

## ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE DIURÓN EN EL SISTEMA SUELO-AGUA. EMPLEO DE CICLODEXTRINAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE SUELOS

Rubio-Bellido M.<sup>1\*</sup>, Villaverde J.<sup>1</sup>, Ruda L.<sup>2</sup>, Florido M.C.<sup>2</sup>, Morillo E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, I RNAS-C.S.I.C., Apartado 1052, 41080 Sevilla, España.*

<sup>2</sup>*Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla, Ctra. Utrera km 1, 41013 Sevilla, España.*

\**mrubio@irnase.csic.es*

**Resumen:** Con el objetivo de estudiar el comportamiento del herbicida Diurón en el sistema suelo-agua, se realizaron ensayos de adsorción-desorción y de lixiviación en columnas de suelos. Para la adsorción del herbicida diurón en los suelos con propiedades físico-químicas diferentes, las variables significativas fueron la materia orgánica (MO), óxidos amorfos totales y la fracción arcilla. La desorción de los suelos presentó histéresis en todos los casos, aunque una histéresis positiva cuando se extrajo con  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y una histéresis negativa cuando se utilizó ciclodextrina (HPBCD). El porcentaje de diurón eluido en las columnas de suelos seleccionados alcanzó casi el 83,1% en un suelo arenoso con contenido con MO <1%, por el contrario, en el suelo con mayor contenido en MO, la cantidad eluida del herbicida fue sólo del 6,65%.

**Palabras clave:** Herbicida, HPBCD, adsorción-desorción, lixiviación, suelo.

**Summary:** *Studying the behavior of diuron in soil-water system. Use of cyclodextrins for soil remediation.* In order to study the behavior of the herbicide Diuron in the soil-water system, adsorption-desorption tests and leaching in soil columns were performed. For the adsorption of diuron in soils with different physicochemical properties, significant variables were the organic matter (OM), total amorphous oxides and clay fraction. Soil desorption hysteresis was observed in all cases a positive hysteresis when extracted with  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and a negative hysteresis when cyclodextrin (HPBCD) was used. The percentage of diuron eluted from soil columns reached almost 83.1% in a sandy soil with OM <1%; on the contrary, in a soil with higher OM content, the amount of the herbicide eluted was 6.65%.

**Keywords:** Herbicide, HPBCD, adsorption-desorption, lixiviation, soil.

## INTRODUCCIÓN

El herbicida diurón es considerado como una de las sustancias más peligrosas descrita por la Comisión Europea (Malato et al., 2003), siendo un compuesto altamente tóxico que se acumula en el suelo y agua (Sorensen et al., 2008). Por consiguiente, Diurón ha sido incluido en la lista de sustancias tóxicas prioritarias de la Comisión Europea de Recursos de Agua Dulce y se encuentra en la tercera lista de contaminantes prioritarios de aguas para consumo humano elaborada por la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos.

Con el objetivo de acelerar la biodegradación en el sistema suelo-agua ciertos disolventes orgánicos y surfactantes han sido considerados para mejorar la solubilidad de contaminantes organoclorados, como es el caso de Diurón, pero ambos presentan desventajas desde un punto de vista medioambiental. Como alternativa, las ciclodextrinas pueden tener uso potencial como agentes que aumenten su solubilidad en agua y por lo tanto su biodisponibilidad en el suelo, con la ventaja de que son oligosacáridos cíclicos constituidos por un número variable de unidades de glucosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1,4). Estas moléculas son capaces de formar complejos de inclusión con numerosos compuestos hidrofóbicos debido a su conformación toroidal, que delimita una cavidad relativamente apolar, mientras que el exterior presenta una naturaleza hidrofílica (Badr et al., 2004).

La *biodisponibilidad* de agentes contaminantes orgánicos gobierna su toxicología y degradación en suelos contaminados. Este componente coloidal del suelo es el principal responsable de la adsorción del herbicida Diurón y de su biodisponibilidad, tanto para su lixiviación en el suelo como para ser biodegradado, siendo estos dos procesos los más importantes respecto a las pérdidas que frecuentemente se dan en los herbicidas aplicados sobre suelos agrícolas.

Los objetivos de este trabajo son: 1) Llevar a cabo estudios de solubilidad de Diurón para evaluar el efecto de varias ciclodextrinas (CDs) seleccionadas (agentes complejantes). 2) Estimar la potencial capacidad de Diurón para ser retenido en el suelo, a través de la realización de isotermas de adsorción-desorción. 3) Estudiar la movilidad de Diurón en columnas de suelos en presencia y ausencia de ciclodextrinas, mediante la obtención de curvas de lixiviación.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Materiales

Diurón en polvo (pureza > 98%). Se han empleado dos ciclodextrinas (CDs) de origen natural,  $\beta$ -ciclodextrina (BCD) y  $\gamma$ -ciclodextrina (GCD),

y otras dos de origen sintético; 2-hidroxiopropil- $\beta$ -ciclodextrina (HPBCD) y 2-hidroxiopropil- $\gamma$ -ciclodextrina (HPGCD). Se usaron 7 suelos con diferentes características fisicoquímicas reflejadas en la Tabla 1. Estos suelos proceden de diferentes zonas de Andalucía, España.

**Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los suelos empleados.**

Suelos	pH	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (%)	MO (%)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Clasificación Textural
FH	6,23	1,60	3,37	24,2	59,4	16,4	Franco limoso
AL	6,97	2,00	2,13	31,6	53,6	14,8	Franco limoso
TM	8,00	24,1	1,76	2,70	31,5	65,9	Arcilloso
VG	8,73	27,5	1,75	59,4	15,9	24,6	Franco arenoso
P44	5,50	0,00	1,56	49,8	34,5	15,7	Franco
LM	6,00	0,00	1,41	16,7	58,6	24,7	Franco limoso
CR	8,58	11,0	0,20	95,3	4,10	0,60	Arenoso

## Métodos

*Estudios de solubilidad de Diurón en presencia de 4 ciclodextrinas.* Los estudios de solubilidad se llevaron a cabo de acuerdo con el método descrito por Higuchi & Connors (1965). El Diurón se añadió en cantidades que excedían de su solubilidad teórica a 25 °C, a distintas concentraciones crecientes de CDs a 25 °C agitando durante una semana.

*Estudios de adsorción-desorción de Diurón en suelos.* Para medir la adsorción se pesaron 10 g de cada uno de los suelos, y se pusieron en contacto con 10 mL de solución de Diurón a 5 concentraciones diferentes en un medio 0,01 M en Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Los tubos se mantuvieron en agitación durante 72 horas. Posteriormente las suspensiones fueron centrifugadas y se midieron por HPLC. Las isotermas de desorción se llevaron a cabo reemplazando la mitad del sobrenadante de los tubos de centrifuga, una vez que el equilibrio de adsorción se había alcanzado, por Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o por 5 mL de una solución de HPBCD de 10 mg L<sup>-1</sup>. Para las correlaciones de estos estudios se empleó el paquete estadístico IBM SPSS V. 21.

*Estudios de movilidad de Diurón en columnas de suelo.* Se emplearon columnas de metacrilato de 20 cm de altura y 3 cm de diámetro interno. Sólo se realizó en los suelos FH y CR. La cantidad añadida de Diurón fue de 5 kg ha<sup>-1</sup>. Se realizan 4 replicados de columnas por cada suelo, a dos de los cuales, se les añadió HPBCD. Las curvas de elución se obtuvieron por la aplicación sucesiva de 10 mL de agua hasta que el herbicida no fue detectado en los lixiviados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Diagramas de solubilidad de fases de Diurón con las diferentes CDs

Los diagramas de solubilidad obtenidos para Diurón con las CDs naturales empleadas (BCD y GCD) y con las CDs sintéticas (HPBCD y HPGCD) se representan en la Figura 1.

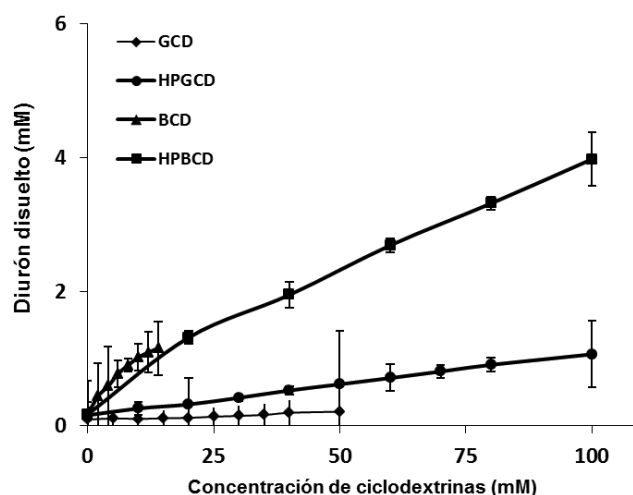


Figura 1. Diagramas de solubilidad de Diurón en presencia de las CDs estudiadas.

Los estudios de interacción en medio acuoso Diurón-ciclodextrinas han mostrado que las ciclodextrinas empleadas, conducen a diagramas de solubilidad de tipo  $A_L$  de Higuchi y Connors. Los complejos formados entre el plaguicida y estas CDs no poseen un límite de solubilidad definido, siendo el aumento de solubilidad consecuencia de la formación de un complejo de inclusión entre Diurón y las CDs empleadas. El hecho de que los diagramas sean líneas rectas con pendientes menores a 1 indica que los complejos formados presentan una estequiometría 1:1. Existen publicaciones que indican la menor capacidad de HPBCD por adsorberse sobre el suelo (Badr et al., 2004), por lo que hace más disponible para los microorganismos del suelo los contaminantes orgánicos (Allan et al., 2006). Teniendo en cuenta los resultados HPBCD fue seleccionada para los demás ensayos.

### Adsorción-desorción de Diurón en suelos

En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción del herbicida Diurón sobre los suelos empleados.

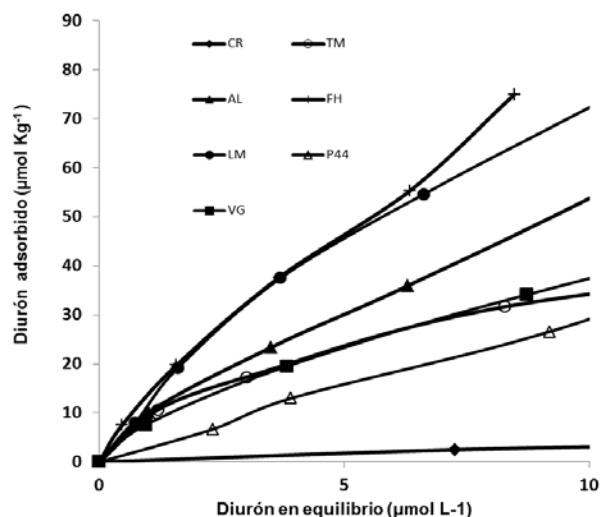


Figura 2. Isotermas de adsorción de Diurón en los suelos estudiados.

**Tabla 2. Constante de Freundlich ( $K_f$ ), coeficientes de correlación ( $R^2$ ),  $K_f$  normalizada con el contenido de carbono orgánico ( $K_{foc}$ ) y porcentajes de desorción con  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y HPBCD.**

Suelos	$K_f$	$R^2$	$K_{foc}$	%D $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	%D HPBCD
FH	13,0	0,93	664	15,9	31,3
AL	13,8	0,91	1112	20,1	45,8
TM	13,2	0,99	877	11,2	21,8
VG	6,49	0,91	638	29,5	93,3
P44	2,90	0,97	320	43,3	81,8
LM	14,3	0,95	1738	10,7	25,1
CR	0,60	0,95	516	73,7	81,4

Las isotermas de adsorción de Diurón en suelos con diferentes propiedades físico-químicas se ajustaron a la ecuación de Freundlich (Tabla 2). El estudio estadístico de correlaciones bivariadas indicó que la adsorción del herbicida Diurón no solo dependió del contenido en materia orgánica de los suelos, sino también del contenido en óxidos de aluminio (Ecuación 1).

$$K_f = 0,654 + 0,880 \text{ Al}_2\text{O}_3 (\%) + 0,156 \text{ Fracción arcilla } (\%) \quad (1)$$

Las desorciones del herbicida Diurón resultaron ser siempre más efectivas en presencia de HPBCD. Las desorciones de Diurón con solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,01 M y con solución de HPBCD se correlacionaron negativamente con la constante de adsorción de Freundlich,  $K_f$ , es decir, cuando el suelo presentó una alta capacidad de adsorción por el herbicida éste

mostró una mayor resistencia a ser desorbido. Así mismo, ambas desorciones se correlacionan negativamente con el contenido en MO, y sólo la desorción con  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  fue afectada negativamente por la presencia de óxidos amorfos (Ecuaciones 2 y 3).

$$\%D \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = -0,94 K_f - 0,66 \text{MO} - 0,87 \text{OAT} \quad (2)$$

$$\% D \text{HPBCD} = -0,77 K_f - 0,32 \text{MO} \quad (3)$$

### Lixiviación de Diurón en suelos

En la curva de elución del herbicida a través de un suelo franco limoso con un contenido en MO mayor del 3% se determinó un porcentaje de elución muy bajo (6,65%). Sin embargo, para un suelo arenoso con un contenido en MO menor del 1% se observó una importante lixiviación (83,1%), debido al bajo contenido en MO y a su alta porosidad (Figura 3, Tabla 3). Al emplear HPBCD x10 no se observaron diferencias significativas en comparación con la lixiviación en ausencia de HPBCD (Tabla 3).

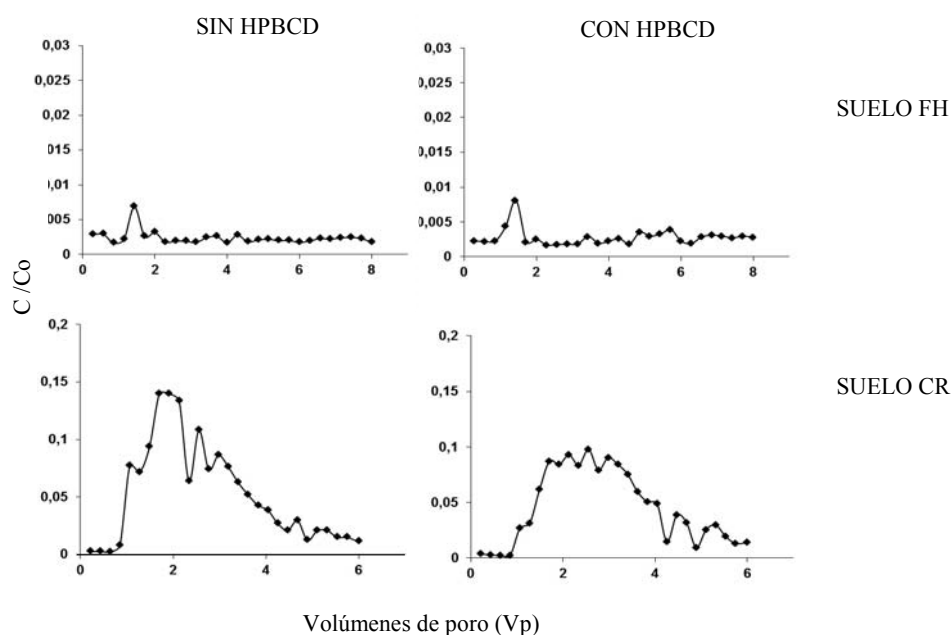


Figura 3. Curvas de elución de Diurón en los suelos FH y CR con y sin HPBCD.

Los residuos de Diurón extraídos con metanol de las columnas en el suelo arenoso presentaron una distribución homogénea del herbicida a lo largo de toda la columna. En cambio, para el suelo franco limoso con un alto contenido en MO la mayor parte de Diurón quedó retenida especialmente en el primer anillo de la columna.

Tabla 3. Porcentaje de Diurón eluido y extraído de las columnas de suelo.

Profundidad (cm)	FH		CR	
	Sin HPBCD	Con HPBCD	Sin HPBCD	Con HPBCD
0-4	86,4 (± 0,6)	81,4 (± 0,8)	2,75 (± 0,01)	2,73 (± 0,05)
4-8	9,14 (± 1,84)	8,73 (± 0,01)	1,99 (± 0,04)	2,55 (± 0,02)
8-12	0,46 (± 0,01)	0,49 (± 0,02)	2,08 (± 0,06)	3,52 (± 0,01)
12-16	0,49 (± 0,02)	0,33 (± 0,01)	2,91 (± 0,03)	4,08 (± 0,03)
<b>Total extraído (%)</b>	96,5 (± 0,6)	90,9 (± 0,2)	9,73 (± 0,04)	12,9 (± 0,1)
<b>Total eluido (%)</b>	6,65 (± 1,20)	7,71 (± 0,64)	83,1 (± 1,2)	73,2 (± 2,0)
<b>Total recuperado (%)</b>	103,2 (± 0,9)	98,7 (± 0,4)	92,8 (± 0,6)	86,1 (± 1,0)

Como conclusión se puede decir que la concentración de HPBCD aplicada ha mostrado una capacidad tanto de aumentar la solubilidad de Diurón como de provocar la desorción del mismo, sin embargo, resultó no provocar un incremento en la capacidad de lixiviación de Diurón, resultando un agente favorable para la descontaminación de las aguas subterráneas.

## AGRADECIMIENTOS

Proyecto del Ministerio de Ciencia e Innovación cofinanciado por el fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER). Beca predoctoral JAE-CSIC de M. Rubio-Bellido. L. Ruda colaboró como personal de laboratorio en la ejecución de los experimentos.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALLAN IJ, SEMPLE KT, HARE R & REID BJ (2006) Prediction of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in spiked soils using cyclodextrin extraction. *Environmental Pollution* 44, 562-571.
- BADR T, HANNA K & BRAUER C (2004) Enhanced solubilization and removal of naphthalene and phenanthrene by cyclodextrins from two contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 112, 215-223.
- HIGUCHI T & CONNORS KA (1965) Phase-solubility techniques. *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation* 4, 117-212.
- MALATO S, CÁCERES J, FERNÁNDEZ-ALBA AR, PIEDRA L, HERNANDO MD, AGÜERA A & VIAL L (2003) Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity. *Environmental Science and Technology* 37, 2516-2524.
- SORENSEN SR, ALBERS CN & AAMAND J (2008) Rapid mineralization of the phenylurea herbicide diuron by *Variovorax* sp. strain SRS16 in pure culture and within a two-member consortium. *Applied and Environmental Microbiology* 74, 2332-2340.