

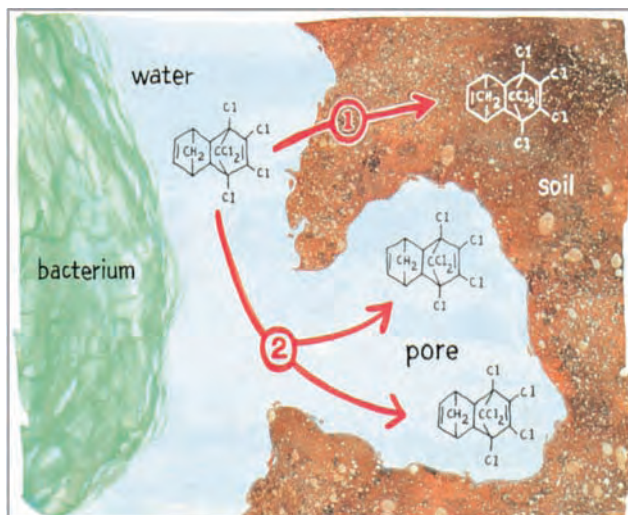
CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Recuperación de suelos contaminados mediante el uso de ciclodextrinas

J. Villaverde
E. Morillo
M. Rubio-Bellido
M.A. Sánchez-Trujillo

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Apdo.1052, 41080 Sevilla.

Actualmente, la contaminación de suelos, aguas subterráneas y aguas superficiales por compuestos hidrófobos es una preocupación importante en todo el mundo. Muchos de estos compuestos son una amenaza para la salud humana y para el medio ambiente. El suelo es el principal sumidero de la mayoría de estos contaminantes orgánicos. La contaminación del suelo puede ser causada por accidentes industriales (fugas y derrames subterráneos) y actividades antropogénicas (tratamientos agroquímicos, forestales e incendios agrícolas y combustibles) originando una contaminación a largo plazo en el medio ambiente (Wong *et al.*, 2009).



Bioaccesibilidad del microorganismo al contaminante en el suelo

procesos: biodegradación, transformaciones químicas, volatilización, fotólisis, adsorción en las diferentes partes del suelo, lixiviación y el paso a las plantas y/o animales. Los procesos que determinan mejor el comportamiento de los POPs en el suelo y su disponibilidad son la adsorción en suelos sólidos con mayor retención y la desorción de la fase acuosa (Maliszewskakordibach, 2005).

Los POPs presentes en el suelo se clasifican según afecten a su biodisponibilidad: *susceptibles para ser eliminados* (fácilmente extraíbles y biodisponibles), *poco biodisponibles* (difícil de extraer), y *no extraíbles/no biodisponibles*. La proporción de esa fracción está relacionada con el tiempo de contacto entre el POP y el suelo.

La dispersión de estos compuestos en el suelo se realiza en dos fases: una fase corta con rápidas pérdidas seguida de un periodo largo con eliminaciones lentas.

Además de esto, en el interior del suelo, se reducen los compuestos biodisponibles y se pro-

mueve la formación de residuos no extraíbles en el tiempo. A este último proceso, se le conoce con el nombre de *envejecimiento*. La etapa final del envejecimiento es el movimiento de los compuestos de zonas accesibles a inaccesibles del suelo.

► Factores que afectan a los POPs

El destino y el comportamiento de los contaminantes orgánicos en el suelo se rigen por muchos y diversos factores, entre ellos:

- las propiedades de los compuestos (Cheng y Alexander, 2002) y la concentración. La adsorción es mayor en las concentraciones más altas.
- los factores ambientales, como la temperatura y la humedad. Tanto el secado como el mojado de los suelos han demostrado que potencian el envejecimiento.
- las características del suelo con especial referencia a la materia orgánica y sus nanoporos con superficies hidrofóbicas (Nam y Alexander, 1998; Bogan



TIPOS DE POPs

Existen miles de contaminantes químicos orgánicos persistentes:

- Bifenilos policlorados (PCBs),
- Policlorados dibenzo-p.dioxina y furanos (PCDD/Fs)
- Polibromodifenileteres (PBDEs)
- Diferentes plaguicidas organoclorados (DDT y sus metabolitos, toxafén, clordán, etc.)
- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)

Hoy en día, se presta especial atención al grupo de los contaminantes orgánicos persistentes (POPs) y a los compuestos hidrófobos y lipófilos, los cuales se caracterizan por una larga semivida en suelos, en sedimentos y en la biota.

La persistencia de POPs en el suelo se relaciona con la hidrofobicidad de estos, dada su baja solubilidad en agua y al elevado coeficiente de partición octanol-agua (Kow).

PROCESOS QUE RIGEN EL COMPORTAMIENTO DE LOS POPs

Los POPs que se incorporan al suelo pueden someterse a varios

y Trbovic, 2003). Generalmente, la materia orgánica (MO) es el parámetro más importante en la adsorción y en la movilidad de los compuestos poco solubles no iónicos. Estos compuestos, la mayoría de ellos con muy baja solubilidad en agua, se adsorben fuertemente a la MO del suelo, disminuyendo su capacidad para desorberse (Van Beinum *et al.*, 2006; Villaverde *et al.*, 2008).

MÁS INVESTIGACIÓN

En vista del problema creado por la presencia cada vez mayor de los contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente, no hay ninguna duda acerca de la necesidad de aumentar el número de estudios sobre el desarrollo de tecnologías, tanto físico-químicas como biológicas, cuyo objetivo es la recuperación de suelos contaminados con contaminantes hidrofóbicos (Qin *et al.*, 2009).

RECUPERACIÓN *IN SITU* DE SUELOS CONTAMINADOS

Esta recuperación se basa en suelos sin necesidad de realizar excavaciones para la retirada provisional del suelo para su recuperación (*ex situ*). Las diferen-

tes técnicas utilizadas en la recuperación de suelos *in situ* están basadas en procesos fisicoquímicos y biológicos o en una combinación de ambos. Hasta hace pocos años las técnicas *in situ* se basaban en la extracción de enormes cantidades de H₂O, mediante bombeo o tratamientos por volatilización pero, de esta manera sólo se extraía la fracción lábil, sin recuperar las menos lábiles, aunque potenciaba su biodisponibilidad. También hay estudios en los que los microorganismos pueden degradar los contaminantes a través de la propia capacidad natural de atenuación que posee el suelo, pero este proceso es muy lento y para una optimización de las condiciones medio ambientales se necesita de: nutrientes, aceptores de electrones, y etc.

BIORRECUPERACIÓN

Aun así, las investigaciones recientes se están centrando en métodos biológicos cada vez más a través de la estimulación de los procesos de biodegradación, lo cual es posible cuando las condiciones ambientales, como pH, humedad o temperatura sean adecuadas para cada tipo de contaminante.

La biorrecuperación abarca

diferentes procesos espontáneos en donde por medio de la biodegradación de los contaminantes éstos se convierten en sus metabolitos, en la mayoría de los casos en compuestos menos tóxicos.

La bioestimulación (adicción de nutrientes para aumentar las colonias microbianas y así es-

paración con aquellos de origen sintético, además de presentar ventajas de biodegradabilidad y biocompatibilidad.

Poseen actividad estable bajo condiciones ambientales externas (altas o bajas temperaturas y pH, alta presión y salinidad), son no tóxicos para la flora del suelo, especialmente los degradadores

// COSOLVENTES ORGÁNICOS Y TENSIOACTIVOS HAN AUMENTADO LA SOLUBILIDAD Y DESORCIÓN DE PLAGUICIDAS ORGÁNICOS DESDE EL SUELO, PERO PRESENTAN DESVENTAJAS DESDE UN PUNTO DE VISTA MEDIOAMBIENTAL //

timular la actividad microbiana autóctona) o la bioaumentación (adicción de microorganismos cultivados en el laboratorio capaces de biodegradar al contaminante) son dos de los métodos con un uso más extendido.

