disminuyeron del 97% a escala de laboratorio, al 26 % a escala precomercial (Fig.V.30). Sin embargo, el cambio de escala no afectó a los porcentajes de adsorción de terbutilazina, y el tebuconazol.

En cuanto a los estudios de adsorción obtenidos en las partículas de arcilla pegadas en la antracita (Fig.V.31), también presentaron los mismos patrones de adsorción, que para los pellets Adicionalmente, desplegaron un incremento en los porcentajes de adsorción de los tres plaguicidas comparados con los porcentajes de adsorción de los plaguicidas tanto en los gránulos (Fig.V.27) como en los pellets (Fig.V.31), llegando a alcanzar entre un 20-80%, entre 62-100%, 83%-100% en, CTI-Fe, CTI-HDMA y CLO respectivamente. Por otro lado, y concretamente para las organoarcillas (CTI-HDTMA y CLO), se alcanzaron los máximos porcentajes de adsorción a las 6 horas tras la puesta en contacto del agua contaminado con este lecho, a diferencia que los lechos formados por pellets, que fueron tras 8 horas. Su explicación podría estar relacionada con una mayor cantidad superficie específica expuesta en las partículas de arcilla pegadas en la antracita con respecto a los pellets, como podemos comprobar en las fotografías obtenidas en el SEM (Fig.V.25) y en el microscopio óptico. (Fig.V.26).

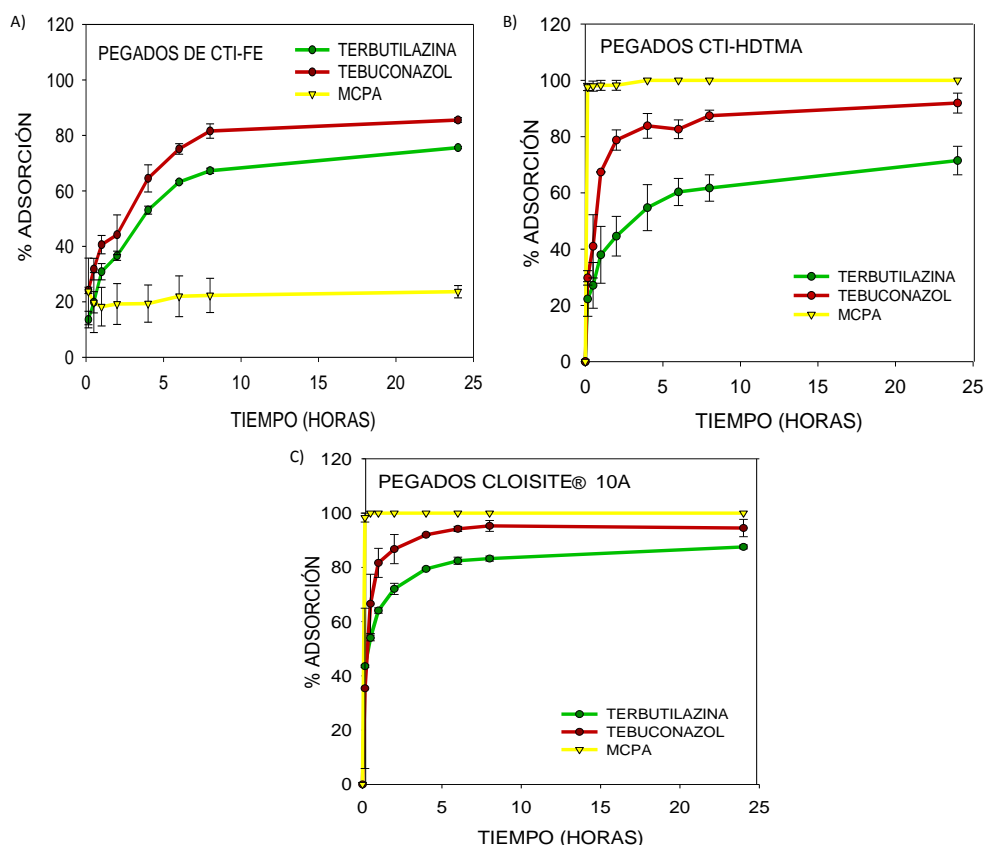


Fig.V.31. Estudios de adsorción de terbutilazina, tebuconazol y MCPA a concentración inicial de un 1mg/l dispuestos de manera conjunta en las partículas de arcilla pegadas en la antracita (CTI-Fe a), CTI_HDTMA b) y Cloisite® 10A c) en una relación arcilla: disolución 12g/1l.

Por otro lado, tan solo se mostraron diferencias significativas en el porcentaje de adsorción de MCPA en CTI-Fe, la capacidad de adsorción de MCPA, desplego un 82% a escala de laboratorio, frente a un 20% a escala filtro y por el contario; un aumento en la capacidad de adsorción de CTI-HDTMA para el tebuconazol, pasando de un porcentaje de adsorción de 57% a escala de laboratorio, a un 90% a escala de filtro.

