



**[CARACTERIZACIÓN DE UN  
SUELO ARGELINO: ESTUDIO  
DEL COMPORTAMIENTO FRENTE  
AL PROCESO DE ADSORCIÓN  
DE PENCONAZOL]**

*Facultad de Ciencias Experimentales  
Departamento de Química-Física, Bioquímica y Química inorgánica*

**JUAN JOSÉ MARTÍNEZ TAMAYO  
ALMERÍA, 2010**

Memoria presentada por D. Juan José Martínez Tamayo para la defensa del Trabajo Fin de Máster perteneciente al Máster en Residuos de Plaguicidas y Contaminantes. Control Alimentario y Ambiental.

Almería, 9 de Septiembre de 2010

*Directoras del trabajo Fin de Máster*

*Fdo.: Dra. D<sup>a</sup>. María del Mar Socías Viciano, Profesora Titular del Departamento de Química Física, Bioquímica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Almería.*

*Fdo.: Dra. D<sup>a</sup>. María Dolores Ureña Amate, Profesora Titular del Departamento de Química Física, Bioquímica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Almería.*

*El alumno:*

*Fdo.: Juan José Martínez Tamayo*

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de la Acción Integrada ref. D/026160/09 concedida por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID).



*A mis tutoras por todo el tiempo que me han dado,  
por sus sugerencias e ideas de las que tanto provecho  
he sacado, por el respaldo y la amistad.*

*A mis compañeros con los cuales he compartido  
laboratorio e incontables horas de trabajo.*

*Familiares y amigos por estar conmigo  
dándome su confianza y cariño.*

## ÍNDICE

<b>PARTE I. PRESENTACIÓN</b> .....	6
<b>PARTE II. MEMORIA CIENTÍFICA</b> .....	10
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	11
1.1 PLAGUICIDAS Y MEDIOAMBIENTE .....	11
1.2 RUTAS DE TRANSPORTE DE PLAGUICIDAS EN EL MEDIO AMBIENTE.....	12
1.3 PLANTEAMIENTO Y OBJETIVO DEL TRABAJO.....	13
<b>2. ADSORBENTES UTILIZADOS</b> .....	15
2.1. DESCRIPCIÓN Y PREPARACIÓN.....	15
2.1.1. Suelo.....	15
2.1.2. Turba.....	15
2.1.3. Muestras de suelo enriquecidas en turba.....	15
2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES.....	16
2.2.1. Análisis granulométrico.....	16
2.2.2. pH y contenido en carbonatos.....	16
2.2.3. Contenido en carbono y materia orgánica total.....	17
2.2.4. Capacidad de cambio catiónico.....	17
2.2.5. Acidez de cambio.....	18
2.2.6. Conductividad.....	18
2.2.7 Análisis elemental.....	18
2.2.8 Determinación del contenido de humedad.....	18
2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	19
2.3.1. Análisis granulométrico.....	19
2.3.2. pH y contenido en carbonatos.....	19

2.3.3. Contenido en carbono y materia orgánica total.....	20
2.3.4. Capacidad de cambio catiónico.....	21
2.3.5. Acidez de cambio.....	22
2.3.6. Conductividad.....	22
2.3.7. Análisis elemental.....	23
2.3.8. Determinación del contenido de humedad.....	23
<b>3. ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN.....</b>	<b>25</b>
3.1. GENERALIDADES.....	25
3.1.1. Adsorción.....	25
3.1.2. Cinética de adsorción.....	27
3.1.3. Equilibrio de adsorción.....	28
3.2. ADSORBATO UTILIZADO.....	29
3.3. MÉTODO ANALÍTICO.....	30
3.3.1. Error y reproducibilidad del método analítico propuesto para la determinación de penconazol en el rango de bajas concentraciones.....	33
3.3.2. Error y reproducibilidad del método analítico propuesto para la determinación de penconazol en el rango de altas concentraciones.....	34
3.4. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE PENCONAZOL: METODOLOGÍA, RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	36
3.4.1. Determinación del tiempo de equilibrio.....	36
3.4.2. Isotermas de adsorción.....	38
3.4.3. Ajuste de los datos experimentales de adsorción a diferentes modelos aplicables a los procesos de adsorción en disolución.....	41
3.4.3.1. Ajuste al modelo de Freundlich.....	42
3.4.3.2. Ajuste al modelo de isoterma lineal.....	45

4. EVALUACIÓN DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DE PENCONAZOL EN EL SUELO DE GDYDEL .....	48
5. CONCLUSIONES.....	50
5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES.....	50
5.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE PENCONAZOL.....	51
6. PROPUESTA DE CONTINUACIÓN.....	52
7. COMPETENCIAS ADQUIRIDAS Y GRADO DE ADQUISICIÓN.....	53
8. BIBLIOGRAFÍA.....	54

# PARTE I: PRESENTACIÓN

Las asignaturas cursadas en el “Máster en residuos de plaguicidas y contaminantes. Control alimentario y ambiental”, se encuentran asignadas a cuatro módulos, que se estructuran del siguiente modo:

### **MÓDULO I: PLAGUICIDAS**

En este módulo se ha realizado un estudio sobre los plaguicidas desde diversos puntos de vista como se puede observar a continuación en las asignaturas que conforman el mismo.

**Políticas de seguridad alimentaria:** en esta asignatura se han analizado las diferentes estrategias y políticas sobre seguridad alimentaria, así como el marco normativo regulador para el control de los residuos de plaguicidas y de contaminantes en alimentos, tanto en el ámbito internacional como nacional y autonómico. También se ha debatido sobre las medidas de gestión más adecuadas para lograr una minimización de residuos y contaminantes, y el conocimiento del programa de alerta sanitaria. Además se ha adquirido la capacidad de saber buscar información sobre materia en legislación alimentaria a través de internet.

**Plaguicidas. Aplicaciones y tendencias:** se estudiaron los diferentes tipos de plaguicidas en función de los grupos funcionales presentes en su estructura, así como la relación de ésta con la actividad biológica y su degradación en el medio ambiente. Se ha adquirido el conocimiento de los aspectos básicos del funcionamiento de las técnicas de aplicación de los fitosanitarios, para minimizar los riesgos medioambientales y sobre la salud de las personas.

**Registro de plaguicidas:** se han abordado los objetivos y procedimientos del registro de plaguicidas, así como los procedimientos y normas de la FAO, OECD, EPA y la UE. En este curso, igualmente, se han adquirido capacidades para aplicar procedimientos de evaluación de riesgo sobre la salud humana, evaluación de riesgo ocupacional y evaluación de riesgo ambiental.

**Formulaciones de plaguicidas. Liberación controlada:** se han estudiado los fundamentos sobre los procesos de liberación controlada de fitosanitarios para mejorar su eficacia minimizando a su vez el impacto ambiental y en la salud humana. Además, adquirimos los conocimientos de los distintos tipos de formulaciones de plaguicidas existentes, así como la aplicación de éstos en la prevención de la contaminación por plaguicidas y sus aplicaciones agronómicas.

### **MÓDULO II: CONTAMINANTES**

En este módulo se han estudiado los contaminantes y su influencia en el medio ambiente.

**Contaminantes: significación alimentaria y ambiental:** en esta asignatura se han adquirido los conocimientos en toxicología básica, alimentaria y ambiental. Igualmente se han adquirido conocimientos y habilidades necesarios para la evaluación de la contaminación de distintas muestras biológicas.

**Contaminación y remediación de suelos:** en esta asignatura se han estudiado las diferentes características y propiedades de los suelos que influyen en la contaminación de los mismos además de, las distintas propiedades de los contaminantes que más inciden sobre él. También se ha abordado el estudio de los diferentes métodos y técnicas para la prevención y remediación de suelos contaminados.

**Especiación en metales:** en esta asignatura adquirimos conocimientos sobre los principios científicos y técnicos de los procesos avanzados en la detección de metales mediante diferentes métodos analíticos. En la misma se abordó el estudio del impacto de los metales en el medio ambiente.

**Calidad y trazabilidad alimentaria:** se estudiaron los distintos conceptos de seguridad y calidad alimentaria, dando a conocer los distintos controles analíticos, distinguiendo los distintos fraudes alimentarios, así como los diferentes sistemas de calidad y seguridad alimentaria.

### **MÓDULO III: GESTIÓN DE LABORATORIOS**

En este módulo se ha trabajado en la gestión de laboratorios, desde la preparación de las muestras hasta los diferentes sistemas de calidad que debe cumplir un laboratorio para poder estar acreditado:

**Muestreo. Preparación de muestras:** se vieron los procedimientos de toma de muestra, su problemática y su importancia dentro del problema analítico. Se han dado a conocer las principales técnicas para la separación y/o preconcentración de trazas, destacando los distintos aspectos relacionados con la reducción de tiempo y coste de dicha etapa.

**Tratamiento de datos analíticos. Control de calidad:** pudimos ver el tratamiento de datos en la calidad de los resultados y el conocimiento de los métodos utilizados en el proceso analítico para el tratamiento de datos y evaluación de su calidad. Se ha desarrollado la capacidad para el cálculo de parámetros característicos de un método y la discusión de los mismos en relación con el criterio de ajuste a objetivos.

**Gestión de la calidad en laboratorios:** se estudiaron las normas y documentos que establecen los requisitos para implementar sistemas de gestión de la calidad en los laboratorios de ensayo y la identificación de las distintas aproximaciones para implementar sistemas de gestión de la calidad en los laboratorios que deseen estar acreditados, la diferenciación entre las entidades de certificación y acreditación de laboratorios y conocer los ámbitos de aplicación y características de estos procesos.

## MÓDULO IV: EXPERIMENTACIÓN EN TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

En este módulo se han estudiado distintas técnicas cromatográficas que existen para detectar, identificar y cuantificar plaguicidas y contaminantes en diferentes muestras:

**Espectrometría de masas:** en esta asignatura estudiamos la base teórica de la espectrometría de masas, las diferentes fuentes de ionización y los distintos tipos de analizadores, modos de operación, resolución, criterios de identificación y cuantificación.

**Productos de transformación de plaguicidas:** se estudió la importancia de los productos de transformación, el conocer la aplicación de las principales técnicas analíticas: CG-MS, LC-MS así como, el hecho de conocer las distintas rutas de degradación de los plaguicidas. Además vimos en qué consistía el análisis RMN, una técnica diferente a las demás pero muy eficaz para identificar compuestos desconocidos.

**Exposición a plaguicidas:** en esta asignatura se abordaron los principios de la evaluación de riesgos para la salud humana derivados del uso de plaguicidas, la diferenciación entre las etapas de evaluación de riesgos, identificación y caracterización de peligros, y la planificación de los estudios de campo para evaluar la exposición humana y ambiental a plaguicidas.

**Experimentación en GC:** se estudiaron los principios básicos de la cromatografía de gases (GC) en el control de residuos de plaguicidas y otros contaminantes y vimos de qué parámetros constaba así como la optimización de los mismos junto con el acoplamiento con MS. Igualmente se han adquirido habilidades para el mantenimiento del cromatógrafo de gases, haciendo una descripción detallada de los componentes del mismo.

**Experimentación en LC:** en esta asignatura estudiamos las distintas metodologías analíticas específicas en el campo del análisis multiresiduos de plaguicidas junto con las técnicas más avanzadas para el análisis de plaguicidas. Se ha realizado la detección de compuestos desconocidos mediante estas técnicas y se han adquirido habilidades para modificar los parámetros necesarios para optimizar un método que nos permita identificar diferentes plaguicidas.

## MÓDULO V: TRABAJO FIN DE MASTER

En la parte II del presente informe, se encuentra reflejada la memoria correspondiente integrada en la línea de investigación "Estudio de la interacción suelo-especie contaminante. Impacto ambiental". En ella se aborda el estudio de las características de un suelo argelino y su comportamiento frente a la adsorción de un fungicida, el penconazol.

## PARTE II: MEMORIA CIENTÍFICA

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. PLAGUICIDAS Y MEDIO AMBIENTE.

En aproximadamente 100 años desde 1.800 a 1.900, la humanidad aumentó la cifra inicial de 900 millones a 2.000 millones de habitantes gracias a los desarrollos posteriores a la Revolución Industrial. En el año 2008 se alcanzó la no despreciable suma de 6.500 millones de habitantes, es decir más del triple. Esto ha llevado a la necesidad de asegurar la producción de alimentos y, además, aumentarla, razón por la que las diferentes prácticas agrícolas se han intensificado, y con ello el empleo de fitosanitarios.

La FAO estima que las pérdidas en la producción agrícola mundial causadas por diferentes plagas fluctúan entre el 20% y 40% <sup>1</sup>. De esta manera, con el fin de garantizar altos niveles de producción y alta calidad de las cosechas, el consumo de plaguicidas en las últimas décadas ha experimentado un crecimiento exponencial, prueba de ello es que el comercio mundial de plaguicidas ha ido en aumento desde los años setenta <sup>2</sup> (Figura 1).

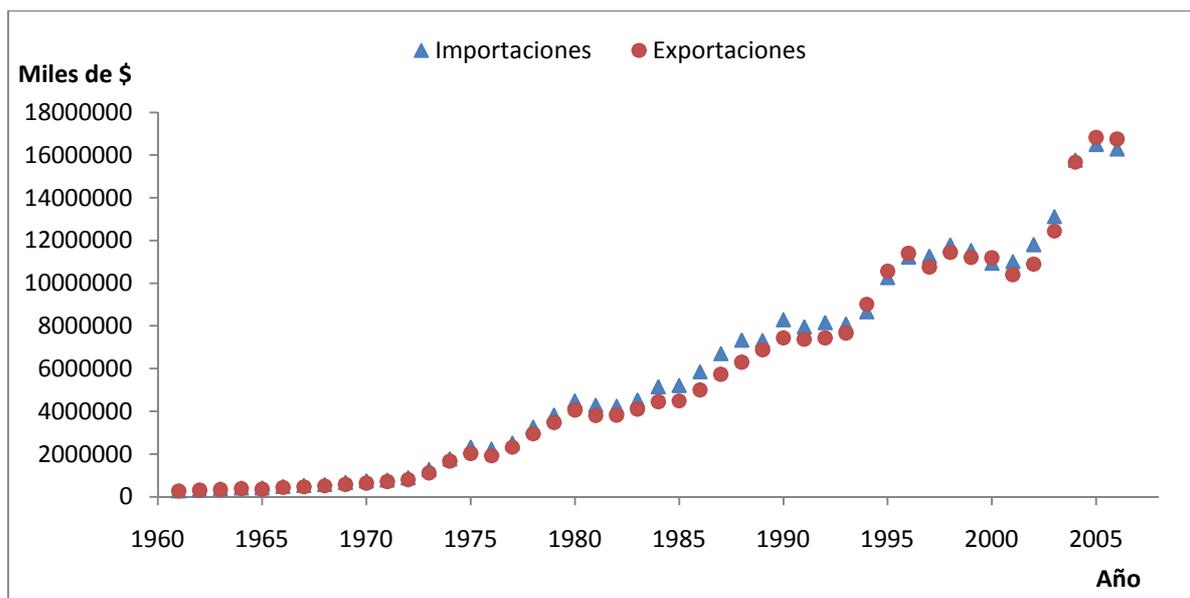


Figura 1. Comercio mundial de plaguicidas

El uso generalizado de estos compuestos sin embargo, puede llegar a producir un empobrecimiento de la biodiversidad, contaminar las aguas subterráneas y superficiales y, amenazar la salud humana tanto por exposición directa como a través de sus residuos en alimentos o aguas potables.