► Los biosurfactantes

En años recientes, la microbiología ha dado lugar a la obtención de biosurfactantes que han sido empleados en procesos de recuperación medioambiental (McCray *et al.*, 2001), dado que poseen claras ventajas en com-

específicos de hidrocarburos, y puede ser posible su empleo *in situ* para inducir la producción de biosurfactantes en un sitio de desechos peligrosos.

Algunas cepas pertenecientes a los géneros: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter* y *Rhodococcus*, han sido capaces de producir biosurfactantes durante la oxidación de hidrocarburos. Kuyukina *et al.*, (2005) observó que la habilidad del biosurfactante para mover el crudo desde el suelo fue 1.4-2.3 veces mayor que la del surfactante sintético, Tween60.

SIMPLICIDAD: APM – Gestión Automática de la Productividad y reposabrazos con Multicontroller™ Drive Logic optimizan la eficiencia mientras ud. se concentra en el trabajo.

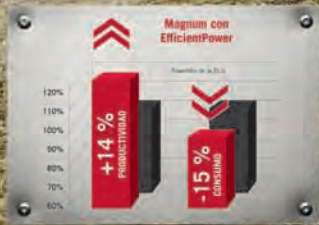
PRODUCTIVIDAD: La gestión de la potencia del motor proporciona Potencia adicional cuando se necesite, como en aplicaciones que requieran toma de fuerza o potencia hidráulica. Hasta 389 CV.

ECONOMÍA: Hasta 15% menos de consumo de combustible (g/kWh)*. Intervalos de servicio más largos (600 h). Precisión con el sistema AFS Accuguide.

COMODIDAD: La cabina Surveyor de Case IH, líder del sector, mejora la comodidad de conducción con suspensión, tanto en la cabina como en el asiento y un nivel de ruido de sólo 69 DbA.

* Test preliminar MAGNUM 340 motor Tier4a SCR comparado con Tier 3.

MAX-Soporte al Cliente 00 800/22 73 44 00



EFFICIENTPOWER EP
MAYOR PRODUCTIVIDAD • MENOR CONSUMO

CASE IH
AGRICULTURE

MÉTODOS BIOLÓGICOS DE RECUPERACIÓN ASISTIDOS POR AGENTES QUÍMICOS

Otros métodos alternativos de recuperación in situ están basados en unas mejoras tecnológicas, con agentes químicos que provocarían un aumento de la movilidad del contaminante en la zona contaminada (Boving y Brusseau, 2000). El incremento de la masa eliminada reduce el tiempo de recuperación y, paralelamente, el coste económico.

Los agentes químicos que se usan para estos métodos son:

- cosolventes
- materia orgánica disuelta
- tensoactivos o surfactantes sintéticos
- agentes complejantes como las ciclodextrinas

► Cosolventes

Son total o parcialmente miscibles en agua, como los alcoholes (metanol, etanol, butanol) y las cetonas (acetona).

Este grupo de solventes, cuando se disuelven en H₂O, reducen la polaridad de la fase acuosa tal que la solubilidad de los componentes orgánicos hidrofóbicos aumenta, pero no son efectivos a menos que el volumen de la concentración supere el 10%. También reducen la tensión interfacial e induce la movilización de la fase líquida no acuosa (NAPL), lo cual no es conveniente en algunos casos (Chen *et al.*, 2005). Además, el uso de solventes orgánicos tiene un efecto negativo en los microorganismos (Reid *et al.*, 2000).

► Surfactantes

El uso de los agentes químicos con superficie activa como los surfactantes en procesos de recuperación de suelos contaminados se ha convertido en un campo de interés creciente, debido a las limitaciones de las tecnologías convencionales basadas en procesos de bombeo y trata-



mientos mencionados anteriormente (Franzetti *et al.*, 2008). Lee *et al.*, (2005) observó que la concentración de hidrocarburos totales de un lugar contaminado utilizando técnicas convencionales fue 200 veces superior mediante el uso de sistemas dinámicos. Los tensoactivos permiten la desorción y la solubilización de contaminantes hidrofóbicos facilitando así su asimilación por células microbianas (Garon *et al.*, 2004; Doong and Lei, 2003; Laha *et al.*, 2009).

Normalmente, se usan tensoactivos sintéticos que son tóxicos y poco biodegradables; su aplicación puede llevar a la acumulación de compuestos ecológicamente dañinos para el suelo (Mulligan *et al.*, 2001), o a la formación de emulsiones viscosas que dificultan el movimiento en el suelo. Además, los tensoactivos sintéticos inhiben la actividad microbiana del suelo reduciendo la capacidad de biorrecuperación natural.

El contenido de carbono orgánico en el suelo aumentará la adsorción del surfactante, favoreciendo la adsorción de contaminantes orgánicos hidrofóbicos.

► Ciclodextrinas (CDs)

Una alternativa para el uso de surfactantes o cosolventes, son las ciclodextrinas que pueden tener un alto potencial usado como mejoradores de la solubi-

lidad en agua de los POPs (Bardi *et al.*, 2000; Molnar *et al.*, 2002).

Las ciclodextrinas (CDs) son oligosacáridos cíclicos formados por 6, 7 u 8 unidades de α -1,4-glucosa. Ha sido demostrado que los mecanismos de inclusión no son los mismos para todas las CDs. A parte de las CDs naturales (α -, β -, γ -ciclodextrinas) también hay derivados sintéticos con modificaciones de los grupos hidroxilo. Las más comunes proceden de la modificación química de la CD de origen natural β -CD, con el objeto de mejorar su solubilidad en agua.

Las CDs de origen natural poseen componentes no tóxicos, inofensivos para los microorganismos, usándose normalmente para aplicaciones farmacéuticas.

Mientras que la mejora de la desorción y la biodegradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en el suelo por las CDs ha sido ampliamente demostrada, el efecto de las CDs en la eliminación de los bifenilos policlorados (PCBs) en suelos ha sido mucho menos estudiada (kida *et al.*, 2008). Si que son también muy escasos los estudios de aplicación de CDs con otros POPs diferentes de los PAHs o PCBs.

Maturi y Reddy (2006, 2008) designaron una extracción secuencial usando CDs y otros agentes extractantes para la eliminación simultánea de fenan-

treno y metales del suelo. La movilidad simultánea de metales pesados y bifenilos (PCB) en el suelo con CDs y EDTA han sido descritos por Ehsan *et al.* (2007).

PLAGUICIDAS NATURALES Y SU RELACIÓN CON CDS

Algunos plaguicidas orgánicos o naturales hidrofóbicos han demostrado poseer una alta capacidad para adsorberse sobre las partículas del suelo, provocando una disminución en su eficacia biológica.

Agentes químicos como cosolventes orgánicos y tensoactivos han provocado un claro aumento en la solubilidad y desorción de plaguicidas desde el suelo, pero ambos presentan desventajas desde un punto de vista medioambiental.

Como alternativa, las CDs pueden emplearse sin provocar un elevado impacto medioambiental derivado de su uso.

USO DE CDS EN SUELOS CONTAMINADOS POR HERBICIDAS

- El herbicida **2,4-Diclorofenoxiacético** es uno de los más ampliamente usados en el mundo y que se utiliza para combatir las malas hierbas de hoja ancha que afectan al maíz, trigo, cebada, avena, etc. Este herbicida presenta limitaciones en cuanto a su administración

dada su baja solubilidad y velocidad de disolución provocando un impacto medioambiental grave en nuestro ecosistema. Hidroxilpropil-β-ciclodextrina (HPBCD) ha demostrado conseguir su extracción de una manera significativa desde las partículas del suelo, favoreciéndose de esta forma su biodisponibilidad para ser biodegradado y eliminado de un suelo contaminado a través de la acción de la flora endógena del propio suelo tratado, o para mejorar su acción fitosanitaria en suelos agrícolas (Morrillo *et al.*, 2001).

- A pesar de que la solubilidad de HPBCD es menor que la de los tensoactivos no iónicos convencionales se ha empleado para la recuperación de un suelo contaminado por el **herbicida metilparatión**. La exposición a dosis elevadas del

producto sea por contacto dérmico o inhalación, puede ser fatal para el ser humano.

- También la adsorción del **diclofop-metilo** en el suelo se vio drásticamente reducida en presencia de un derivado sintético de β-CD, (Cai *et al.*, 2005, 2006). Este herbicida se encuentra asociado a las partículas atmosféricas que se depositan con la lluvia y el polvo. Su movilidad en suelos es ligera o nula. Prácticamente no se lixivia.

- **Norflurazona** es otro herbicida el cual presenta problemas en la agricultura y en el medio ambiente, como un residuo de larga persistencia en algunos tipos de suelo. Presenta baja solubilidad en agua y pobre velocidad de disolución. Los estudios de desorción de este herbicida en suelos en presencia de CDs de origen natu-

ral demuestran que ambas CDs aumentan considerablemente la eliminación de norflurazona previamente adsorbida, demostrando su potencial uso para recuperar in situ suelos contaminados por dicho plaguicidas (Villaverde *et al.*, 2005; Villaverde, 2007).

- Con el **herbicida pentaclorofenol** se ha mostrado que ha sido extraído en suelos usando CDs. Gracias a los complejos de inclusión formados con las CD se evita el envejecimiento provocando un efecto prolongado del plaguicida aplicado en el suelo.

CONCLUSIONES

A lo largo de todo este artículo se han demostrado las particulares ventajas de las CDs en su aplicación como extractantes de diferentes contaminantes or-

gánicos a través del aumento de su biodisponibilidad en el suelo para su efectiva biodegradación, pero hasta ahora el precio de HPBCD resulta demasiado elevado para un uso muy extendido. Esta es la razón por la que muchos artículos publicados comentan que han sido investigados en laboratorios y no directamente en suelos con estudios *in situ* (McCray y Brousseau, 1998; Molnár *et al.*, 2005; Bardi *et al.*, 2007), sin embargo muchos autores mencionan que el tratamiento con CDs es una propuesta efectiva y prometedora para la recuperación de suelos contaminados *in situ*.

BIBLIOGRAFÍA

Queda a disposición del lector en los correos electrónicos de redaccion@editorialagricola.com y jvillaverde@irnase.csic.es

DOMINA LAS ÚLTIMAS
TENDENCIAS EN
AGRICULTURA ECOLÓGICA.
Y HAZLO CON UNA VISIÓN
CRÍTICA, ABIERTA Y
REFLEXIVA.

MÁSTER UOC DE AGRICULTURA ECOLÓGICA Y DESARROLLO RURAL.

Este programa profundiza en la agricultura ecológica y la política alimentaria, trabajando los factores sociales, culturales y económicos que influyen y modelan el desarrollo y el cumplimiento de la gobernanza agraria.

OTROS CURSOS VINCULADOS:

- FOOD, CULTURE AND TERRITORY
- ALIMENTACIÓN, SOCIEDAD Y POLÍTICAS ALIMENTARIAS INTERNACIONALES
- NUTRICIÓN Y SALUD
- DISTRIBUCIÓN Y COMERCIALIZACIÓN DE PRODUCTOS DE LA AGRICULTURA ECOLÓGICA
- SOSTENIBILIDAD Y AGRICULTURA ECOLÓGICA
- PROMOCIÓN Y COMERCIALIZACIÓN DE PRODUCTOS ECOLÓGICOS
- POLÍTICAS AGROALIMENTARIAS INTERNACIONALES
- SISTEMAS ALIMENTARIOS Y GOBERNABILIDAD
- GESTIÓN DE PROGRAMAS EN SEGURIDAD ALIMENTARIA
- SEGURIDAD ALIMENTARIA: PLANIFICACIÓN Y ACTUACIÓN
- ANÁLISIS DE SISTEMAS ALIMENTARIOS
- EVALUACIÓN DE IMPACTOS EN PROGRAMAS DE SEGURIDAD ALIMENTARIA
- DERECHO A LA ALIMENTACIÓN

Consulta todos los másters y posgrados de Sistemas Alimentarios, Cultura y Sociedad en www.uoc.edu.

Matrícula abierta. Inicio: octubre de 2011.