A raíz de estos resultados, podemos asumir que los ensayos a escala de laboratorio obtuvieron buena precisión cuando aumentamos la escala de los estudios

de adsorción. Sin duda y aumentando la saturación en catión orgánico de la CTI-HDTMA, lo que para ser posible requeriría una saturación previa en Na^+ , que hiciera más fácil el intercambio catiónico, se podría aumentar el poder adsorbente de este material inicial, e incluso disminuyendo el tamaño de partículas mediante molienda por micronización también se podría conseguir una mejora de la capacidad adsorbente, si bien habría que evaluar estos costes adicionales.

Adicionalmente, se realizó un seguimiento de la evolución del pH durante la realización del ensayo (Fig.V.32.). En todos los ensayos (excepto con el carbón activo) al inicio del ensayo (2-4 horas), se produce una muy rápida bajada de pH de 3 a 5 en función del material del ensayo (acidificación) y, posteriormente, una ligera recuperación hasta llegar a un pH de 4 a 6. Por el contrario, el ensayo con carbón activo da lugar a condiciones básicas (pH=10-11), pudiendo estar relacionado con el proceso de fabricación del carbón activo.

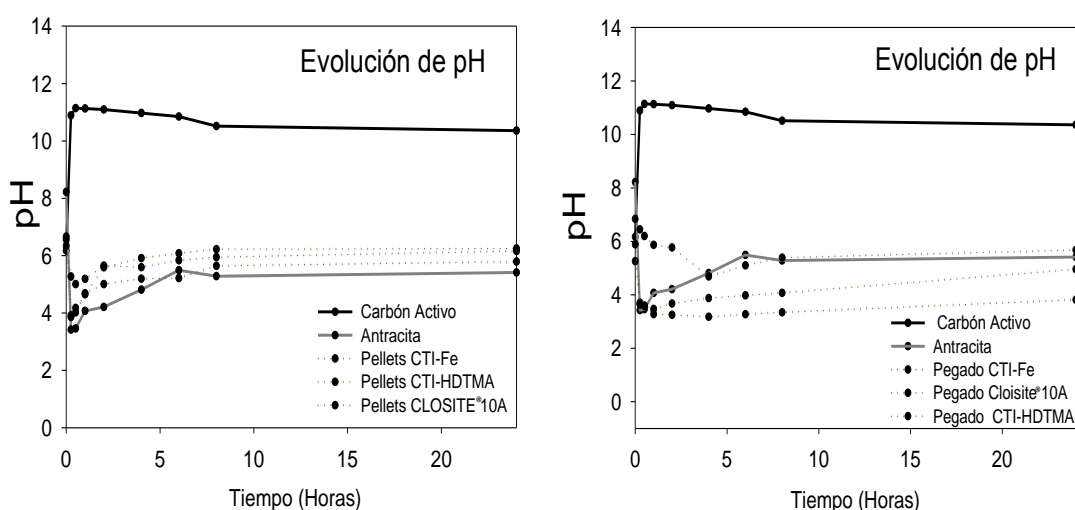


Fig.V.32. Evolución de pH obtenidos para cada tipo de adsorbente tras finalizar (24 horas) cada ensayo en el filtro.

V.4.6. Reciclado del producto final en industria cerámica

Este apartado presenta los resultados obtenidos en un posible proceso de reciclado de las arcillas resultantes de su utilización en el filtro y tras su agotamiento, y que consiste en la obtención de piezas cerámicas con posibilidad de uso en construcción y obtenidos según el procedimiento descrito en el apartado V.3.2.7. del presente capítulo. Las Tablas V.9. y V.10. resumen las principales propiedades tecnológicas obtenidas en la mezcla de arcillas cerámicas utilizadas como referencia (R), que después en la masa reciclada suponen un 80% a la que se le mezcla el material contaminado (pellets de CTI-Fe y CTI-HDTMA) y en la mezcla con un 20 % de CTI. Se puede observar como en los materiales previos a la cocción, la incorporación de la arcilla Blanca, debido a su contenido de esmectita, dio lugar a una mayor plasticidad y a una mayor humedad de moldeo, necesario para el conformado de piezas mediante extrusión.

✓ Agua de amasado: los valores normales de agua de amasado o de humedad de moldeo (% Agua), para la fabricación de materiales cerámicos mediante extrusión fluctuaron entre el 17% y el 24%. En nuestro caso obtuvimos valores intermedios de agua de amasado.

✓ Contracción lineal de secado: a medida que se desarrolló la operación de secado, el agua superficial eliminada se fue reemplazando por agua proveniente del interior de las piezas. Debido a ello, las partículas se fueron acercando, de modo que se produce una contracción. De este modo es importante conocer la contracción de secado de la arcilla para prevenir de posibles roturas o fisuras durante esta operación. Según Bueno y Álvarez (2008) los valores de contracción normales para materiales cerámicos oscilan entre el 4% y el 7% y cuanto más bajo sea este valor, menos riesgo de que aparezcan fisuras, deformaciones, etc... Según los datos obtenidos con las mezclas de las arcillas previamente pasadas por el filtro, obtuvieron valores bajos, pero dentro de los umbrales típicos, por lo que esto nos indicaría un buen

comportamiento del producto reciclado resultante frente riesgo de roturas, fisuras, etc.