Teniendo en cuenta que el uso de estos agroquímicos es imprescindible y, que la ciencia de los plaguicidas es un campo muy dinámico en el que continuamente se desarrollan nuevas sustancias con el fin de combatir nuevas plagas, se hace necesaria una mayor comprensión de

la dinámica de estos compuestos en el medio ambiente, y así poder establecer cualquier estrategia de tratamiento y/o prevención de la contaminación.

## 1.2. Rutas de transporte de plaguicidas en el medio ambiente.

De una forma general, a continuación se indican las diferentes rutas o procesos de movimiento y transporte de los plaguicidas en el medio ambiente<sup>3</sup>, mostrándose los mismos esquematizados en la Figura 2.

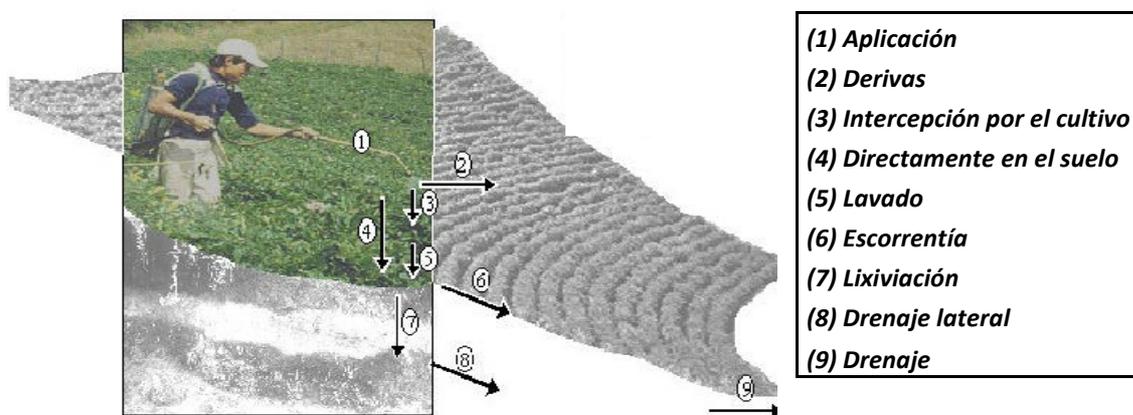


Figura 2. Rutas de transporte de los plaguicidas en el medio ambiente

Mientras tiene lugar la aplicación del plaguicida **(1)**, se produce la deriva del producto por el viento **(2)**. Después de la aplicación, parte de éste se deposita en el follaje del cultivo **(3)** y el resto cae a través de éste hacia el suelo **(4)**. Cabe mencionar que, en algunos casos, se busca a propósito la intercepción y la retención del plaguicida en el follaje (por ejemplo, en la aplicación de fungicidas) o, al contrario, se prefiere una aplicación directamente a la superficie del suelo (para el caso de algunos insecticidas y nematicidas).

Los plaguicidas que quedan en el follaje pueden ser lavados hacia el suelo por la lluvia **(5)**. Cuando éstos llegan a la superficie del suelo, pueden ser transportados por el agua al infiltrarse al subsuelo; a este tipo de transporte vertical se le denomina lixiviación **(6)**. Además, los plaguicidas pueden ser arrastrados lateralmente por escorrentía superficial **(7)**. Es de importancia mencionar que, especialmente en áreas montañosas, el agua que se infiltra en el suelo no se mueve verticalmente hacia la capa freática, sino que se produce un flujo lateral **(8)** hacia localidades más bajas o valles donde el agua lixiviada llega a aguas superficiales por afloramientos en forma de pequeñas fuentes o vertientes. Finalmente, la escorrentía superficial

puede infiltrarse en otras partes o puede entrar a contaminar directamente *in situ* las aguas superficiales (9).

Una parte del plaguicida depositado en el follaje o en el suelo puede volatilizarse directamente después de su aplicación y ser transportado por el viento. Simultáneamente, durante cada uno de los procesos de transporte, el plaguicida puede degradarse en otros productos de transformación secundarios. Una fracción de los plaguicidas depositados en las hojas y en el suelo estará sujeta a degradación fotoquímica por acción de la luz solar.

La fracción que finalmente llega al suelo depende de las características fisicoquímicas de los plaguicidas, de su persistencia, de la forma de aplicación (equipo de aspersión y de la adición de otros productos químicos a la formulación o a la mezcla) y, de las condiciones meteorológicas reinantes. Ya en el interior del suelo, parte de los plaguicidas se biodegradarán como resultado de la actividad biótica de los microorganismos (principalmente bacterias y hongos). La degradación puede ocurrir en condiciones aeróbicas y anaeróbicas; en general, una mayor degradación ocurre en los estratos superficiales del suelo, donde existe mayor abundancia de microorganismos. Además, también existe degradación a través de la actividad abiótica (por interacción con arcillas y óxidos metálicos presentes en el suelo).

Se debe resaltar que la degradación de plaguicidas no implica necesariamente formación de productos de transformación secundarios inocuos; en algunos casos, los productos de las reacciones de degradación son tanto o más tóxicos y persistentes que el principio activo original.

La movilidad de estos compuestos determina dificultades en su control, a esto se debe añadir la gran cantidad de factores que van a determinar el destino de los mismos en el medio ambiente, por ello, se hace necesario el continuo estudio y la realización de experiencias, tanto a nivel de laboratorio como a nivel de campo, por parte de los investigadores con el fin de poder dilucidar el potencial contaminante de estos compuestos.

### **1.3. Planteamiento y objetivo del trabajo.**

Argelia, a diferencia de los países componentes de la Unión Europea, carece de Programas en Materia de Medio Ambiente cuyo objetivo sea proteger los recursos naturales y fomentar un uso sostenible del suelo. Este es uno de los motivos que justifican la escasa investigación por parte de los científicos argelinos sobre las condiciones en las que se encuentran sus suelos.

En la zona noreste de Argelia, concretamente en la región de Orán, se concentran la mayor parte de las actividades agrícolas del país, consecuencia de ello es el alto grado de contaminación por plaguicidas, metales pesados y nitratos que presentan los escasos recursos hídricos de esta zona<sup>4,5</sup>. A lo indicado hay que añadir que la mayoría de los suelos de cultivo de esta región presentan bajos contenidos en materia orgánica, razón que justifica el elevado consumo de fertilizantes con el fin de conseguir altos rendimientos en sus cosechas.

Hay que indicar igualmente, que el consumo de plaguicidas en este país se ha incrementado de una forma vertiginosa en los últimos años y con ellos el uso de fungicidas<sup>2</sup>. En relación a esto último, el penconazol, dado que es un plaguicida que presenta actividad fúngica preventiva y curativa, es aplicado a un gran número de cultivos y plantaciones agrícolas para el control del oidio<sup>6</sup>. Ahora bien, si tenemos en cuenta que la vida media de este compuesto se encuentra entre 133 y 343 días, dependiendo del tipo de suelo y condiciones del medio<sup>2</sup>, se justifica el interés del estudio de su comportamiento en el suelo argelino con el fin de determinar su potencial contaminante del medio hídrico.

Según todo lo indicado y teniendo en cuenta que la adsorción de plaguicidas en suelos es uno de los principales factores que controla las transformaciones experimentadas por estos compuestos en el medio ambiente y, además, la disponibilidad de estos compuestos en la fase disolución de un suelo es la que determina tanto la eficacia de su aplicación como la posibilidad de lixiviación y contaminación de las aguas subterráneas, el presente trabajo se ha estructurado en los siguientes apartados:

- Estudio de las características físico-químicas de un suelo procedente de la región de Orán.
- Preparación y caracterización química de muestras enmendadas mediante la adición de materia orgánica utilizando como base el suelo argelino y como agente de enmienda una turba comercial.
- Estudio del proceso de adsorción en medio acuoso de penconazol sobre las diferentes muestras de suelo así como de la turba empleada para la enmienda.
- Ajuste de los datos experimentales de adsorción a diferentes modelos teóricos aplicables a la adsorción en disolución

El objetivo del presente trabajo es por un lado, obtener información sobre las características físico-químicas de un suelo argelino con el fin de estudiar su influencia en el proceso de adsorción de penconazol. Y por otro, estudiar la influencia que tiene la incorporación de enmiendas orgánicas en un intento de poder correlacionar las características que presentan las muestras enmendadas y la capacidad de adsorción de penconazol. De esta forma pretendemos encontrar alternativas al uso de fertilizantes inorgánicos como base para una agricultura racional y sobre todo más respetuosa con el medio ambiente y la calidad nutricional.

## 2. ADSORBENTES UTILIZADOS

### 2.1. DESCRIPCIÓN Y PREPARACIÓN.

#### 2.1.1. Suelo.

El suelo utilizado en la realización de este trabajo procede de Gdyl, en la provincia de Oran (Argelia), el cual fue secado al aire durante una semana y tamizado a un tamaño de partícula de 2 mm.

#### 2.1.2. Turba.

Se ha utilizado una turba negra comercial procesada de la casa Pindstrop Mosebrug, la cual fue tamizada a un tamaño de partícula de 2 mm para su posterior utilización.

#### 2.1.3. Muestras de suelo enriquecidas en turba.

Utilizando como soporte el suelo argelino, se han preparado dos muestras enriquecidas en turba, de manera que el porcentaje de la misma en dichas muestras fue de 6% y 18%, éstas serán designadas como  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente.

En la tabla 1 se indican las cantidades de suelo y turba que fueron mezcladas mediante agitación durante 1 hora, en un agitador de volteo, para obtener las muestras enmendadas.

**Tabla 1. Preparación de muestras**

ADSORBENTES	PREPARACIÓN
T	Turba
$S_0$	Suelo base
$S_1$	94 g suelo + 6 g turba
$S_2$	82 g suelo + 18 g turba

## 2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES.

### 2.2.1. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico se ha llevado a cabo para determinar las tres fracciones características del suelo: **arena** (partículas de diámetro medio entre 2 y 0.02 mm), **limo** (entre 0.02 – 0.002 mm) y **arcilla** (menor o igual que 0.002 mm)<sup>7</sup>.

El método empleado ha sido el del Densímetro de Bouyoucos<sup>8</sup>, éste se basa en el hecho de que la densidad de una suspensión depende de la cantidad de materia suspendida, por lo que siguiendo la evolución de dicha densidad con el tiempo de sedimentación, puede determinarse la distribución de tamaño de partículas.

De esta forma se pesaron 50 gramos de muestra, los cuales se colocaron en una copa batidora, y se les añadió 10ml de solución dispersante de hexametáfosfato sódico y agua destilada. A continuación fueron dispersados mediante la batidora durante 5 minutos, vertiendo posteriormente el contenido de la copa en una probeta de 1 litro, arrastrando con un frasco lavador todas las partículas y completando el volumen con agua destilada. Se agitó la probeta tapada durante un minuto a fin de homogeneizar el contenido y se dejó sobre la mesa al mismo tiempo que se disparaba el cronómetro. Se introdujo el densímetro cuidadosamente en la dispersión, y a los cuarenta segundos del cese de la agitación se anotó la medida del densímetro.

Se sacó el densímetro y se volvió a repetir la lectura a los ciento veinte minutos del cese de la agitación.

La concentración de sólidos totales en la suspensión (g/l), indicada por la escala del densímetro a los 40 segundos tras la agitación, corresponde a partículas de diámetro menos o igual a 0,02 mm y la indicada a las dos horas corresponde a partículas de diámetro menor o igual a 2  $\mu$ . Por tanto, la lectura realizada a las dos horas nos indica directamente la concentración de arcilla en suspensión y restando esta cantidad de la correspondiente a los cuarenta segundos se obtiene la concentración de limo. El contenido de arena se calcula por diferencia entre el peso total del suelo y el peso del conjunto de arena y limo.

### 2.2.2. pH y contenido en carbonatos

Las medidas de pH de las distintas muestras se realizaron en un potenciómetro de la marca CRISON, modelo GLP21, provisto de electrodo de vidrio y calomelanos. Éstas se determinaron en agua en la relación 1:2.5, excepto para la turba que se realizó en la proporción 1:5. Para ello se pesaron 20 ó 10 gramos de muestra según el caso y se les añadieron 50 ml de agua. Las muestras fueron agitadas durante 10 minutos antes de realizar la medida. Igualmente, y dado que la medida de pH en KCl 0,1 N es orientativa de la capacidad de intercambio iónico de un

suelo, se procedió a determinar la misma en la muestra  $S_0$ , en las condiciones indicadas anteriormente, pero utilizando una disolución de KCl 0,1 N<sup>8</sup>.

Los carbonatos totales se determinaron con el calcímetro de Bernard, consistente en una bureta medidora de gases que recoge los que se desprenden en la reacción del suelo con ácido clorhídrico 1:1.

El resultado se expresa como porcentaje de  $\text{CaCO}_3$  aunque todos los carbonatos existentes en el suelo contribuyen al  $\text{CO}_2$  desprendido<sup>9</sup>. La cantidad de adsorbente tomada fue de 1 gramo.

### 2.2.3. Contenido en carbono y materia orgánica total

Entre los métodos propuestos en bibliografía, hemos utilizado por su comodidad, rapidez y exactitud, el descrito por Walkley y Black<sup>8,9</sup> basado en una oxidación de la materia orgánica del suelo con dicromato potásico en medio ácido y posterior valoración del dicromato añadido con sal ferrosa. La concentración del dicromato utilizado ha sido 1 N, el medio ácido se consiguió con sulfúrico concentrado, la sal ferrosa utilizada fue el sulfato ferroso amónico de concentración 0,5 N y como indicador redox se utilizó la difenilamina. Las determinaciones se realizaron con la cantidad de adsorbente adecuado en cada caso.

Mediante este método se determina el contenido en carbono fácilmente oxidable. El cálculo del contenido en carbono total y materia orgánica total, que es aproximado y empírico, se basa en el supuesto de que por término medio el carbono valorado por este método, o fácilmente oxidable, es el 77% del carbono total y que la materia orgánica del suelo tiene el 58% de carbono<sup>8,9</sup>.

### 2.2.4. Capacidad de cambio catiónico

El método elegido para la determinación de la capacidad de cambio catiónico, ha sido el del cloruro bórico-trietanolamina que es adecuado para suelos calizos, de esta forma los carbonatos de calcio y magnesio tienen una solubilidad limitada al pH de la solución extractante. Además el bario recubre las partículas de carbonato impidiendo su disolución<sup>8</sup>.

El método se basa en la extracción de 1 gramo de adsorbente con cloruro bórico y trietanolamina, con el fin de reemplazar todos los cationes por bario. A continuación se lleva a cabo el reemplazamiento del  $\text{Ba}^{2+}$  fijado por  $\text{Mg}^{2+}$  mediante una disolución de sulfato magnésico.

La capacidad de cambio se calcula a partir de la determinación del  $\text{Mg}^{2+}$  invertido en reemplazar el  $\text{Ba}^{2+}$  por valoración del  $\text{Mg}^{2+}$  presente en una alícuota del extracto obtenido con la disolución del sulfato magnésico y cálculo de la diferencia con el contenido original de dicha disolución<sup>8</sup>.

### **2.2.5. Acidez de cambio**

El método consiste en extraer los protones de la muestra con una solución de cloruro bórico y trietanolamina, se centrifuga la suspensión y se valora (con HCl 0,1) una parte alícuota del sobrenadante, utilizando como indicador verde de bromocresol y rojo de metilo. De forma análoga se valora la alcalinidad de un volumen semejante del sobrenadante y la diferencia entre ambas valoraciones da la acidez de cambio de la muestra<sup>8</sup>.

### **2.2.6. Conductividad**

Las medidas de conductividad de los suelos se realizaron en un conductímetro de la casa CRISON, modelo EC-Meter BASIC 30<sup>+</sup>. La conductividad fue medida en el extracto de saturación del suelo<sup>8</sup>. Así, a 100 gramos de las diferentes muestras se les fue añadiendo agua destilada dejándose reposar durante 15 minutos y agregándoles posteriormente más agua hasta saturarlas. Las mezclas fueron filtradas y en el filtrado se procedió a la medida de la conductividad.

### **2.2.7. Análisis elemental**

El análisis elemental de las muestras estudiadas se ha llevado a cabo en la Unidad de Análisis Elemental del Servicio de Análisis y Determinación de Estructuras del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, utilizándose para ello un analizador elemental Fisons Carlo Erba EA 1108 CHNSO.

### **2.2.8. Determinación del contenido de humedad.**

El método tradicional de determinación del contenido en humedad del suelo en laboratorio es por medio del secado a horno. Para ello se pesa con exactitud una cierta cantidad de muestra en un pesasustancias y se dejan secar durante 24 horas en una estufa a 100°C. Transcurrido ese tiempo se saca el pesasustancias de la estufa, se deja enfriar media hora en un desecador y se pesa. La pérdida de peso en la desecación se da como porcentaje de humedad<sup>8</sup>.

## 2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

Operando en la forma descrita en los apartados 2.1.1 al 2.1.9 se han obtenido para las distintas muestras estudiadas los resultados que se indican a continuación:

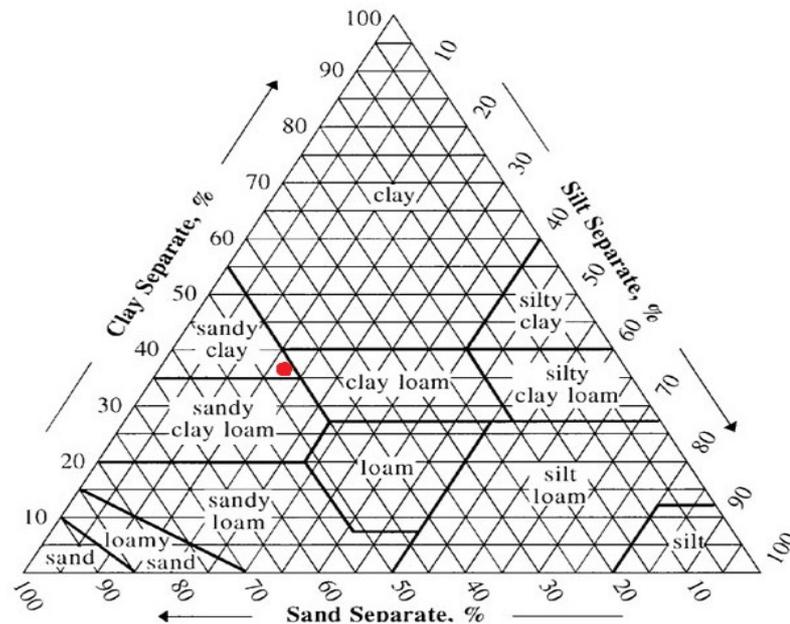
### 2.3.1. Análisis granulométrico.

Los resultados correspondientes al análisis granulométrico del suelo base  $S_0$  aparecen en la tabla 2.

**Tabla 2. Granulometría**

SUELO BASE	% ARCILLA	% LIMO	% ARENA
$S_0$	37,28	17,32	45,4

Teniendo en cuenta el porcentaje de cada uno de los componentes y haciendo uso de la clasificación textural USDA<sup>10</sup> (Figura 3.), podemos concluir que el suelo argelino puede ser clasificado como de textura arcillo-arenosa.



**Figura 3. Diagrama para la determinación textural de un suelo**

### 2.3.2. pH y contenido en carbonatos

En la tabla 3 se muestran los valores de pH y contenido en carbonatos determinados en las muestras estudiadas.

El análisis conjunto de estos datos nos indica que el suelo argelino es un suelo calizo con un valor de pH elevado. El hecho de que tenga un pH inferior a 8.5 y un elevado contenido en carbonatos, nos permite en primera instancia asegurar que el tipo de carbonato dominante es el carbonato cálcico, lo que contribuye a mejorar las características físico-químicas del suelo<sup>8</sup>.

Por otra parte, la muestra de turba presenta un pH bastante bajo (4.0) no habiendo carbonato alguno en la misma, por lo que como era de esperar, su adición al suelo original dio lugar a una disminución significativa de los valores de pH obtenidos para las muestras S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub>. Este hecho igualmente justifica la disminución observada en el contenido de carbonatos de las muestras enmendadas, ya que la adición de sustancias ligeramente ácidas, como es la turba, han podido disolver parte de los carbonatos presentes.

**Tabla 3. pH y porcentaje en carbonatos de las distintas muestras**

ADSORBENTE	pH	%CaCO <sub>3</sub>
T	4	0.00
S <sub>0</sub>	8.3	13.1
S <sub>1</sub>	7.5	10.9
S <sub>2</sub>	7.1	7.40

El pH determinado en medio KCl 0.1 N para la muestra S<sub>0</sub> mostró un valor de 7.2, siendo por tanto inferior al obtenido en medio acuoso para la misma. Este hecho, como es sabido, está asociado con la acidez potencial de un suelo y su capacidad amortiguadora, por lo que podríamos pensar en principio, que el suelo procedente de Gdyl podría presentar una buena capacidad de amortiguación frente a la adición de bases<sup>11</sup>.

### 2.3.3. Contenido en carbono (C<sub>T</sub>) y materia orgánica total (MO<sub>T</sub>)

En la tabla 4 se indican los valores obtenidos para las muestras estudiadas según el método propuesto en el apartado 2.2.3.

**Tabla 4. Contenido en carbono y materia orgánica total**

ADSORBENTE	% C <sub>T</sub>	% MO <sub>T</sub>
T	18.8	24.5
S <sub>0</sub>	1.8	2.4
S <sub>1</sub>	3.0	3.8
S <sub>2</sub>	5.5	7.1

El suelo de Gdyl presentó un valor de 1.8 % y 2.4 % para el C<sub>T</sub> y MO<sub>T</sub>, respectivamente, por lo que puede ser considerado desde el punto de vista edafológico como de bajo contenido en materia orgánica<sup>8</sup>.

El alto contenido en C<sub>T</sub> (18.8 %) y MO<sub>T</sub> (24.5 %) en la turba dio lugar, como era de esperar, a un aumento progresivo del contenido en los mismos en las muestras modificadas, obteniéndose los valores de 3.0% y 3.8% respectivamente para la muestra S<sub>1</sub>, mientras que para la muestra S<sub>2</sub> estos valores resultaron ser de 5.5% y 7.1%.

#### 2.3.4. Capacidad de cambio catiónico (C.C.C.)

Del análisis de los resultados obtenidos (tabla 5) podemos indicar que, la muestra T presenta una C.C.C. bastante elevada (66.3 meq/100 g), lo que es normal en este tipo de muestras. Por otra parte, el suelo argelino con un valor de 39.1 meq/100g puede considerarse que presenta una alta capacidad de intercambio iónico, lo que es característico en suelos que contienen un alto porcentaje de fracción arcilla<sup>8</sup>.

En lo que respecta a las muestras enriquecidas con turba, se comprobó cómo la adición de ésta produce un ligero incremento progresivo de la capacidad de cambio catiónico con respecto al suelo original.

**Tabla 5. Capacidad de cambio catiónico**

ADSORBENTE	C.C.C. (meq/100g)
T	66.3
S <sub>0</sub>	39.1
S <sub>1</sub>	41.8
S <sub>2</sub>	43.1

### 2.3.5. Acidez de cambio (H)

La determinación de la acidez de cambio es una propiedad del suelo que nos permite valorar de forma indirecta el porcentaje de saturación en bases, **V**, del complejo de cambio según la fórmula<sup>9</sup>:

$$V = \frac{CCC - H}{CCC} \times 100$$

En la tabla 6, se pueden observar los datos correspondientes de **H** y **V** calculados según la fórmula anterior para las distintas muestras objeto de estudio.

**Tabla 6. Acidez de cambio (H) y porcentaje en saturación de bases (V)**

ADSORBENTE	H (meq/100g)	V (%)
T	47.7	28.0
S <sub>0</sub>	7.32	81.4
S <sub>1</sub>	13.8	67.0
S <sub>2</sub>	18.7	56.8

El análisis de estos datos nos llevó a la conclusión de que la muestra de turba presentaba una alta acidez de cambio (47.7 meq/100g), razón por la cual el porcentaje de saturación en bases calculado resultó bastante bajo (28%). Este hecho dio lugar, como es lógico, a que el valor de **V** determinado para las muestras S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub>, disminuyera de forma progresiva en relación al obtenido para el suelo original, el cual resultó ser de 81.4%. Este valor, según la bibliografía consultada, nos permite concluir que el suelo de Gdyl presenta un porcentaje de saturación en bases muy elevado<sup>9</sup>.

### 2.3.6. Conductividad.

En la tabla 7 se indican los datos correspondientes a la conductividad determinada en los extractos de saturación de las diferentes muestras objeto de estudio. Una vez analizados estos valores se observó claramente que todas las muestras presentaban una concentración muy baja en sales<sup>12</sup>.

**Tabla 7. Conductividad**

ADSORBENTE	Conductividad (dS/m)
T	0.418
S <sub>0</sub>	0.819
S <sub>1</sub>	0.796
S <sub>2</sub>	0.732

### 2.3.7. Análisis elemental.

Los datos obtenidos del análisis elemental de las diferentes muestras estudiadas así como los correspondientes a la relación C/N calculados para las mismas, se pueden observar en la tabla 8.

**Tabla 8. Análisis elemental**

ADSORBENTE	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	C/N
T	0.45	13.9	10.3	75.35	31.0
S <sub>0</sub>	0.21	2.53	0.79	96.47	12.0
S <sub>1</sub>	0.25	3.94	1.50	94.31	15.8
S <sub>2</sub>	0.46	9.09	1.48	88.97	19.7

El análisis de estos datos mostró que el porcentaje de nitrógeno de la turba comercial fue de 0.45 % por lo que al tener en cuenta el porcentaje de carbono (13.9%), el cálculo de la relación C/N nos llevó a obtener un valor elevada para la misma (31.0). Este hecho indica que la materia orgánica constituyente de la turba comercial, utilizada en el presente trabajo, no presentaba un alto grado de mineralización.

En lo que respecta al suelo original, el valor obtenido de la relación C/N indicó que este presentaba un grado de mineralización alto disminuyendo dicho valor en las muestras enmendadas a medida que aumentó su contenido en turba.

### 2.3.8. Determinación del contenido de humedad.

En relación al contenido de humedad determinado en las diferentes muestras, tan solo queremos destacar el alto porcentaje de agua que contiene la muestra de turba comercial que resultó ser de un 52.1%.

**Tabla 9. Contenido en humedad de los distintos adsorbentes**

ADSORBENTE	% Humedad
T	52.1
S <sub>0</sub>	2.72
S <sub>1</sub>	6.64
S <sub>2</sub>	12.1

### 3. ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN

#### 3.1. GENERALIDADES

En este apartado se van a considerar los aspectos teóricos más relevantes que afectan a la adsorción de solutos.

##### 3.1.1. Adsorción

La adsorción es el proceso por el que una determinada especie química (adsorbida o adsorbato) presente en una fase fluida en contacto con una fase condensada (líquida o sólida) denominada adsorbente, se concentra en la interfase de esta última.

La distribución de un soluto entre una fase sólida y otra líquida está controlada por varios factores, entre los que se pueden citar;

- Propiedades del adsorbato.
- Propiedades de los materiales adsorbentes (suelo).
- Condiciones del medio.
- Características de la fase líquida en contacto con el adsorbente.

##### ***Propiedades del adsorbato:***

Las principales propiedades del adsorbato que puedan participar en el proceso de adsorción son:

- **La estructura:** condiciona la naturaleza de los enlaces que se establecen con la superficie de las partículas del suelo. Así las moléculas con estructura iónica se fijan principalmente por mecanismos de intercambio catiónico o por interacciones multipolares con la superficie del sólido. En el caso de las moléculas neutras, las uniones tienen lugar por puentes de hidrógeno.
- **Ionización de las moléculas:** algunas moléculas orgánicas se pueden disociar completamente y dan lugar a aniones con carácter de ácido fuerte, o cationes con carácter de base fuerte. Estos iones pueden ser fijados con uniones muy energéticas, como los enlaces iónicos.
- **Volumen molecular:** el tamaño de la molécula puede llegar a ser el factor limitante de la adsorción, al permitir o impedir su acceso a los poros del material adsorbente.
- **La solubilidad** de la molécula en agua.

### **Propiedades del adsorbente:**

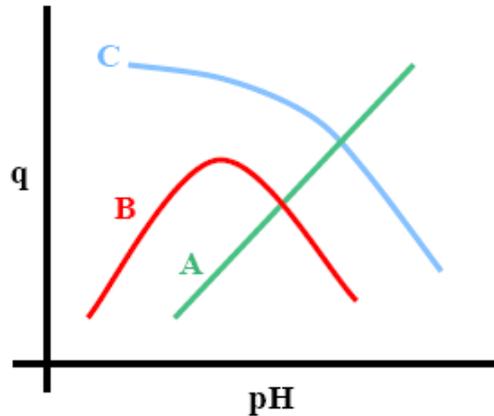
Las propiedades del suelo son complementarias a las del adsorbato y pueden influir notablemente en la velocidad y la capacidad de adsorción del mismo. Toda superficie del suelo puede actuar como adsorbente; sin embargo, el tamaño de las partículas del suelo, la superficie específica, etc. son propiedades que tienen una influencia considerable en los procesos de adsorción. A este respecto, las características más importantes del suelo son el contenido en arcillas y en materia orgánica entre otras<sup>13</sup>.

- **Arcillas:** sus características principales son su tamaño reducido de partícula, la presencia de carga en superficie y su gran cantidad de intercambio de iones, lo cual le otorga propiedades físico-químicas muy particulares, con una decisiva influencia en el proceso de adsorción.
- **Materia orgánica:** en la materia orgánica del suelo están representados compuestos húmicos y no húmicos. Estos últimos están constituidos por residuos vegetales en vía de descomposición y comprenden productos de peso molecular muy variable y de naturaleza química bien definida: proteínas, aminoácidos, lípidos y ácidos. Los compuestos húmicos, por su parte, están constituidos por ácidos fúlvicos, húmicos y humina y todos poseen los mismos grupos funcionales; carboxilo, alcohol y fenol. Las funciones ácido permiten que las moléculas orgánicas puedan ser adsorbidas por interacciones iónicas o por uniones catión-dipolo.

### **Condiciones del medio:**

Entre las condiciones del medio que pueden alterar el fenómeno de adsorción se encuentran:

- **Temperatura:** tiene una influencia muy variable sobre la adsorción que depende de la naturaleza de los adsorbentes y de los adsorbatos.
- **Composición de la fase líquida en contacto con el adsorbente:** tiene gran importancia ya que puede disminuir la superficie accesible a las moléculas de solutos, establecer puentes de agua entre el adsorbente y el adsorbato o competir con éste por los lugares de adsorción.
- **pH:** la influencia de la variación de la acidez del medio depende a la vez de la naturaleza del adsorbato y de la del adsorbente. En la figura 4 se observan distintos efectos que el pH produce en la cantidad adsorbida:



*Figura 4. Variación de la adsorción con el pH del medio (q expresa la masa de soluto adsorbida por masa de suelo)*

En algunos casos, la adsorción presenta un valor máximo (**B**) a un valor de pH generalmente próximo al del pKa de la molécula adsorbida. Las curvas de tipo **A** se presentan generalmente en el caso de que la adsorción de adsorbato con carácter de base débil tenga lugar sobre moléculas neutras, mientras las curvas de tipo **B** y **C** aparecen tres circunstancias:

- Adsorción de moléculas con carácter de base débil sobre adsorbentes con carga eléctrica negativa.
- Adsorción de moléculas con carácter de ácido débil sobre adsorbentes con carga eléctrica positiva.
- Adsorción de moléculas neutras sobre arcillas.

### 3.1.2. Cinética de adsorción.

El proceso de adsorción puede considerarse constituido por un conjunto de etapas generalmente sucesivas, aunque algunas de ellas pueden tener lugar simultáneamente. Estas etapas son:

- Transferencia de las moléculas desde el fluido a la superficie externa de las partículas sólidas.
- Difusión de las moléculas por el interior de los poros hasta los centros activos de sus superficies.
- Adsorción sobre la superficie del sólido.

Una o varias de las etapas mencionadas pueden ser, comparativamente, más lentas que las otras, por lo que ejercen de etapa controladora del proceso de adsorción. Así, si existe una importante resistencia a la transferencia de materia en la fase fluida dentro o fuera de los poros, las etapas que ejercen el control son las difusionales, mientras que, si la cinética de adsorción sobre la superficie no es suficientemente rápida, la etapa de adsorción constituye el principal control del proceso.

### 3.1.3. Equilibrio de adsorción.

El equilibrio de adsorción a una temperatura dada está determinado por las isothermas de adsorción, que describen la relación entre la cantidad de sustancia que es adsorbida por la fase sólida del suelo y la cantidad que está en la disolución de equilibrio. Estas isothermas se obtienen mediante técnicas experimentales en discontinuo, denominadas “batch”, en una suspensión de suelo agitado continuamente. Varios factores, aparte de la naturaleza del suelo y de la temperatura, pueden influir en la adsorción: el tiempo de contacto suelo-disolución, el método de agitación, la relación suelo/disolución, la naturaleza y concentración del electrolito inerte, la actividad microbiana, el contenido en humedad del suelo, etc. Las formas de las curvas de equilibrio<sup>14</sup> de adsorción son muy variadas; ponen de manifiesto que las isothermas contienen información sobre el mecanismo de adsorción y, en función de la forma de dichas curvas, se establece una clasificación de cuatro tipos de isothermas (Figura 5).

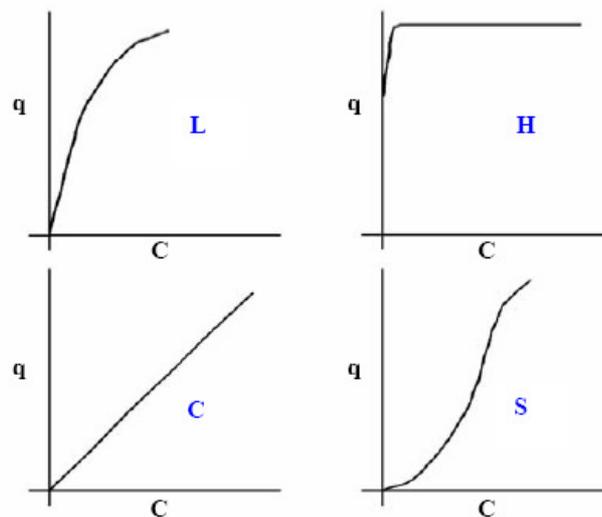


Figura 5. Clasificación de las curvas de equilibrio de las isothermas de adsorción

- **Tipo L:** denominada también de tipo Langmuir, es la más común de las cuatro. Típica de una adsorción fuerte no competitiva, adsorción que decrece al disminuir el número de lugares de adsorción disponibles en la superficie del adsorbente.
- **Tipo H:** también denominada de alta afinidad, se puede considerar un caso especial de la isoterma de tipo L; este tipo de isoterma indica que el adsorbato tiene tanta afinidad por el adsorbente que en disolución es casi completamente adsorbido. Por lo tanto, la parte inicial de la isoterma es vertical.
- **Tipo C:** tiene una forma lineal, lo que indica una repartición constante del adsorbato entre la disolución y el adsorbente. En este caso la linealidad evidencia que, al mismo tiempo que el soluto es adsorbido, se crean nuevos lugares de adsorción.

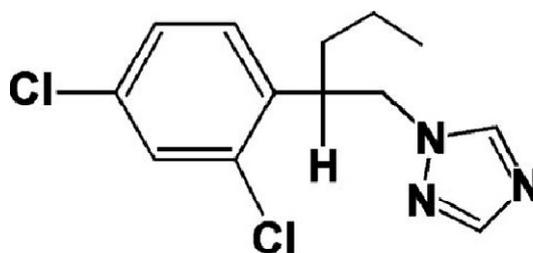
- **Tipo S:** típica de una adsorción competitiva, donde la cantidad adsorbida aumenta al aumentar la concentración del adsorbato en la fase líquida, lo que es debido principalmente a fuerzas de enlace intermolecular.

### 3.2. ADSORBATO UTILIZADO.

El adsorbato utilizado ha sido el penconazol [(RS)1-[2-(2,4-diclorofenyl)pentil]-1H-1,2,4-triazol], es un fungicida sistémico de amplio espectro del grupo de los triazoles con actividad preventiva y curativa<sup>15,16</sup>. Se estima que penetra en la planta a través de las hojas y entre los 30 y 60 minutos se transporta al resto de la misma. Su mecanismo de actuación se basa en el hecho de que Inhibe la síntesis del ergosterol, el cual tiene la función de estabilizar la estructura molecular de las paredes celulares de hongos superiores, ocasionando la desaparición de la pared celular y por lo tanto la muerte de las células y del hongo en los tejidos de la planta, deteniendo de esta manera el desarrollo del hongo.

El penconazol es una molécula poco soluble en agua (73 mg/L a 20°C) y muy persistente con una vida media que oscila, dependiendo de las condiciones medioambientales y tipo de suelo, entre 133 y 343 días. La tabla 10 recoge algunas características fisicoquímicas más relevantes de este fungicida<sup>4, 16 y 17</sup>.

**Tabla 10. Características físico-químicas del penconazol**



<b>Fórmula química</b>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
<b>Peso molecular (g /mol)</b>	284
<b>Constante Henry 25°C(Pa m<sup>3</sup>/mol)</b>	6.60 X 10 <sup>-4</sup>
<b>Solubilidad en agua a 20°C (mg/L)</b>	73
<b>Kow</b>	5250
<b>pKa a 25°C</b>	1.51

### 3.3. MÉTODO ANALÍTICO.

El método analítico empleado para la determinación de las concentraciones de penconazol en las distintas disoluciones acuosas, teniendo en cuenta que la diferente naturaleza de las matrices podían interferir en las medidas, ha sido mediante la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El equipo cromatográfico utilizado es de la casa VERTEX TECHNICS S.L., modelo DX 120, con inyector automático.

Las condiciones de operación y variables del sistema cromatográfico utilizadas se detallan a continuación:

- **Fase móvil:** se ha utilizado como eluyente una mezcla binaria de acetonitrilo y agua (desionizada de pureza adecuada para HPLC) en proporciones 65% y 35% respectivamente.
- **Flujo del eluyente:** 1mL/min.
- **Cantidad de muestra inyectada:** 10 µL.
- **Columna:** Spherisorb ODS2 C18 (150 x 4.6mm) suministrada por Waters.
- **Longitud de onda:** se utilizó como longitud de onda de trabajo la correspondiente al máximo de absorción de este plaguicida, 200 nm.

Para la obtención de la recta de calibrado se prepararon una serie de disoluciones acuosas de penconazol de concentraciones perfectamente conocidas comprendidas entre 0.25 mg/L y 15 mg/L, para el rango de bajas concentraciones, y entre 15 mg/L y 65 mg/L, para el rango de altas concentraciones, las cuales una vez filtradas, a través de filtros de nylon de tamaño de poro de 0.45 µm, se inyectaron por duplicado en el cromatógrafo en las condiciones anteriormente citadas.

Los resultados así obtenidos aparecen indicados en las tablas 11 y 12.

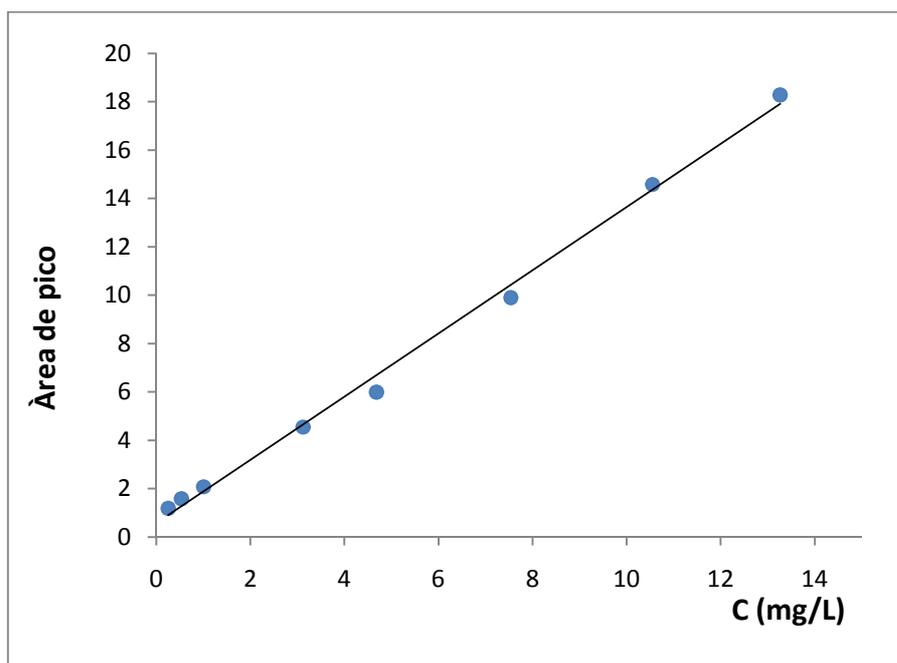
**Tabla 11. Datos correspondientes a la recta de calibrado para el rango de bajas concentraciones.**

Concentración (mg/L)	Área de pico
0.25	1.18
0.53	1.58
1.01	2.07
3.12	4.54
4.68	5.99
7.54	9.90
10.55	14.58
13.26	18.28

**Tabla 12. Datos correspondientes a la recta de calibrado para el rango de altas concentraciones.**

Concentración (mg/L)	Área de pico
15.34	18.01
21.53	26.47
25.01	32.27
30.26	38.74
40.13	51.35
49.13	63.21
60.24	78.08
65.44	87.51

En las figuras 6 y 7 se representan los valores del área de pico obtenidos en función de la concentración estudiada. Los coeficientes de correlación obtenidos resultaron ser de 0.9959 y 0.9989 para las calibraciones realizadas en el rango de bajas y altas concentraciones, respectivamente.



**Figura 6. Recta de calibrado correspondiente a las disoluciones acuosas de penconazol para el rango de bajas concentraciones.**

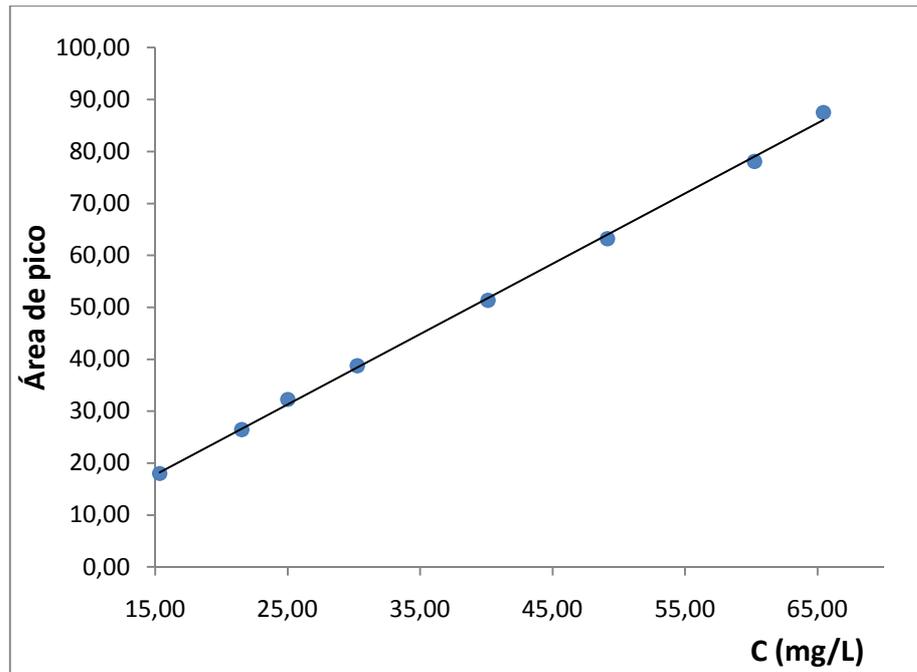


Figura 7. Recta de calibrado correspondiente a las disoluciones acuosas de penconazol para el rango de altas concentraciones.

De forma paralela se comprobó que el método utilizado proporcionaba una buena separación entre la señal correspondiente al penconazol y la matriz acuosa. En la figura 8 se muestra a modo de ejemplo el cromatograma obtenido para el penconazol en el extracto acuoso de una muestra de S<sub>2</sub>, en las condiciones descritas anteriormente.

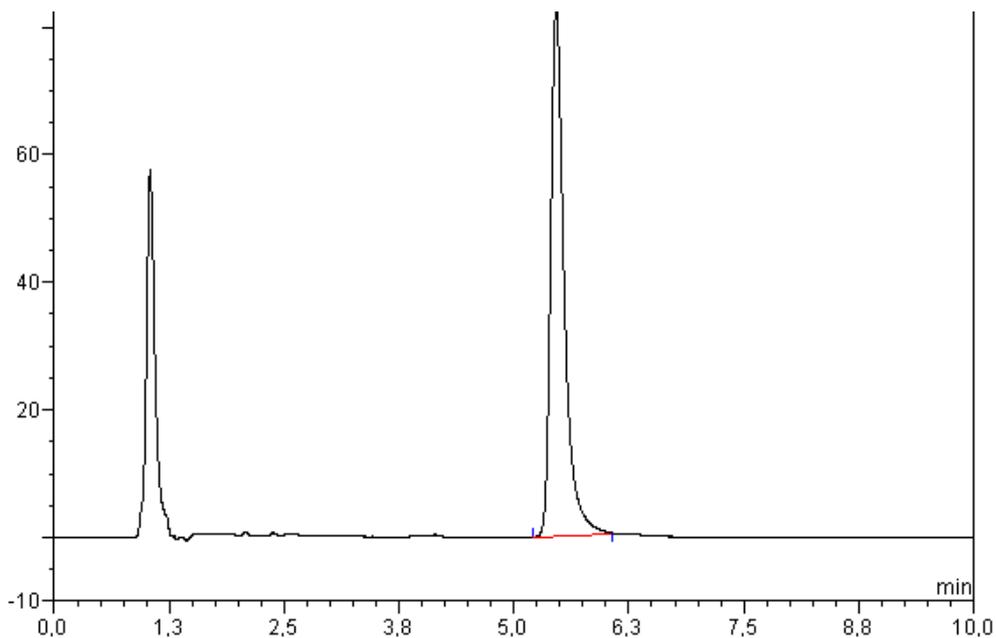


Figura 8. Cromatograma de penconazol en el extracto acuoso de la muestra S<sub>2</sub>

### 3.3.1. Error y reproducibilidad del método analítico propuesto para la determinación de penconazol en el rango de bajas concentraciones.

Para la determinación del error y reproducibilidad del método analítico elegido para bajas concentraciones, se prepararon 6 disoluciones acuosas de penconazol, cuya concentración era en todas ellas de 7.54 mg/L, cuantificándose a continuación las áreas de los correspondientes picos, encontrándose los resultados que se indican en la tabla 13.

**Tabla 13. Datos para el cálculo del error y reproducibilidad en el rango de bajas concentraciones.**

X = Concentración (mg/L)	Unidades de área	(x - μ)	(x - μ) <sup>2</sup>
7.54	9.90	0.02	0.0004
7.60	9.94	0.08	0.0062
7.61	9.89	0.09	0.0081
7.62	9.92	0.10	0.0107
7.63	9.97	0.11	0.0119
7.56	9.98	0.04	0.0018

$$\text{Media} = \mu = 7.59$$

$$\sum(x - \mu)^2 = 0.039$$

A partir de dichos datos se han determinado los siguientes parámetros estadísticos:

- **Varianza:**

$$v = \sum \frac{(x - \mu)^2}{n - 1} = 7.82 \times 10^{-3}$$

- **Desviación típica:**

$$\sigma = \sqrt{v} = 0.088$$

- **Desviación típica sobre la media:**

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0.036$$

La tabla de Fisher, para  $p= 0.05$  y  $N= n-1= 5$ , da un valor de  $t= 2.01$ , de tal forma que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene una probabilidad del 95% de estar comprendidas entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma \cdot t$ .

Así para nuestro caso particular, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene una probabilidad del 95% de estar comprendidas entre 7.41 mg/L y 7.76 mg/L, lo que significa que ninguno de los valores es rechazable.

El valor medio tiene igualmente, la probabilidad del 95% de hallar entre  $x \pm \sigma_x \cdot t$ , es decir entre 7.51 mg/L y 7.66 mg/L. Por último el error relativo sobre el valor medio es igual a:

$$\frac{100 \times \sigma_x \times t}{\mu} = 0.95\%$$

### 3.3.2. Error y reproducibilidad del método analítico propuesto para la determinación de penconazol en el rango de altas concentraciones.

Para la determinación del error y reproducibilidad del método elegido para el rango de altas concentraciones, se prepararon 6 disoluciones acuosas de penconazol cuya concentración era en todas ellas de 40.13 mg/L, cuantificándose a continuación las áreas de los correspondientes picos, encontrándose los resultados que se indican en la tabla 14.

**Tabla 14. Datos para el cálculo del error y reproducibilidad en el rango de altas concentraciones.**

X = Concentración (mg/L)	Unidades de área	(x - $\mu$ )	(x - $\mu$ ) <sup>2</sup>
40.13	52.29	-0.05	0.0025
40.66	50.74	0.48	0.2304
40.69	51.01	0.51	0.2591
40.45	51.46	0.27	0.0753
40.64	50.97	0.46	0.2116
40.71	52.30	0.53	0.2836

$$Media = \mu = 40.48$$

$$\sum(x - \mu)^2 = 1.062$$

A partir de dichos datos se han determinado los siguientes parámetros estadísticos:

- **Varianza:**

$$v = \sum \frac{(x - \mu)^2}{n - 1} = 0.212$$

- **Desviación típica:**

$$\sigma = \sqrt{v} = 0.461$$

- **Desviación típica sobre la media:**

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0.188$$

La tabla de Fisher, para  $p= 0.05$  y  $N= n-1= 5$ , da un valor de  $t= 2.01$ , de tal forma que cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene una probabilidad del 95% de estar comprendidas entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma \cdot t$ .

Así para nuestro caso particular, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene una probabilidad del 95% de estar comprendidas entre 39.55 mg/L y 41.41 mg/L, lo que significa que ninguno de los valores es rechazable.

El valor medio tiene igualmente la probabilidad del 95% de hallarse entre  $x \pm \sigma_x \cdot t$ , es decir entre 40.1 mg/L y 40.56 mg/L. Por último el error relativo sobre el valor medio es igual a:

$$\frac{100 \times \sigma_x \times t}{\mu} = 0.93\%$$

### 3.4. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE PENCONAZOL: METODOLOGÍA, RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

#### 3.4.1. Determinación del tiempo de equilibrio

Con objeto de determinar el tiempo de equilibrio correspondiente a los procesos de adsorción de penconazol sobre los diferentes adsorbentes utilizados, se tomaron muestras de 1 gramo para el suelo base  $S_0$  así como para los modificados  $S_1$  y  $S_2$ , y de 0.5 gramos para el caso de la turba. Cada una de las muestras fue introducida en una serie de células de adsorción adicionándole a cada una de ellas 25 mL de una disolución acuosa de penconazol de concentración perfectamente conocida (20 mg/L).

Estas series de células de adsorción fueron introducidas en el baño termostático a 25°C de temperatura, manteniéndose en continua agitación a 150 rpm. A diferentes tiempos se separaron la fase sólida y disolución mediante centrifugación, determinándose en esta última la concentración del plaguicida expresada en mg/L.

Estas operaciones se realizaron periódicamente hasta observar que las concentraciones de las disoluciones de penconazol se mantenían constantes. Hay que indicar que en el caso de la muestra de suelo original y en las condiciones experimentales indicadas, no se produjo adsorción alguna de penconazol, por esta razón en la presente memoria se mostrarán los resultados correspondientes al estudio de la adsorción de este plaguicida sobre la muestra de turba y las muestras enmendadas.

En las figuras 9 a 11 se encuentran representadas las variaciones de la cantidad de penconazol retenida por unidad de masa de adsorbente ( $X$ ), en función del tiempo, para los distintos adsorbentes estudiados.

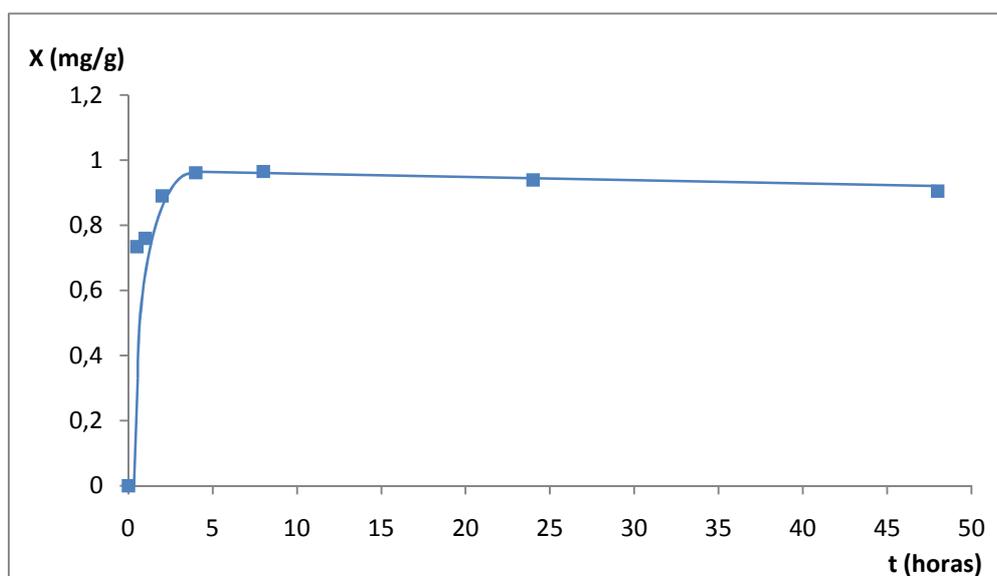


Figura 9. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción de penconazol sobre la muestra de turba

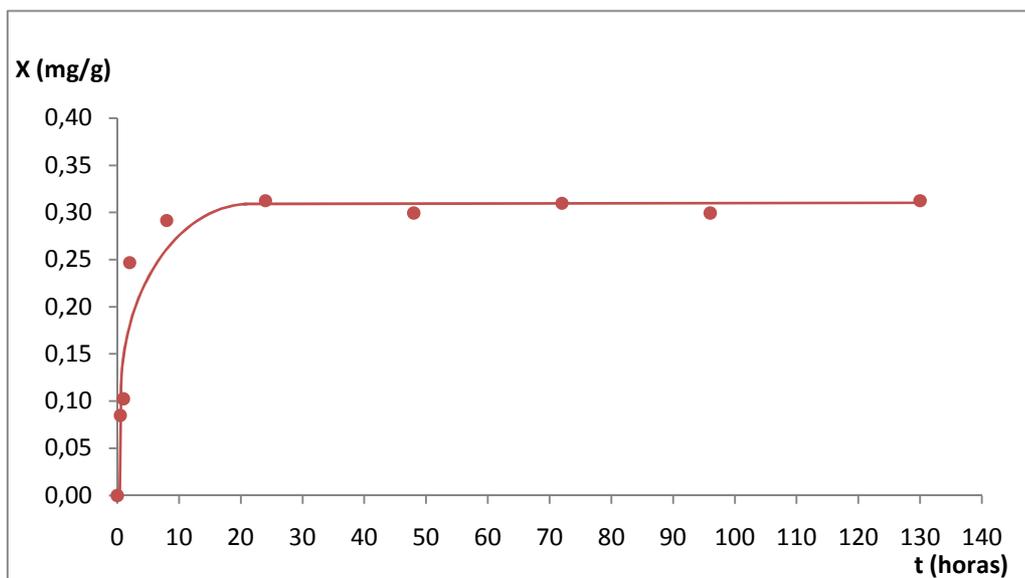


Figura 10. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción de penconazol sobre el adsorbente  $S_1$

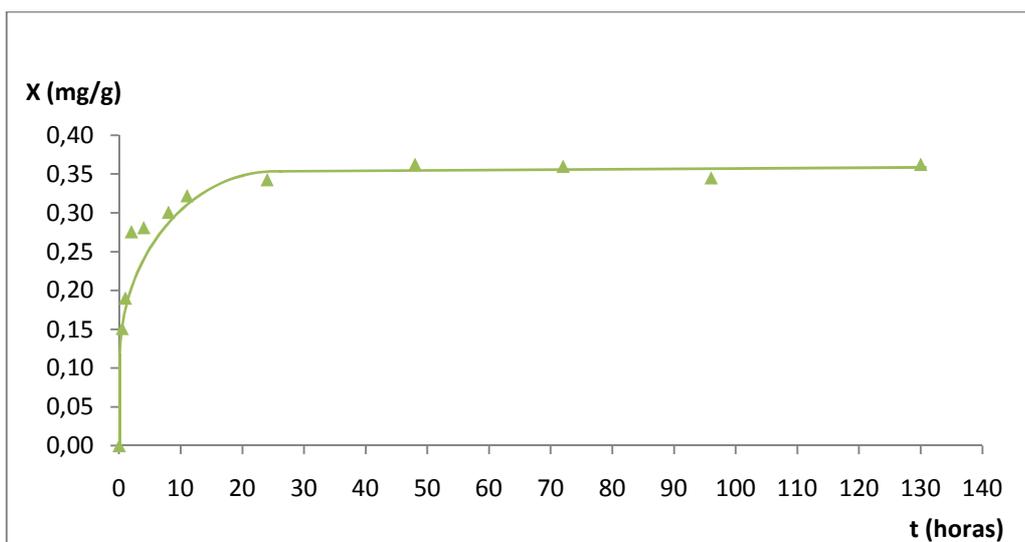


Figura 11. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción de penconazol sobre el adsorbente  $S_2$

El análisis detallado de estas figuras nos permitió comprobar el diferente comportamiento presentado por las muestras frente a la adsorción de penconazol; así y para el caso de la turba, es a partir de las cuatro horas cuando se puede considerar alcanzado el equilibrio de adsorción de penconazol sobre la misma. Sin embargo, para la muestras enmendadas fue necesario que transcurrieran 24 horas, para el caso de la muestra  $S_1$ , y 48 horas para la muestras  $S_2$  para poder considerar alcanzado dicho equilibrio de adsorción.

De acuerdo con lo especificado anteriormente, y con objeto de asegurarnos que los datos de adsorción correspondieran realmente a un estado de equilibrio, las experiencias encaminadas a la obtención de las distintas isothermas experimentales se realizaron a, 24 horas en el caso de la turba y 48 horas para las muestras  $S_1$  y  $S_2$ .

### 3.4.2. Isothermas de adsorción

Para la realización de las experiencias de adsorción del penconazol sobre los distintos adsorbentes, se colocaron en células de adsorción las mismas relaciones de masa de adsorbente/volumen de disolución acuosa de penconazol que las utilizadas en la determinación del tiempo de equilibrio variándose, en cada caso para un mismo adsorbente, la concentración inicial de penconazol ( $C_0$ ), la cual estuvo comprendida entre 5 mg/L y 60 mg/L. Las células de adsorción se mantuvieron a temperatura de 25°C y agitación constantes durante el tiempo suficiente para que se alcanzara el equilibrio de adsorción. Transcurrido dicho tiempo se separaron mediante centrifugación la fase sólida y la disolución. La concentración ( $C$ ), expresada en mg/L, de las distintas disoluciones de penconazol en equilibrio con las muestras de suelo fue determinada siguiendo el método analítico citado anteriormente.

A partir de los valores de  $C$  así obtenidos y de los correspondientes a  $C_0$  se han podido determinar, en cada una de las muestras estudiadas, la cantidad de penconazol retenida, expresada en mg de penconazol por gramo de adsorbente ( $X$ ), así como establecer las isothermas experimentales de adsorción a partir de la representación  $X = f(C)$ . Para cada una de las muestras de las distintas experiencias de adsorción se realizaron dos réplicas, utilizándose igualmente como blanco un matraz de referencia que no contenía disolución de penconazol sino agua destilada.

Los resultados obtenidos según lo indicado anteriormente aparecen expuestos en las tablas 15 a 18, y la representación de los mismos en la forma cantidad de penconazol adsorbido por gramo de adsorbente frente a la concentración de equilibrio,  $X = f(C)$ , correspondientes a las respectivas isothermas de adsorción, aparecen representados en la figura 12.

Por último, y con el fin de obtener información complementaria sobre el pH existente en las disoluciones resultantes de las experiencias de adsorción, éste se midió en cada una de las muestras correspondientes a las distintas experiencias de adsorción, obteniéndose los resultados que se detallan igualmente en las tablas 15 a 18.

**Tabla 15. Datos correspondientes a la adsorción de penconazol sobre T**

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	X (mg/g)	pH
0.00	0.00	0.00	5.01
5.86	1.02	0.50	4.92
10.7	2.51	1.00	4.85
33.9	4.14	1.50	4.82
44.8	5.48	2.00	4.70
56.5	10.1	2.30	5.05
66.5	13.8	2.50	5.02

**Tabla 17. Datos correspondientes a la adsorción de penconazol sobre S<sub>1</sub>**

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	X (mg/g)	pH
0.00	0.00	0.00	8.11
5.86	3.25	0.07	8.14
10.7	5.75	0.12	8.17
22.3	12.6	0.24	8.05
33.9	19.5	0.36	8.19
44.8	26.1	0.47	8.12
56.5	33.1	0.59	8.20
66.5	39.8	0.67	8.08

**Tabla 18. Datos correspondientes a la adsorción de penconazol sobre S<sub>2</sub>**

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	X (mg/g)	pH
0.00	0.00	0.00	8.02
10.7	3.48	0.18	8.17
22.3	10.4	0.30	8.10
33.9	15.0	0.47	7.97
44.8	20.2	0.61	8.09
56.5	24.4	0.80	8.08
66.5	29.5	0.92	8.06

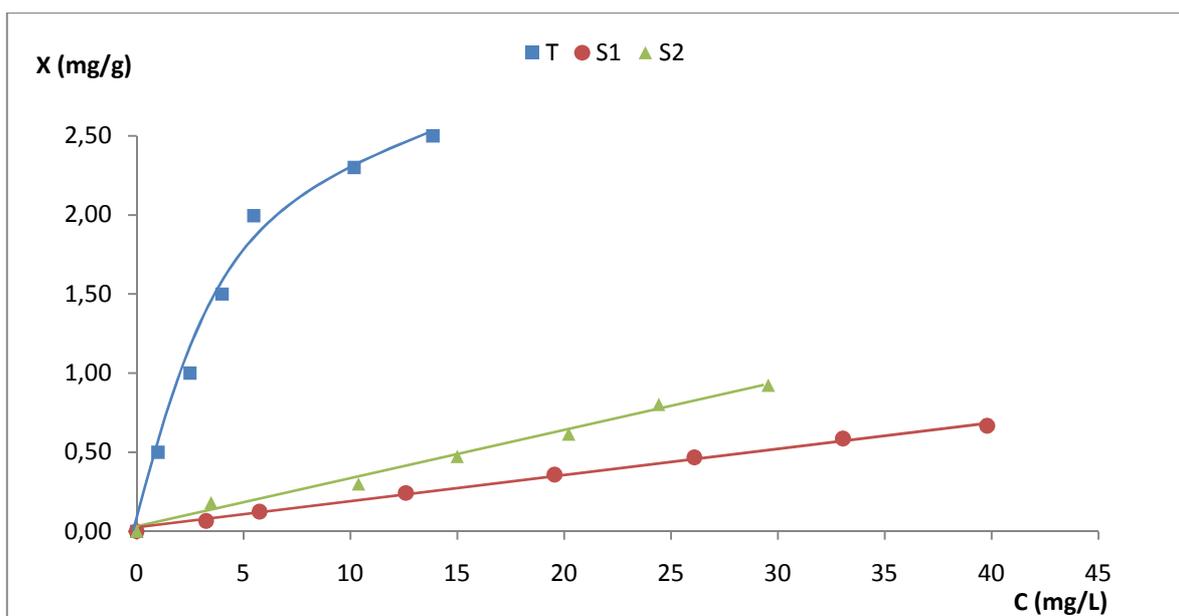


Figura 12. Isotermas de adsorción de los diferentes adsorbentes

A la vista de la figura puede observarse que en todos los casos, las isotermas aparecen bien definidas en el intervalo de concentraciones de equilibrio comprendido entre 0 y 45 mg/L.

Igualmente, se pone de manifiesto la diferente afinidad de los adsorbentes por las moléculas de penconazol, así la isoterma de adsorción sobre la muestra de turba puede ser clasificada como de tipo L de la clasificación de Giles<sup>14</sup>. Esta isoterma indica una mediana afinidad del adsorbente por las moléculas de adsorbato siendo más difícil encontrar lugares vacantes a medida que aumenta la concentración de la solución, y que no se establece una competencia importante entre dichas moléculas y las de disolvente por los centros activos de la superficie de la turba.

Las isotermas de adsorción obtenidas para las muestras enmendadas con turba ( $S_1$  y  $S_2$ ), éstas pueden ser clasificadas como de tipo C de la clasificación de Giles, lo que indica una partición constante de las moléculas de penconazol entre la disolución y el adsorbente.

Si tenemos en cuenta que la pendiente en el origen de las isotermas de adsorción, representadas en la forma  $X = f(C_e)$ , se puede considerar como una medida de la afinidad relativa aparente del adsorbente hacia el adsorbato<sup>18-20</sup>, atendiendo a la pendiente correspondiente al tramo inicial de las isotermas de la figura 12, se observa un incremento de la misma según el orden:

$$\text{muestra } S_1 < \text{muestra } S_2 \ll \text{muestra de turba}$$

Este orden de variación pone de manifiesto que la turba presenta, y con gran diferencia, una mayor afinidad por las moléculas de penconazol en relación con las muestras enriquecidas, en

las que se puede comprobar igualmente que la afinidad por las moléculas de este plaguicida aumenta a medida que lo hace su contenido en materia orgánica.

Por último, hay que indicar que en ninguno de los casos estudiados aparece un tramo horizontal claramente definido, lo que indica que los centros activos de la superficie de los distintos adsorbentes utilizados no llegan a saturarse, y por tanto no hay cubrimiento total de la monocapa.

### 3.4.3. Ajuste de los datos experimentales de adsorción a diferentes modelos aplicables a los procesos de adsorción en disolución.

El estudio del proceso de adsorción de una especie química en disolución, presenta una mayor complejidad que el proceso de adsorción de gases, debido probablemente a la presencia de un componente, el disolvente, que puede entrar en competencia con el propio adsorbato, único componente en la fase gaseosa.

Así pues, mientras que el proceso de adsorción de un gas por un sólido ha sido ampliamente descrito, y de forma general, las isotermas de adsorción pueden interpretarse físicamente a partir de los distintos modelos teóricos existentes en bibliografía<sup>21-23</sup> desafortunadamente, para los procesos de adsorción en disolución, sólo se dispone de interpretaciones empíricas de las isotermas experimentales.

Además, la dificultad de interpretación teórica del proceso de adsorción en disolución ha hecho que, junto a las ecuaciones que se desarrollaron directamente para su estudio, se haya tratado de aplicar ecuaciones específicas de sistemas gas-sólido, ligeramente modificadas con el fin de adaptar las magnitudes allí empleadas a sus equivalentes en disolución. En este sentido, diversos autores<sup>24-29</sup> han puesto de manifiesto que en el caso de sistemas experimentales en los que el adsorbente tenga una mayor afinidad por las moléculas de adsorbato que por las de disolvente y se trabaje con disoluciones muy diluidas, se puede suponer que la isoterma resultante corresponde únicamente al proceso de adsorción del adsorbato, y se puede despreciar la adsorción del disolvente.

El modelo más general es el propuesto por Giles<sup>30</sup> y está basado en la ecuación de Langmuir<sup>13,31,32</sup>

$$X = \frac{k \cdot K_L \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (\text{Ec 1.})$$

donde:  $k = w \cdot C^\beta$

$X$  = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente.

$C$  = Concentración de equilibrio del soluto.

$K_L, w, \beta$  = Constantes.

Esta ecuación permite una descripción de varios tipos de isotermas de adsorción, de acuerdo con la variación de **X** con respecto a la concentración de equilibrio (**C**), y del valor de **β**. Cuando **k** es una constante, aparece la ecuación clásica de Langmuir aplicable a los procesos de adsorción en disolución<sup>13 y 31</sup>:

$$X = \frac{b \cdot X_m \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (\text{Ec 2.})$$

donde: **X** = Cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente.  
**C** = Concentración de equilibrio del adsorbato.  
**b** = Constante relacionada con la energía de adsorción.  
**X<sub>m</sub>** = Cantidad máxima de adsorbato que puede ser adsorbida.

Partiendo de la **ecuación 1** para el caso de disoluciones diluidas, es decir, para valores bajos de **C**, tenemos la **ecuación 3** que es la ecuación de Freundlich<sup>32</sup>:

$$X = K_L \cdot w \cdot C^{(\beta+1)} \quad \text{ó} \quad X = K_f \cdot C^n \quad (\text{Ec 3.})$$

Donde **X** y **C** tienen el mismo significado que en las ecuaciones anteriores, y **K<sub>f</sub> = K<sub>L</sub> · w**, y **n = β+1** son constantes características del proceso de adsorción.

Es interesante destacar que los valores de la constante **n** son en algunos casos iguales o muy próximos a la unidad; en estas circunstancias, la ecuación 3 describe la isoterma lineal que viene dada por la ecuación de Isoterma lineal (Ec 4.)<sup>33,34</sup>.

$$X = K_d \cdot C \quad (\text{Ec 4.})$$

Donde **K<sub>d</sub>** es el coeficiente de distribución del adsorbato entre la fase sólida y disolución

### 3.4.3.1. Ajuste al modelo Freundlich.

La ecuación de Freundlich, tal y como se ha indicado previamente viene expresada por **X = K<sub>f</sub> · C<sup>n</sup>**, en la que **X** y **C** tienen el significado ya indicado con anterioridad; **K<sub>f</sub>** representa la cantidad de adsorbato adsorbido para una concentración de equilibrio unitaria, estando también relacionada con la adsorción a valores bajos de concentración de adsorbato. En lo que se refiere a **n**, hay que indicar que ésta es una constante empírica que refleja el grado en que la

adsorción es función de la concentración, presentando valores comprendidos entre 0 y 1<sup>32,35</sup>.

En bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos que utilizan la isoterma de Freundlich para describir la adsorción en disolución de plaguicidas en suelos así como en los componentes del mismo<sup>36</sup>.

La representación gráfica de los datos experimentales en la forma  $\text{Log } X = f(\text{Log } C)$ , ha conducido a la obtención de las rectas que aparecen en la figura 13, en ellas se puede observar una buena linealidad en todo el intervalo de concentración considerado.

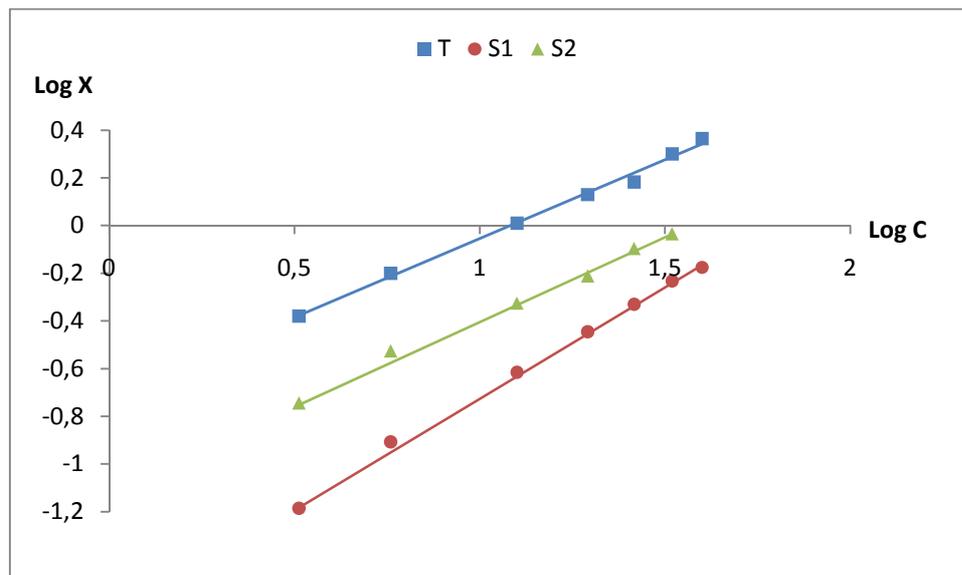


Figura 13. Aplicación del modelo de Freundlich a los datos de adsorción de penconazol sobre los diferentes adsorbentes

Del ajuste analítico de las rectas anteriores se han calculado los valores de  $K_f$  y  $n$ , que junto con los correspondientes coeficientes de correlación, los cuales mostraron en todos los casos valores superiores a 0.990, se indican en la tabla 19.

Tabla 19. Parámetros de Freundlich

ADSORBENTE	FREUNDLICH		
	$K_f$	$n$	$r$
T	790	0.45	0.994
S <sub>1</sub>	23	0.90	0.999
S <sub>2</sub>	60	0.80	0.998

El valor de  $n$  obtenido para la adsorción de penconazol sobre la muestra de turba fue muy inferior a 1; lo que significa una reducción de los sitios de adsorción disponibles cuando la concentración de la solución aumenta, lo que está de acuerdo con el tipo de isoterma L obtenida para la misma<sup>14,37</sup>.

En el caso de las muestras enriquecidas este parámetro resultó muy próximo a la unidad, lo que confirmó las isotermas tipo C obtenidas e indicando así, que se produce una partición constante de las moléculas de penconazol entre el adsorbente y la disolución. La linealidad observada en estas isotermas muestra la importancia de las interacciones de naturaleza no específica (enlaces de hidrógeno y enlaces hidrófobos) y subraya el papel de la materia orgánica en los fenómenos de partición con la fase acuosa. Resultados análogos han sido reflejados en numerosos trabajos de investigación relacionados con la adsorción de plaguicidas hidrofóbicos en suelos<sup>38-41</sup>.

Los valores de  $K_f$  varían entre 60 para la muestra  $S_1$  y 790 para la muestra de turba. La tendencia observada en los valores de  $K_f$  confirma lo indicado con anterioridad sobre la importancia de la materia orgánica en el proceso de adsorción de penconazol sobre los adsorbentes estudiados, siguiendo el orden de variación:

$$K_f(S_1) < K_f(S_2) \ll K_f(T)$$

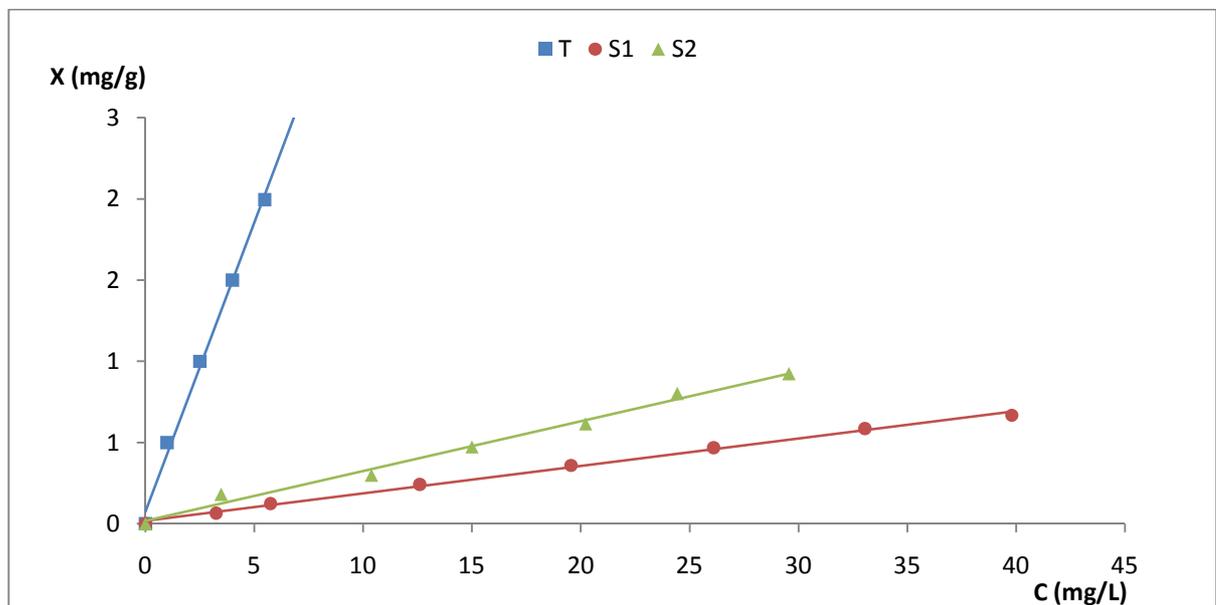
El hecho de que el suelo original presente un bajo contenido en materia orgánica justifica la nula capacidad de adsorción de penconazol sobre éste. La adición de turba en este suelo da lugar a la creación de nuevos centros hidrofóbicos a través de los cuales va a tener lugar la retención de las moléculas de plaguicida. Así, el aumento de la cantidad de turba añadida al suelo original da lugar a un incremento de estos centros de adsorción a través de los cuales va a tener lugar la interacción con las moléculas de penconazol, justificando la variación observada en los valores de  $K_f$  desde, 23 para la muestra  $S_1$  hasta 60 para la muestra  $S_2$ . Estos valores fueron superiores a los calculados por Andrades et. al realizar el estudio de adsorción de penconazol sobre suelos naturales y enmendados con residuos orgánicos procedentes de una destilería de vino<sup>42</sup>.

Por último y en lo que se refiere al mecanismo de adsorción, hay que tener en cuenta que al pH generado en las experiencias (ver tablas 15 a 18), el cual varió entre 4.6 y 5.5 para las disoluciones procedentes de la adsorción de penconazol sobre las muestras de turba y, entre 8.05 y 8.22 para las procedentes de la adsorción sobre las muestras de los diferentes suelos; las moléculas de penconazol se encuentran en su forma no iónica ya que, para que tenga lugar la protonación del grupo triazol de estas moléculas se necesitan pH próximos a 1.5. El valor tan elevado de  $K_f$  para la adsorción de penconazol en la muestra de turba se debe, por tanto, a interacciones de tipo hidrofóbico como a enlaces de hidrógeno entre las moléculas de este plaguicida y los componentes de la materia orgánica.

### 3.4.3.4. Ajuste al modelo de isoterma lineal.

Este modelo, como su nombre indica, presenta una relación lineal y directa entre la cantidad de soluto adsorbida y su concentración en equilibrio, siendo su ecuación  $X = K_d \cdot C$ , donde,  $K_d$  es el coeficiente de distribución del contaminante entre la fase líquida ó disolución y la fase sólida que lo retiene.

Los datos correspondientes a la adsorción de penconazol sobre los diferentes adsorbentes representados en la forma  $X = f(C)$ , ha conducido a la obtención de las rectas que se presentan en la figura 14. Debemos señalar que para el caso de la turba únicamente se han representados los datos correspondientes al tramo lineal inicial de la isoterma. Igualmente en la tabla 20, se presentan los valores obtenidos del ajuste de las citadas rectas al modelo de isoterma lineal.



**Figura 14. Aplicación del modelo de isoterma lineal a los datos de adsorción de penconazol sobre los diferentes adsorbentes.**

A la vista de la figura 14 y de los valores correspondientes a los coeficientes de correlación obtenidos, que resultaron ser en todos los casos superiores a 0.990, se comprueba el buen ajuste al citado modelo por estos adsorbentes.

**Tabla 20. Valores obtenidos del ajuste al modelo de isoterma lineal.**

ADSORBENTE	$K_d$ (L/Kg)	r	$k_{oc}$
T	352	0.997	942
S <sub>1</sub>	17	0.998	567
S <sub>2</sub>	30	0.998	546

Los valores de  $K_d$  variaron entre, 352 L/kg para la adsorción de penconazol sobre la muestra de turba y 17 L/kg para la muestra S<sub>1</sub>, confirmando la dependencia de la adsorción con el contenido de materia orgánica presente en la matriz de las muestras estudiadas.

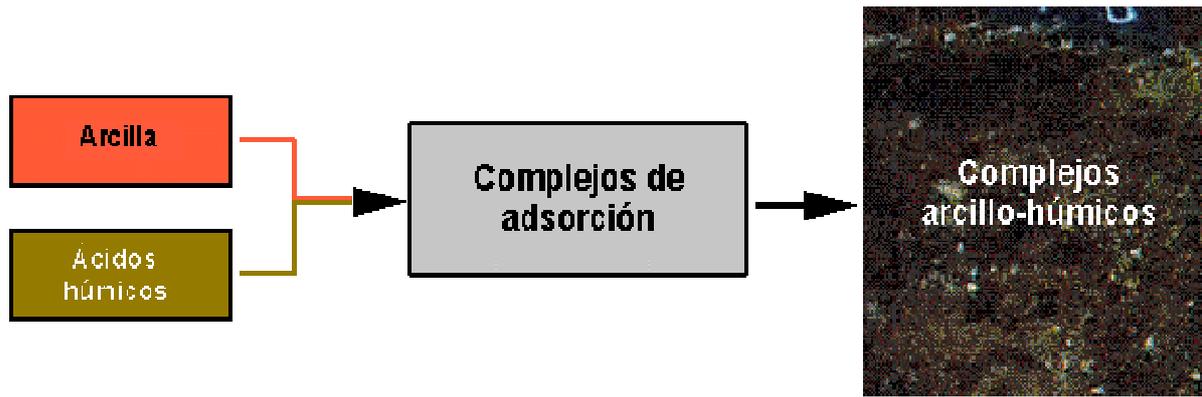
La importancia de la materia orgánica del suelo en la adsorción de plaguicidas ha sido indicada por muchos autores especialmente cuando los compuestos son hidrofóbicos<sup>42,43</sup>. Este hecho indica que el proceso es una distribución orgánica-orgánica o adsorción (orgánica-orgánica), en lugar de una adsorción pura<sup>44</sup>.

Un parámetro que nos proporciona información de la adsorción sobre el carbono orgánico es el coeficiente de distribución normalizado sustancia orgánica-carbono,  $K_{oc}$  (L/kg). Éste se obtiene dividiendo  $K_d$  por la fracción orgánica del suelo  $f_{oc}$  expresada en kg carbono orgánico/kg suelo;  $K_{oc} = K_d / f_{oc}$ <sup>45-47</sup>.

Según lo indicado, a partir de los valores de  $K_d$  de los diferentes adsorbentes y de sus correspondientes fracciones orgánicas se han determinado los valores del parámetro  $K_{oc}$  de los mismos (tabla 20). Como se puede observar el valor obtenido de este parámetro para la muestra de turba resultó ser igual a 942 L/kg, valor que se encuentra dentro del rango aportado por la base de datos PPBD de FOOTPRINT, para el penconazol, indicando de esta manera la gran tendencia que muestra este plaguicida por adsorberse sobre la materia orgánica del suelo<sup>4</sup>.

En lo que se refiere a las muestras S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub> los valores de este parámetro fueron de 567 L/kg y 547 L/kg respectivamente, no siendo significativa la diferencia existente entre ellos ya que se trata del mismo suelo enmendado con el mismo tipo de turba. Por otro parte hay que señalar que, estos valores son casi del orden de la mitad del calculado para la turba, lo que indica una menor afinidad de las moléculas de penconazol por la fracción orgánica de estas muestras.

La adición de la materia orgánica en suelos con alto contenido en arcilla, como es el caso del suelo objeto de estudio, puede dar lugar a la formación de complejos arcillo-húmicos<sup>53</sup> (Figura 15), los cuales pueden actuar como nuevos centros de adsorción.



*Figura 15. Formación de complejos arcillo-húmicos.*

Si tenemos en cuenta que los complejos arcillo-húmicos son materiales muy porosos y que los ácidos húmicos debido a su pequeño tamaño pueden penetrar en el espaciado interlamilar de las arcillas hinchables<sup>38</sup> es fácil comprender que las interacciones de tipo hidrofóbico entre los compuestos lipofílicos que se encuentran en la disolución del suelo y los componentes de la materia orgánica se dificultan.

A pesar de que no disponemos, actualmente, de los informes de rayos X de la fracción arcilla del suelo de Gdyl, en la bibliografía consultada se revela que la montmorillonita, es la arcilla que con más frecuencia se encuentra en los suelos de la región de Orán<sup>49,50</sup>.

En base a todo lo indicado, podríamos justificar dos hechos ya señalados con anterioridad; por un lado los mayores tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio de adsorción de las moléculas de penconazol sobre las muestras enmendadas (24 horas para  $S_1$  y 48 horas para  $S_2$ ) en relación a la turba (4 horas), así como la disminución de los valores del parámetro  $K_{oc}$  encontrado para las mismas, justificado por la menor hidrofobicidad de los complejos arcillo-húmicos.

#### 4. EVALUACIÓN DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DE PENCONAZOL EN EL SUELO DE GDYEL.

El movimiento de los plaguicidas hacia el agua subterránea depende de las características del medio (suelo y espesor de la zona no saturada) y del propio compuesto. Entre las propiedades del suelo cabe destacar la proporción de materia orgánica, la granulometría de los diferentes horizontes, la presencia de arcillas, que pueden inmovilizar el compuesto en el suelo y la presencia de iones metálicos o variaciones de pH capaces de catalizar determinadas reacciones de degradación.

Por otra parte, las propiedades del plaguicida que más influyen en su incorporación al acuífero son, su persistencia (vida media,  $T_{1/2}$ ) y movilidad, relacionada ésta última con la solubilidad y su capacidad de ser adsorbido.

Resulta además de ser interesante necesario, el poder predecir la posibilidad de que un plaguicida contamine el agua subterránea. Aunque existen modelos complejos que hacen uso de información relativa al propio plaguicida y al medio que lo contiene, también hay modelos sencillos que se basan en parámetros físico-químicos del propio plaguicida. Este es el caso del modelo propuesto por Gustafson (1989), que define el índice de Ubicuidad en Agua Subterránea (GUS) a partir del tiempo de vida media del plaguicida ( $T_{1/2}$ ) y del coeficiente de adsorción en suelos ( $K_{oc}$ )<sup>51</sup>.

$$GUS = \text{Log}(T_{1/2}) \cdot (4 - \text{Log } K_{oc}) \quad (\text{Ec. 5})$$

A partir de este índice los plaguicidas se pueden clasificar atendiendo a su movilidad, tal y como se presenta en la tabla 21.

**Tabla 21. Clasificación de los plaguicidas en función del índice de GUS**

Índice de GUS	Clasificación
<1.8	Baja movilidad
1.8-2.8	Movilidad media
>2.8	Alta movilidad

Teniendo en cuenta lo indicado, procedimos a calcular el índice de GUS para el penconazol, utilizando para ello por un lado, el valor  $T_{1/2}$  típico en suelo<sup>4,16</sup>, y por otro, el logaritmo del valor medio obtenido a partir de los  $K_{oc}$  determinados en las distintas muestras estudiadas ( $S_1$ ,  $S_2$  y T).

El índice de GUS obtenido resultó ser de 2.70 lo que nos indica que el penconazol presenta una movilidad ligeramente alta y que dependiendo por tanto del contenido y tipo de materia orgánica del suelo, éste podría lixiviarse y alcanzar los acuíferos subterráneos<sup>53,54</sup>.

Si tenemos en cuenta en nuestro caso varios aspectos; por un lado el hecho de que el penconazol es un fungicida y como tal se aplica directamente al suelo, que dada su baja solubilidad en agua no va ser retenido por la fracción arcilla del mismo, y por otro que, el bajo contenido en materia orgánica del suelo virgen de Gdyl da lugar a una retención nula, atendiendo al índice de GUS determinado por nosotros podemos confirmar que este plaguicida una vez aplicado al suelo tiene un elevado potencial de contaminación de las aguas subterráneas de la zona de Gdyl.

Por otra parte, hay que señalar que la enmienda de este suelo con la turba comercial ayuda a su retención en la fracción orgánica impidiendo, en primera instancia, un rápido lixiviado.

## 5. CONCLUSIONES

En relación con las conclusiones más relevantes obtenidas al realizar el presente trabajo, éstas han sido divididas en dos bloques, el primero relacionado con la caracterización físico-química de los adsorbentes y el segundo con los resultados obtenidos al realizar el estudio de adsorción de penconazol sobre las muestras objeto de estudio.

### 5.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES:

#### **Suelo de Gdysel:**

- i)* Es de textura arcillo-arenosa con bajo contenido en materia orgánica, la cual presentó un alto grado de mineralización.
- ii)* El elevado porcentaje de carbonatos determinado (13%) nos permite clasificarlo como un suelo calizo con alto valor de pH (8.3). El hecho de presentar un valor de pH inferior a 8.5, nos llevó a la conclusión de que el carbonato dominante era el carbonato cálcico.
- iii)* El complejo de cambio presentó una capacidad de cambio catiónico alta (39.1 meq/100g) y un bajo valor de la acidez de cambio, lo que indicó su alto porcentaje de saturación en bases.
- iv)* El análisis de conductividad eléctrica mostró que este suelo posee un bajo contenido en sales.

#### **Turba:**

- i)* La turba presentó un elevado contenido en materia orgánica total (24.5%) con bajo grado de mineralización y un elevado contenido en humedad.
- ii)* El bajo valor de pH (4.0), estuvo de acuerdo con el nulo contenido en carbonatos y la elevada acidez de cambio determinada, siendo por tanto su porcentaje de saturación en bases bajo.

#### **Muestras enmendadas:**

Como consecuencia de la adición de diferentes cantidades de turba al suelo original, las muestras enmendadas obtenidas presentaron una mejora en las propiedades físico-químicas, así se observó un aumento del contenido en materia orgánica resultado ser de 3.8% y 7.1% para las dos muestras preparadas S1 y S2, respectivamente.

Además de mejorar el grado de mineralización con respecto al suelo original, este aumento de materia orgánica en las muestras modificadas dio lugar a una disminución significativa y progresiva del pH lo que originó a su vez, una disminución del contenido en carbonatos en las mismas.

## 5.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE PENCONAZOL:

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la adsorción de penconazol es altamente dependiente de la presencia de materia orgánica en el suelo. Así, los suelos enmendados han presentado la mayor capacidad de adsorción en relación al suelo original. El mecanismo de adsorción parece transcurrir a través de la formación de complejos arcillo-húmicos que justifican al mismo tiempo los diferentes tiempos de equilibrio obtenidos para la turba y las muestras enmendadas  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente.

Por otra parte, el diferente tipo de isothermas obtenidas para la turba (tipo L) y las muestras de suelo enmendadas (tipo C) y atendiendo a la mayor pendiente del tramo inicial de las mismas, indican la mayor afinidad de las moléculas del plaguicida por los centros de adsorción de la turba.

El ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos de adsorción estudiados (Freundlich y Henry) mostró cómo la turba presentaba una capacidad de adsorción de penconazol muy superior a las calculadas para las muestras enmendadas.

El elevado valor del parámetro  $K_{oc}$  obtenido para el penconazol en la muestra de turba, prácticamente el doble del obtenido para las muestras enriquecidas, confirmó por un lado, su mayor afinidad por los centros activos de ésta y por otro, el menor grado de hidrofobicidad de las muestras  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente.

Por último, y en relación con la potencial contaminación del agua subterránea, el índice de GUS obtenido para el penconazol (2.70), nos indicó que éste presenta una movilidad ligeramente alta y que por tanto, dependiendo del contenido y tipo de materia orgánica de este suelo, sus moléculas podrían lixiviarse y alcanzar los acuíferos subterráneos.

## 6. PROPUESTA DE CONTINUACIÓN

Es un hecho conocido que la dinámica (adsorción, movilidad y degradación) de los plaguicidas no iónicos en los suelos puede verse afectada por la adición de enmiendas orgánicas. Hay investigaciones en las que se comprueba cómo la adición de materia orgánica exógena puede reducir la lixiviación de los mismos a través del perfil de suelo. Sin embargo, en bibliografía también es frecuente encontrar estudios en los que la materia orgánica disuelta (MOD) procedente de la realización de enmiendas da lugar a una mayor movilidad de la especie contaminante debido a las interacciones de tipo lipofílicas que se producen entre esta MOD y las moléculas orgánicas contaminantes.

En este sentido, y con el fin de conocer, con mayor exactitud, la influencia que pueda tener la enmienda con materia orgánica del suelo de Gdyl en lo que se refiere al proceso de adsorción de penconazol; consideramos que se hace necesario los siguientes estudios:

- 1.- Estudio del proceso de adsorción de penconazol sobre el suelo original empleando cantidades mayores de muestras de suelo.
- 2.- Estudio del proceso de adsorción-desorción de penconazol en las diferentes muestras en medio acuoso y, empleando un medio con fuerza iónica constante.
- 3.- Fraccionamiento y estudio de los componentes de la turba comercial: cuantificación de grupos ácidos carboxílicos y fenólicos.
- 4.- Estudio en régimen dinámico de la adsorción de penconazol sobre el suelo original y los enmendados con turba.
- 5.- Análisis de los parámetros obtenidos y aplicación de modelos para disponer de información suficiente y valorar el impacto medioambiental de la aplicación de penconazol en suelos con diferentes contenidos en materia orgánica.

En última instancia, y teniendo en cuenta el papel que desempeña la materia orgánica del suelo, el objetivo del trabajo sería encontrar las prácticas de enmienda adecuadas que tiendan a atenuar la mineralización tan fuerte que presenta la materia orgánica de este suelo, mejorando así su capacidad para regular la disponibilidad de macro y micronutrientes y conseguir el uso sostenible del mismo.

## 7. COMPETENCIAS ADQUIRIDAS Y GRADO DE ADQUISICIÓN

El tiempo dedicado a la realización del trabajo fin de máster y a las asignaturas del curso durante el año me ha permitido desarrollar una mayor capacidad analítica y de resolución de problemas.

El día a día en el laboratorio me ha permitido adquirir una mayor destreza en el manejo del material y equipamiento del mismo además de mejorar mis conocimientos sobre las técnicas cromatográficas vistas en el curso, en concreto en la cromatografía de líquidos, gracias a la utilización de un equipo HPLC en las distintas experiencias de adsorción que he llevado a cabo para la realización del TFM.

Por otro lado, los análisis de caracterización físico-químicas de las diversas muestras estudiadas, utilizando las metodologías indicadas, han contribuido a reforzar mis conocimientos teóricos, en especial lo estudiado en los cursos “Contaminación y remediación de suelos” y “Liberación controlada de plaguicidas” además de mejorar mi comprensión de estas técnicas en la interpretación de los resultados obtenidos.

El tratamiento de datos y la elaboración de la presente memoria mediante el uso de diverso software me ha permitido afianzar mis conocimientos informáticos.

Por otro lado, el manejo de bibliografía en otro idioma, generalmente el inglés, y de las distintas bases de datos y revistas científicas disponibles, me ha permitido desarrollar y mejorar la capacidad de comprensión y organización de la información.

Por último indicar que la interpretación y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, con la ayuda y consejo de mis tutoras, me ha proporcionado nuevas herramientas para realizar un trabajo en el laboratorio más metódico y sistemático. Además de ayudarme a mejorar mis conocimientos teóricos de química en general, me ha servido para afianzar los conceptos fundamentales necesarios para la comprensión de todo lo relacionado con la contaminación del suelo, los contaminantes y los métodos de remediación estudiados.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. **National Research Council**, “*World food and nutrition study*”, National Academy of Science, Washington (1977).
2. **FAOSTAT**; “*Series cronológicas y de datos con relación a la alimentación y la agricultura*” [Internet] FAO [actualizada junio de 2010, acceso junio de 2010].  
[\[http://faostat.fao.org/site/423/default.aspx#ancor\]](http://faostat.fao.org/site/423/default.aspx#ancor)
3. **Leistra, M., van der Linden, A.M.A., Boesten, J.J.T.I., Tiktak, A., and Van Den Berg, F.** “*PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems; Description of the processes*”. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Alterra, Green World Research, Wageningen, The Netherlands. (2000)
4. **Agriculture & Environment Research Unit.** “*Pesticide Properties DataBase (PPDB)*” [Internet] University of Hertfordshire, United Kingdom [actualizada marzo de 2009, acceso mayo de 2010].  
[\[http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm\]](http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm)
5. **Maas S, Scheifler R, Benslama M, et al:** “*Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria*”. Environ Pollut.; 158(6):2294-301. (2010).
6. **Scarpato, A. et al.:** “*Western Mediterranean coastal waters - Monitoring PCBs and pesticides accumulation in Mytilus galloprovincialis by active mussel watching: The Mytilos project*” Journ. of Envi. Monit. (2010).
7. **Foth, H.D. y Turk, L.M.;** “*Fundamentos de la ciencia del suelo.*” Jhon Wiley and Sons, INC, (1972).
8. **E. Primo Yúfera y J.M. Carrasco Dorrien:** “*Química Agrícola I Suelos y Fertilizantes*”. Editorial Alhambra (1981).
9. **Navarro Blaya, S. y Navarro García, G.:** “*Temas de química agrícola*”. Editorial Academia S.L. Leon (1984).
10. **Natural Resources Conservation Service:** “*Soil texture calculator*”. [Internet] Departamento de Agricultura de Estados Unidos [actualizada agosto de 2010, acceso mayo de 2010].  
[\[http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/\]](http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/)
11. **Porta , J., López-Acevedo, M.;** “*Agenda de campo de suelos. Información de suelos para la agricultura y el medio ambiente*” Ed. Mundi-Prensa (2005).

12. **FAO**; “*Saline soils and their management*” [Internet] [actualizada 2010, acceso 2010]  
  
[<http://www.fao.org/docrep/x5871e/x5871e04.htm>]
13. **Langmuir D.**, “*Aqueous environmental geochemistry*”. Ed. Prentice Hall, Coop. New Jersey, USA, p.600, (1997).
14. **Giles C.H., MacEvan T.H., Nakhwa S.N., Smith D.**, “*Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurements of specific surface area of solids*”. J. Chem. Soc. 111; 3973-3993, (1960).
15. **Ediciones Agrotécnicas S.L.** “*Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales*” [Internet] Madrid, España [actualizada junio de 2010, acceso junio de 2010].  
  
[[http://www.terralia.com/vademecum\\_de\\_productos\\_fitosanitarios\\_y\\_nutricionales/index.php?proceso=registro&numero=980](http://www.terralia.com/vademecum_de_productos_fitosanitarios_y_nutricionales/index.php?proceso=registro&numero=980)]
16. **FOOTPRINT** “*The FOOTPRINT pesticide properties database*”. [Internet] University of Hertfordshire [actualizada agosto de 2010, acceso junio de 2010].  
  
[<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/>]
17. **Corrado R., Markub, E., Greci, L.** 2009. “*1-[2-(2,4-Dichlorophenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazole*”. Acta Crystallographica, Section E65. o663. (2009).
18. **López González, J. de D., Valenzuela Calahorro, C., Jiménez López, A. y Ramírez Saenz, A.**; “*Retención de lauril-aril-sulfonato-sódico (l.a.s.) por un carbón activo.*” An. Quim., 75, 186-190, (1979).
19. **Valenzuela Calahorro, C.; García Rodríguez, A., y Bernalte García, A.**; “*Retención de o,o-dimetil, s-(2,metilamino-2,oxoetil) ditiofosfato (dimetoato) por vermiculitas homoiónicas.III. Aspectos termodinámicos.*” Aná. Quim., 83, 115-119, (1987).
20. **Gómez Jiménez, L., García Rodríguez, A., López González, J. de D., y Navarrete Guijosa, A.**; “*Adsorption of 2,4,5- T by active carbons from aqueous solution.*” J. Chem. Tech. Biothechnol., 38, 1-13, (1987).
21. **De Boer, J.H.**; “*The chemical character of adsorption.*” Clarendon Press, Oxford, (1953).
22. **Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.**; “*Adsorption of gases in multimolecular layers.*” J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
23. **Fripiat, J.; Chaussindon, J.; Jelly, A.**; “*Chimie-physiques des phénomènes de surface. Application aux oxydes et aux silicates.*” Masson et Cie., París, (1971).

24. **Brunauer, S.**; *"The adsorption of gases and vapors. Vol. I, Physical adsorption."* Princenton University Press, (1945).
25. **Bernalte García, A.**; *"Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura"*, (1981).
26. **Hansen, R.S., Fu, Bartell, F.E.**; *"Multimolecular adsorption from binary liquid solutions."* J. Phys. and Colloid Chem., 53, 769-785, (1945).
27. **Singer, S.J.**; *"Equation of state for linear macromols.Monolayers."* J. Chem. Phys., 16, 872-876, (1948).
28. **Tiren G.U.**; *"The aplication of the modified BET equation to multimolecular adsorption from solution."* J. of Colloid and Interface Sci., 85, 601-603, (1982).
29. **Wauchope, R.D., Myyers, R.S.**; *"Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linurón in freshwater-sediment aqueous slurries."* J. Environ. Qual., 14, 132-136, (1985).
30. **Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A.**; *"A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I."* J. Coll. Int. Sci., 47(3), 755-765, (1947).
31. **Kipling, J.J.**; *"Adsorption from solutions of non-electrolytes."* Ed. Academic Press, Inc., Londres, (1965).
32. **Adamson, A.W.**; *"Physical chemistry of surfaces."* John Wiley and Sons, Inc., Chichester, (1982).
33. **Boast, C.W.**; *"Modeling the movement of chemicals in soils by water"*. Soil Sci., 115, 224-230, (1973).
34. **Voice, T.C.; Rice, C.P. y Weber, W.J.**; *"Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems"*. Environ. Sci. Technol., 17, 513-518, (1983).
35. **Calvet, R.**; *"Adsorption-desorption phenomena."* in *"Interactions between herbicides and the soil."* Hance, R.J. (Ed.). Academic Press, London, 1-30, (1980).
36. **Sánchez Martín M.J., Lorenzo L.R., Cristiano T., Arienzo M., Camazano M.S.**, *"Influence of soil properties on the adsorption and mobility of metamitron"*. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 26; 19-20, 3243 – 1192, (1996).
37. **Calvet R.**, *"Adsorption of organic chemicals in soils"*. Environ. Health Perspec., 38; 145 – 177 (1989).

38. **M.S. Andrades, M.S. Rodríguez-Cruz, M.A. Bernal, M.J. Sánchez Martín y M. Sánchez Camazano**, "Influencia de la modificación de suelos con un surfactante catiónico en el incremento de adsorción de pesticidas por suelos" Instituto de Recursos Naturales y Agrobiológicos, