

La presència de pesticides en el medi ambient pot comportar efectes nocius pel propi medi i la salut humana, fet que, en alguns casos, converteix en necessària la seva eliminació.

Un dels mètodes utilitzats per dur a terme aquesta eliminació és la sorció de contaminants sobre materials adsorbents. Per tal de fer d'aquest mètode un procés sostenible cal investigar nous materials capaços de retenir els contaminants.

El suro és la part més externa de l'escorça de l'alzina surera: *Quercus Suber L.* S'extreu cada 5-10 anys depenent de la regió i es caracteritza per ser una font natural, renovable i biodegradable amb una heterogènia composició química que el converteix en un material potencialment apte com a adsorbent d'un ampli rang de contaminants.

A dia d'avui, escassos estudis han estat centrats en l'ús del suro sense tractar com a biosorbent per desenvolupar tecnologies sostenibles de descontaminació d'aigües.

Domingues et al. (2005, 2007) van investigar l'afinitat del suro per adsorbir pesticides piretroides (cypermethrin i bifenthrin) i, més recentment, Olivella et al. (2011^{a,b}, Olivella 2013) van estudiar l'afinitat del suro per descontaminar aigües que contenen hidrocarburs policíclics aromàtics.

Malgrat tot, el coneixement científic pel que fa al paper dels compostos químics del suro sobre la sorció dels contaminants orgànics és escàs i incomplet.

En aquest context, l'objectiu principal d'aquest treball és investigar l'afinitat d'adsorció del suro amb quatre pesticides de diferent hidrofobicitat i estructura química i estudiar el paper que hi juguen els seus compostos químics (extractius, suberina, lignina i polisacàrids) en aquest procés de sorció.

Els pesticides investigats han estat:

- Metamitron: poc hidrofòbic ($\log K_{ow} = 0.83$) i de caràcter molecular.
- Alaclor: moderadament hidrofòbic ($\log K_{ow} = 2.80$) i de caràcter iònic ($pK_a = 0.62$)
- 2,4-D: moderadament hidrofòbic ($\log K_{ow} = 2.81$) i de caràcter iònic ($pK_a = 2.64$)
- Clorpirifos: molt hidrofòbic ($\log K_{ow} = 4.92$) i de caràcter molecular.

El material adsorbent procedeix de llesques de suro perforades originàries de Catalunya (Girona, Cassà de la Selva) després d'haver-ne obtingut els taps de suro, per tant correspon a un subproducte de baix cost de la indústria surera.

Les mostres emprades es van triturar d'entre 0.5 i 0.7 mm de mida de partícula provinents del ventre i l'esquena de les llesques.

L'abast del treball ha estat centrat en:

- 1) Aïllar sis fraccions del suro:
 - a) Sotmetre el suro a successives extraccions amb dissolvents de diferent polaritat (diclorometà, etanol i aigua) per tal d'obtenir-ne quatre fraccions diferenciades: (1) suro, (2) suro lliure d'extractius alifàtics, (3) suro lliure d'extractius alifàtics i fenòlics i (4) suro lliure d'extractius totals.
 - b) Extreure per hidròlisi alcalina la suberina de la mostra de suro lliure d'extractius totals i obtenir així dos sòlids diferenciats: (1) suro lliure d'extractius i suberina i (2) suberina.
 - c) Analitzar la composició de les fraccions de suro:
 - i) Anàlisi elemental (Serveis tècnics de recerca de la UdG).
 - ii) Piròlisi de la suberina (Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC, Sevilla).
- 2) Realitzar assajos de sorció per:
 - a) Determinar el rati òptim de sorbent/solució (5mg suro/20mL solució pel metamitron, alaclor i 2,4-D i 0,1g suro/15mL solució pel clorpirifos)
 - b) Investigar la influència dels diferents components químics del suro en el procés de sorció de cada pesticida posant cada fracció en contacte amb cadascun dels pesticides (2µg/mL pel metamitron i el 2,4-D; 5µg/mL per l'alaclor i 40µg/mL pel clorpirifos). (analitzant els líquids residuals abans i després de la sorció per cromatografia líquida HPLC.
- 3) Analitzar per cromatografia líquida HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) les fases líquides residuals abans i després de la sorció per tal de determinar-ne l'eficiència de sorció.
- 4) Analitzar per espectroscòpia FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) les fraccions sòlides de suro residuals després de la sorció per tal d'identificar els grups funcionals involucrats en el procés de sorció.

Els experiments realitzats mostren que cada pesticida presenta diferent afinitat a ser adsorbit pel suro:

- El suro només pot adsorbir el 16% del metamitron present en la dissolució ($C_i=2\mu\text{g/mL}$). S'observa un lleugera disminució de la sorció després d'haver eliminat tots els extractius (14%) i un lleuger augment després d'haver extret la suberina (18%). La suberina posada en contacte directe amb el metamitron és capaç d'adsorbir el 13% del pesticida present en la dissolució.
- En el cas de l'alaclor es quantifica una sorció amb el suro del 18% ($C_i=5\mu\text{g/mL}$). Els resultats indiquen que els extractius inhibeixen aquesta sorció donat que sense ells el percentatge de pesticida adsorbit augmenta fins a un 23%, en canvi en extreure la suberina disminueix fins a un 12%. La suberina per sí sola pot adsorbir el 18% de l'alaclor dissolt.
- Tot i el caràcter hidrofòbic del pesticida, ni el suro ni cap de les seves fraccions mostra afinitat per adsorbir el 2,4-D ($< 0,1\%$). Aquesta baixa sorció s'explicaria per la repulsió de les interaccions electrostàtiques entre la superfície del suro que es troba carregada negativament i el 2,4-D que es troba ionitzat negativament al pH de treball (pH entre 3 i 5), predominantment per la desprotonació dels àcids carboxílics ($-\text{COO}^-$).
- El clorpirifos és el pesticida que més afinitat demostra a ser adsorbit pel suro (72%) a una $C_i=40\mu\text{g/mL}$. L'eliminació de tots els extractius fa que augmenti el percentatge de sorció al 77% mentre que, en extreure la suberina, l'eficiència de l'adsorció augmenta fins a un 89%.
- En tots els casos en els que s'ha donat adsorció (metamitron, alaclor i clorpirifos), s'ha constatat per FTIR que un dels principals responsables d'aquesta interacció és la lignina, essent les interaccions predominants les $\pi-\pi$ entre anells aromàtics de la lignina i del pesticida.