✓ Densidad aparente en seco (DAP): se trata de una medida muy importante ya que indica el comportamiento de los materiales en las diferentes etapas del proceso cerámico. En general, las mezclas realizadas con las arcillas orgánicas (CTI-HDTMA y CLO) extraídas del filtro presentaron baja densidad (situándose en el límite inferior de los valores umbrales), dando, por lo tanto, una baja compacidad y, sobre todo, una resistencia mecánica insuficiente. Este comportamiento es debido a la porosidad y a la fisuración. Sin embargo, los valores de DAP para la CTI_{sc} y la CTI-Fe se encontraron dentro de los valores umbrales típicos. La menor densidad de estos materiales puede resultar beneficiosa ya que disminuye los costes de transporte y, además, puede dar lugar a productos (ladrillos) con una menor conductividad térmica, mejorando por lo tanto la capacidad de aislamiento térmico en las edificaciones. Sin embargo, las ventajas de este descenso de densidad pueden estar condicionadas por otras propiedades, como la resistencia mecánica o la capacidad de absorción de agua, que actualmente se están evaluando.

✓ Resistencia mecánica a la flexión en seco (RM): su valor nos indicara si la mezcla sería posible utilizarla o no, dentro de un proceso industrial de fabricación (viabilidad técnica), ya que el material necesita una resistencia mínima para que pueda ser manipulado mecánicamente dentro de un proceso de fabricación industrial. El valor mínimo de resistencia a la flexión en seco debe ser superior a 30 Kg/cm² (2,94 MPa) (Bueno y Álvarez, 2008). Por otra parte, la presencia de esmectita en la arcilla Blanca (CTI), da lugar a un aumento en los valores de resistencia mecánica de los materiales antes de su cocción, recomendándose en la práctica industrial valores por encima de 4 MPa. En cualquier caso, la mezcla según los valores hallados (Tabla V.9 y Tabla V.10) presenta valores por encima de estos dos límites menos, tan sólo la mezcla con CLO, que se encontró por debajo de los límites umbrales (2.3 MPa).

✓ *Absorción de agua*: los valores de absorción nos indican de forma indirecta la porosidad del material, ya que el agua absorbida por el material tiene que ocupar los poros que presenta el mismo. Los valores que presentan estos materiales contaminados previamente en el filtro son, tanto para la mezcla con CTI-Fe, como, sobre todo, para la mezcla con organoarcillas (CLO y CTI-HDTMA), fueron superiores a los valores normales en materiales cerámicos de construcción. De esta forma esta mezcla presentaría una elevada porosidad y no podría ser empleada, tal cual habría que mejorarla con mezclas adecuadas. Posiblemente los cambios producidos por el calentamiento en los óxidos de Fe en la CTI-Fe y en la pérdida del catión orgánico, por oxidación, en las organoarcillas (CTI-HDTMA y CLO), además de la cera en ambos casos, podrían haber provocado esta mayor porosidad.

✓ *Pérdida de peso en cocido*: las pérdidas de peso en cocido vienen ligadas a los siguientes procesos que ya hemos visto que sufren estos componentes en el estudio de ATD, comentado más arriba: eliminación de agua (hasta 200°C) donde la mezcla de arcilla con CTI-Fe presentó una mayor pérdida de peso como consecuencia de la mayor eliminación de agua ya que el Fe⁺³ se hidrata fácilmente, para las organoarcillas (CTI-HDTMA y CLO) existió una pérdida de masa asociada a la pérdida de cationes (entre los 200-500°C); y una deshidroxilación de las láminas de arcilla (a temperaturas superiores a 500°C) Para los materiales contaminados no presentaron carbonatos, pero sí cera en ambos casos y en...IDEM, esto implicó una pérdida de peso y un aumento en la porosidad, un aumento en la absorción de agua, lo cual coinciden con los resultados obtenidos.

Tabla V.9. Principales propiedades tecnológicas obtenidas de los pellets de CTIsc y los pellets de CTI-Fe previamente usados en los ensayos del filtro.

Propiedades	CTI _{sc}			CTI-Fe			VALORES UMBRALES TÍPICOS
PROPIEDADES EN VERDE (MATERIAL “CRUDO” ANTES DE LA COCCIÓN)							
H.M (%H ₂ O)	22.0±0.1			18.9±0.2			17-24
C.L.S(%)	5.8±0.2			4.6±0.1			4.0-7.0
D.A.P. (g/cm ³)	1.97±0.01			1.9±0.01			1.90-2.05
R.M(MPa)	9.1±0.5			3.8			3.5-10.0
COCC.	850C°	950C°	1050C°	850C°	950C°	1050C°	
D.A.P. (g/cm ³)	1.80±0.01	1.79±0.01	1.87±0.01	1.64±0.01	1.63±0.01	1.65±0.01	1.75-2.05
C.L.C (%)	1.0±0.1	0.9±0.1	2.6±0.2	0.1±0.1	22.0±0.1	0.7±0.1	<5.0
A.A(% H ₂ O)	14.1±0.1	17.3±0.2	14.9±0.1	22.6±0.1	22.0±0.1	20.9±0.1	10-20
R.M(MPa)	14.1±0.7	19.2±1.1	20.4±1.2	7.1±0.9	22.0±0.1	8.8±0.5	>10

H.M: Humedad de moldeo; COCC: cocción; C.L.S: contracción lineal de secado; DAP: densidad aparente (piezas verdes y cocidas); C.L.C: contracción lineal de cocido; R.M: resistencia mecánica; A.A: capacidad de absorción de agua.

CAPÍTULO V

Tabla V.10. Principales propiedades tecnológicas obtenidas de los pellets CTI-HDTMA y los pellets de Cloisita® 10A contaminados en los ensayos del filtro.

Propiedades	CTI-HDTMA			CLO			VALORES UMBRALES TÍPICO
PROPIEDADES EN VERDE (MATERIAL “CRUDO” ANTES DE LA COCCIÓN)							
H.M (%H ₂ O)	21.8±0.1			20.9±0.1			17.0-24.0
C. L. S (%)	4.6±0.1			4.0±0.1			4.0-7.0
D. A (g/cm ³)	1.83±0.01			1.75±0.01			1.90-2.05
R. M(MPa)	3.5±0.1			2.3			3.5-10.0
COCC.	850 C°	950C°	1050C°	850C°	950C°	1050C°	
D. A (g/cm ³)	1.62±0.01	1.63±0.00	1.63±0.01	1.47±0.01	1.47±0.01	1.48±0.01	1.75-2.05
C. L. C (%)	0.7±0.1	0.5±0.1	0.9±0.1	0.2±0.1	0.2±0.1	0.8±0.1	<5.0
A. A (% H ₂ O)	23.9±0.2	23.5±0.1	23.0±0.1	28.7±0.2	29.4±0.1	29.2±0.1	10.0-20.0
R. M (MPa)	7.8±0.2	7.7±0.3	8.8±0.2	3.6±0.5	4.2±0.6	5.0±0.4	>10.0

H.M: Humedad de moldeo; COCC: cocción; C.L.S: contracción lineal de secado; DAP: densidad aparente (piezas verdes y cocidas); C.L.C: contracción lineal de cocido; R.M: resistencia mecánica; A.A: capacidad de absorción de agua.

En general la pasta resultante en crudo presenta valores aceptablemente buenos, aunque ya no es así tras su calentamiento especialmente en el caso de las arcillas orgánicas que presentan densidades y resistencia mecánica algo bajas y en cambio alta absorción de agua, todo ello por la porosidad producida al “quemarse” su parte orgánica. Si hay que señalar en cambio como una ventaja que necesitó un consumo de energía menor, precisamente por este efecto exotérmico asociado a esta oxidación, lo que puede ser ventajoso. Los resultados pues abren la posibilidad de una línea de trabajo interesante, que también debería contemplar el análisis de los gases producidos y si tóxicos, la adición al sistema de un filtro de gases adecuado.

V.5. CONCLUSIONES

- ② La modificación de arcilla de bajo coste CTI, una vez eliminados los carbonatos, por saturación en Fe^{3+} y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), su proporción esmectítica, resulta eficaz para aumentar la adsorción de los 3 pesticidas ensayados, terbutilazina, tebuconazol y MCPA, en diverso grado. Las saturaciones no alcanzaron el 100% en ningún caso, siendo menor en el caso del HDTMA, pero aun así resultan eficaces para la finalidad perseguida y con un poder de eliminación de pesticidas comparable a las comerciales incluidas en el ensayo.
- ② Las arcillas CTI-Fe, CTI-HDTMA y la comercial Cloisita® 10A, fueron seleccionadas y formuladas para ser usadas en el filtro en gránulos pellets o pegados en antracita, empleando cera carnauba como aglomerante, que resultó ser el mejor de los probados y además antracita como soporte en caso de los pegados.
- ② Estas formulaciones ofrecían resistencia frente al agua a la vez que mantenían su capacidad adsorbente para los pesticidas ensayados. En los pellets y pegados se hizo un escalado intermedio 10g (4.5 arcilla+5.4 antracita) /300ml que resulto con la misma eficacia que las pruebas a escala 20mg/10ml. Los ensayos y caracterizaciones llevaron a seleccionar los pellets y pegados de las 3 arcillas como los materiales finales más adecuados como componentes del filtro.
- ② Los ensayos previos permitieron determinar que estos rellenos arcillosos seleccionados para el filtro (pellets y pegados de CTI-Fe, CTI-HDTMA y Cloisita® 10A) se han de mezclar con antracita, salvo los pegados que ya la incorporaban, para facilitar flujo y en ambos casos la cantidad de arcilla. La cantidad de arcilla fue 625 gr, la misma para ambos tipos de formulaciones (pellets y pegados de arcilla a la antracita). También se empleó carbón activo a efectos comparativos. En todos los casos se mantuvo la razón solida de

arcilla/solución de 12g /l el volumen total a tratar fue de 40L y el tiempo de tratamiento 24h.

- Ⓢ Como adsorbente en filtro, de forma general, presentaron mayores % de adsorción los materiales preparados con la arcilla orgánica HDTMA que los formulados a partir de arcillas modificadas con Fe. Por otro lado, los resultados obtenidos a partir de los materiales preparados con la arcilla comercial presentaron % de adsorción muy parecidos a los de la arcilla orgánica.
- Ⓢ La propuesta para escalar los nuevos materiales como rellenos efectivos para la descontaminación de agua muestra una primera viabilidad para la realización de ensayos a escala de laboratorio, obteniendo, por tanto, para las arcillas orgánicas, porcentajes de adsorción similares a los ensayados a mayor escala (Filtro).
- Ⓢ Se ofrece un sistema de filtración en el que la adsorción de los contaminantes se puede llevar a cabo de una forma versátil para diferentes configuraciones de flujo y controlando los tiempos de contacto entre la arcilla y el agua contaminada a considerar. Esta versatilidad va a permitir hacer una primera aproximación del uso de estos materiales para diferentes aplicaciones que van desde la aplicación de barreras o lechos filtrantes para la infiltración del agua en el terreno hasta la utilización del material arcilloso en columnas de relleno para la depuración de efluentes industriales. La cantidad y tipo final de ensayos queda en todo caso condicionada a la cantidad de arcilla modificada disponible.
- Ⓢ La reciclabilidad del relleno del filtro formado por la arcilla contaminada requiere de un tratamiento de trituración mayor al que habitualmente es utilizado en la industria cerámica. Por tanto, la viabilidad de esta propuesta de valorización requiere de un balance energético. Además, habría que controlar las emisiones generadas durante el proceso de cocción, así como la inmovilización de los materiales residuales en una pieza mecánica mediante ensayos de lixiviado.

V.5. BIBLIOGRAFÍA

Alrichs, J. L. 1972. The soil environment. En: Organic Chemical in the Soil Environment (eds C.A.I. Goring y J.W. Hamaker) Vol.1 Marcel Dekker, New York.

Alther., G. R. 2000. Patente US6093241. Granular organoclay for high temperature applications.

Aylmore., L.A.G., I.D. Sills, J.P. Quirk.1970. Surface area of homoionic illite and montmorillonite clay mineral as measured by sorption on nitrogen and carbon dioxide. *Clays Clay Miner.* 18, 91-96.

Barceló, D., S. Chiron, A. Fernández-Alba, A. Valverde, M.F. Alpendurada. 1996. Monitoring pesticides and metabolites in surface waters and groundwaters in Spain. En: M.T. Meyer (Ed.). Herbicides-Metabolites in surface and groundwater. Am. Chem. Soc., Washington.

Beall., G.W., 2003. The use of organo-clays in water treatment. *Appl. Clay Sci.* 24, 11-20.

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.

Borgnino, L., M.J. Avena, C.P. De Pauli 2009. Synthesis and characterization of Fe (III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloid. Surface. A.* 34 (1-3), 45-52.

Brady, N.C. & Weil, R.R. 2008. The nature and properties of soil. Pearson Hall, New Jersey.

Browne, J.E., J.R. Feldkamp, J. L. White, S.L. Hem. 1980. Characterization and adsorptive properties of pharmaceutical grade clays. *J.Pharm. Sci.*69, 816–823.

Brunauer, S., P. H. Emmett, E. Teller. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.

Bueno., S. & J. Alvarez. 2008. Estudio de caracterización tecnológica de materias primas cerámicas. Junta de Andalucía. 43 pp.

Carrizosa, M.J., M.J. Calderon, M.C. Hermosin, J. Cornejo. 2000. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. *Sci. Tot. Environ.* 247 (2-3), 285-293

Carrizosa, MJ., M.C. Hermosin, W.C. Koskinen, 2003. Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67(2), 511-517.

Celis, R. 1996. Modelos de asociación arcilla-óxido-materia orgánica del suelo en relación con la adsorción de compuestos orgánicos. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, 380 pp.

Celis, R., L. Cox, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1997a. Sorption of thiazafluron by iron- and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26, 472-479.

Celis, R., L. Cox, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1997b. Sorption of thiazulfuron by iron- and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.* 26, 472-479.

Celis, R., W.C. Koskonin, A.M. Cecchi, G.A. Bresnahan, M.J. Carrizosa, M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, M.C. Hermosín. 1999b. Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 34, 929-941.

Celis, R., M.C. Hermosín, M.J. Carrizosa, J. Cornejo. 2002a. Inorganic and organic clays as carrier for controlled release of the herbicide hexazinone. *J. Agr. Food Chem.* 50, 8, 2324-2330.

Celis R., M.A. Adelino, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2012. Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *J. Hazard. Mater.* 209-210, 67-76.

Celis R., B. Gámiz B., M.A. Adelino, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2013. Environmental behavior of the enantiomers of the chiral fungicide metalaxyl in Mediterranean agricultural soils. *Sci.Tot. Environ.* 444, 288–297

Cerezo P., Viseras C., Aguzzi C., Cerezo A. 2003. Aproximación al estudio de complejos maleato de timolol-sepiolita para su uso en farmacia. In VI Congreso de la Sociedad española de Farmacia Industrial y Galénica, Granada.

Chang, Y.H. & Sheldon, B.W., 1989. Effect of chilling broiler carcasses with reconditioned poultry prechiller water. *Poultry Sci.* 68, 656–662

Charkhi, M., Kazemeini, S.J. Ahmadi, H. Kazemian. 2012. Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties. *Powder Technol.* 231 (0), 1-6.

Chen, L., T-J. Wang, H-X. Wu, Y. Jin, Y. Zhang. 2011. Optimization of a Fe–Al–Ce nano-adsorbent granulation process that used spraycoating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water. *Powder Technol.* 206, 291-296.

Clausen, L., I. Fabricius, L. Madsen. 2001. Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina. *J. Environ. Qual.* 30 (3), 846-857.

Cornejo, J. & Perez-Rodriguez, J.L. 1985. Thermal stability of chlordimeform-montmorillonite complex. *Clay Miner.* 20:591-596.

Cornejo, J., R. Celis, L. Cox, M.C. Hermosín. 2004. Pesticide-clay interactions and formulations. En: *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications* (F. Wypych y K.G. Satyanarayana, Eds), Elsevier. Amsterdam, pp. 247-266.

Cornejo, J., R. Celis, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri. 2008. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Miner.* 43, 155-175.

Cox, L., M.C. Hermosín, R. Celis, J. Cornejo. 1997a. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Res.* 31, 1309-1316.

Cox, L., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 1999b. Leaching of simazine in organic amended soils. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.* 30, 1697-1706

Cox, L., R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2000a. Natural soil colloids to retard simazine and 2, 4-D leaching in soil. *J. Agric. Food. Chem.* 48, 93-99.

Cruz Guzmán M, R. Celis, M.C. Hermosín, P. Leone, M. Nègre, J. Cornejo. 2003. Sorption-Desorption of lead (II) and Mercury (II) by model associations of soil *Colloids. Soil Sci. Soc.of Amer. J.* 67, 1378-1387

Crúz-Guzmán M., R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2004. Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations. *Environ. Sci. Technol.* 38, 180-186.

Cruz-Guzmán M. 2004. Estudio de coloides naturales y modificados como adsorbentes para la reducción de contaminación de suelos y aguas. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

Cyschosz, K.A. & Matzger, A.J. 2010. Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of pharmaceuticals in water. *Langmuir* 26, 17198-17202.

Da Silva Jr, U.G., M.F.A. Melo, A.F. De silva, R.F. Farias. 2003. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. *J. Colloid Interf. Sci.* 260 (2), 302.

Darder, M., M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky. 2003. Biopolymer-clay nanocomposite based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater.* 15, 3774-3780.

Dubey SP., A.D. Dwivedi, M. Sillanpaa, K. Ganpal. 2010. Artemisa vulgaris-derived mesoporous Money-comd-shaped activated carbon for ibuprofen adsorption. *Chem. Eng. J.* 165, 537-544.

Espigares, M., C. Coca, M. Fernández-Crehuet, M.,O. Moreno, A. Bueno, R. Gálvez. 1997. Pesticide concentrations in the waters from a section of the Guadalquivir River Basin, Spain. *Environ. Toxicol. Water Qual.* 12, 249-256

Feller, C., E. Schouller, F. Thomas, J. Rouiller, A.J. Herbillon. 1992. N₂-Bet specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents. *Soil Science Journal.* 153, 293-299.

Friebele, E., Shimoyama, A., Ponnampereuma, C., 1980. Adsorption of protein and non-protein amino acids on a clay mineral: a possible role of selection in chemical evolution. *J. Mol. Evol.* 16, 269–278.

Frissel, M.J. y Bolt G.H. 1962. Interactions between certain ionizable organic compounds (herbicide) and clay minerals. *Soil Sci.* 94, 284-291.

Gámiz, B., M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2015. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: Characterization and application as a pesticide adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* 332, 606-613.

Giroux, I., N. Roy, C. Lamontagne. 2010. Presence of pesticides in the subterranean water in the agricultural environment: pilot study of the Chateauguay River watershed. *Can. Water Resour. J.* 34, 527-541.

Hamza, A., Saad, S., Witherow, J., 1978. Potential for water reuse in an Egyptian poultry processing plant. *J. Food Sci.* 43, 1153–1161.

Hermosín, M.C. & Perez-Rodríguez, J.L. 1981. Interaction of chloridimeform with clay minerals. *Clays Clay Min.* 29, 143-152.

Hermosín, M.C., J. Cornejo, J.L. Perez-Rodríguez .1985. Thermal stability of chlordimeform-montmorillonite complex. *Clay Miner.* 20,591-596.

Hermosín, M.C. & Cornejo, J . 1992. Removing 2, 4-D from water by organo-clays. *Chem.* 24, 1493-1503.

Hermosín M.C. & Cornejo, J. 1993, D.Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. *J. Environ Qual.* 22, 325-331.

Hermosín M.C., A. Rodríguez-Lizana, J. Cornejo, R. Ordoñez-Fernández. 2009. Efecto del uso de agroquímicos en el olivar sobre la calidad de las aguas. En: Sostenibilidad de la Producción de Olivar en Andalucía (J.A. Gómez-Calero) Ed. Junta de Andalucía, Sevilla. pp.87-108.

Hermosín M.C., M.J. Calderon, M. Real, J. Cornejo. 2013. Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). *Agr.Ecosyst.Environ.* 164, 229-243.

Hermosín M.C., M. Real. J. Cornejo. L. Cox. R. Celis. 2014. Ensayos preliminares para el empleo de arcillas como material filtrante de aguas contaminadas con pesticidas de olivar. *Macla.* 18, 70-72.

Herrera, P, R. Burghardt, H.J. Huebner, T.D. Phillips. 2004. The efficacy of sand-immobilized organoclays as filtration bed materials for bacteria. *Food microbial.* 21, 1-10.

Ho, Y.S. & G. McKay. 1999. Batch Lead (II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics. *Trans. Chem. E. Part B* 77, 165–173.

Holt, E.M. 2004. The properties and forming of catalysts and absorbents by granulation. *Powder Technol.* 140, 194-202.

Jaynes, W.F. & S.A. Boyd. 1991a. Hydrofobicity of xiloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays Clay Miner.* 39, 428-436.

Jaynes, W.F. & S.A. Boyd. 1991b. Clay minerals type and organic compound

Lelario, F., I. Gardi, Y. Mishael, N. Dolev, T. Undabeytia, S. Nir, L. Scrano, S. A. Bufo. 2017. Pairing micropollutants and clay-composite sorbents for efficient water treatment: Filtration and modeling at a pilot scale. *App.Sci.Clay*. 137, 225-232.

Lemked, S.L., P. G. Grant, T.D. Phillips. 1998. Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3789-3796

Lockhart, W.L., R. Wagemann, B. Tracey, D. Sutherland, D.J. Thomas. 1992. Presence and implications of chemical contaminants in the freshwaters of the Canadian Arctic. *Sci. Tot. Environ.* 122 (1-2), 165-243.

McBride, M.B., T.J. Pinnavaia, M.M. Mortland. 1975. Adsorption of aromatics molecules by clays in aqueous suspension preprints of papers, presented at the National Meeting of American Chemical Society. *Div. of Environmental Chemistry*, 15 (1), 44-46.

Mangwandi, C., M.J. Adams, M.J. Hounslow, A.D. Salman. 2014 Influence of fill factor variation in high shear granulation on the post granulation processes: Compression and tablet properties. *Powder Technol.* 263 (0), 135-141.

Moazdem, H., & Viraraghavan, T. 2002. Coalescence/ filtration of an oil in water emulsion in a granular organo-clay/anthracite mixture bed. *Water Air Soil Poll.* 138, 253-270.

Mortland, M. M. 1970. Clay –Organic complexes and interactions. *Advances in Agronomy* 22, 75-125.

Mysore, D., T. Viraraghavam, Y. Jin. . 2005. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Res.* 39, 2643-2653.

Oishi K & Moriuchi A. 2010 Removal of dissolved estrogen in sewage effluent by beta-cyclodextrin. *Sci. Total Environ.* 409, 112-117.

Picó, Y., J.C. Molto, M.J. Redondo, F. Viana, J. Manes, G. Font. 1994. Monitoring pesticide levels in natural waters of the Valencia community (Spain). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 53, 230-237.

Rengasamy P. & Oades J.M. 1977. Interactions of monomeric and polymeric species of metal ions with clay surfaces. I. Adsorption of iron (III) species. *Aust. J. Soil Res.* 15, 221-233.

Roberts, M.G., H. Li, B.J. Teppen, S.A. Boyd. 2006. Sorption of nitroaromatics by ammonium and organic ammonium-exchanged smectite: shifts from adsorption/complexation to a partition-dominated process. *Clays Clay Miner.* 54, 426-434.

Ruiz-Hitzky, E., M. Darder, P. Aranda, G. Rytwo 2010. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. *J. Mater. Chem.* 20, 9306-9321.

Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 391-C, 31.

Shanmugam, S. 2015. Granulation techniques and technologies: recent progresses. *BioImpacts.* 5(1), 55-63.

Smith CR. 1934. Base exchange reactions of bentonites and organic bases. *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 1561-1563.

Socias-Viciana, MM; M.C. Hermosin; J. Cornejo. 1998. Removing prometrone from water by clays and organic clays. *Chemosphere*. 37, 289-300.

Stackelberg, P.E., J. Gibs, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S. D. Zaugg,, R. L. Lippincott.2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Tot. Environ*. 377 (2-3), 255-272.

Theng, B.K.G. 1974. The chemistry of clay organic reactions, London, UK.

Trigo, C. 2010. Evaluación de formulaciones basadas en minerales de la arcilla para aumentar la eficacia y reducir la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por herbicidas utilizados en el olivar. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla

Ulibarri M.A. & Hermosín M.C. 2001. Layered double hydroxides in water decontamination. En: Layered Double Hydroxides: Present and Future (Chapter 9). V. Rives (ed). Nova Science Publishers, Inc. NY. 251-284.

Undabeytia, T., S. Nir, B. Rubin. 2000. Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. *J. Agr. Food Chem*. 48 (10), 4767-4773.

Wang S. & Peng Y. 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J*.156, 11-24.

Xi, Y., W. Xi, H. Martens, R. He, L. Frost. 2005. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *J. Therm. Analysis*. 81(1), 91-97.

Xu, S. & Boyd S.A. 1994. Cation-exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58 (5), 1382-1391.

Xu, S., G. Sheng, S.A. Boyd. 1997. Use of organoclays in pollution abatement. Review. *Adv. Agron.* 25-62.

Yariv, S., 2004. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Appl. Clay Sci.* 24, 225-236.

Zamorani, E., G. Brambilla, G. Serrini, N. Toussaint, E. Cazzaniga. 1992. Particle fabrication by chemical processing for hazardous waste management. *Cement Concrete Res.* 22 (2-3), 331-338.

Zhao, B., Y. Zhang, X. Dou, X. Wu, M. Yang. 2012. Granulation of Fe–Al–Ce trimetal hydroxide as a fluoride adsorbent using the extrusion method. *Chem. Eng. J.* 185-186, 211-218.

CAPÍTULO VI:
Conclusiones Generales

VI. CONCLUSIONES GENERALES

- I. La modificación de arcillas con materia orgánica soluble de origen natural procedente del alperujo y de un fertilizante líquido orgánico no mejoró sustancialmente la capacidad de adsorción de ellas, para los distintos compuestos (terbutilazina, tebuconazol, MCPA, dibenzofurano y cobre) independientemente de su naturaleza (orgánica o inorgánica), posiblemente como consecuencia del bloqueo de los sitios de adsorción de las mismas. La modificación de la arcilla con el polímero natural, quitosano, sí aumento su capacidad e adsorción para el plaguicida ácido y el metal, aunque su efectividad dependió de la naturaleza del compuesto. Habría que estudiar distintas proporciones de estos modificadores para aporten nuevos centros de adsorción, sin producir bloqueo.

- II. La capacidad de adsorción de cada uno de los bicarbones para los compuestos orgánicos dependió de su materia prima, y de las condiciones de pirólisis a las que fueron preparadas. Destacar que los biocarbones preparados a partir de residuos procedentes del aceite de oliva no resultaron ser eficaces en la adsorción de contaminantes. La activación química de estos biocarbones mostró efectos discordantes dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del compuesto que queramos ensayar, por lo que de momento no presentan interés como adsorbentes de bajo coste para filtros de descontaminación de aguas.

- III. a) La modificación de arcilla de bajo coste CTI mediante saturación en Fe^{3+} y hexadeciltrimetilamonio, resultó ser eficaz para aumentar su capacidad de adsorción de los plaguicidas seleccionados (terbutilazina, tebuconazol y MCPA) con un comportamiento cercano a la organoarcilla comercial ensayada, Cloisita10A. Para su conformación en partículas de tamaño mayor

para el sistema filtrante se seleccionó la cera carnauba por no afectar grandemente su capacidad adsorbente tanto en gránulos, pellets o pegados.

b) Los conformados en pellets y pegados de la arcilla comercial mostraron un comportamiento excelente en la eliminación de plaguicidas del agua en el sistema filtrante precomercial, y la arcilla CTI modificada con HDTMA mostró un comportamiento prácticamente equivalente y no muy lejano a los resultados obtenidos con el carbón activo, ofreciendo el agua final un pH más equilibrado.

c) La reutilización del material del filtro tras la descontaminación parece ser posible ya que tras ser mezclado al 20% con otra arcilla cerámica roja podía dar lugar a una pasta cerámica con propiedades aceptables que una vez cocida dio lugar a piezas de mediana calidad que sin duda tras un ajuste adecuado pudieran ser empleadas en construcción. Su contenido en aglomerante ofrece la ventaja de necesitar menos consumo energético en su cocción, si bien se necesitaría analizar y filtrar los humos resultantes.

En resumen, los resultados de la presente Tesis Doctoral nos ponen de manifiesto, que la modificación de las arcillas naturales con materia soluble proveniente de fuentes naturales (alperujo, fertilizante o quitosano) o los biocarbones obtenidos a partir del alperujo u orujo, no resultan ser buenos adsorbentes de contaminantes. En cambio las arcillas naturales de baja costo modificadas con hierro y hexadeciltrimetilamonio y una arcilla orgánica comercial son igualmente buenos adsorbentes para eliminar herbicidas de las aguas; incluso su conformación en partículas más grandes como gránulos, pellets o pegados mantienen su poder adsorbente. Los pellets y pegados de estos 3 adsorbentes muestran su eficacia en un sistema filtrante a escala precomercial para eliminar los plaguicidas del agua y el material resultante tras su agotamiento puede ser reciclado, no por sí solo pero sí mezclado con una arcilla cerámica roja, resultando piezas cerámicas que con un ajuste más fino pudieran ser válidas para la

construcción. Sin duda este trabajo abre puertas de otros estudios más detallados, para montar posibles sistemas de preparación de arcillas locales para filtros económicos de posible empleo en zonas rurales, tanto a nivel de explotación agraria como de pequeñas industrias de transformación agroalimentaria, que podrían favorecer el desarrollo de posibles pequeñas empresas dedicadas a los diversos procesos de preparación requeridos para las diversas etapas de preparación de las arcillas , el filtro y el posible reciclado, a la vez que podrían suponer un gran ahorro de agua..

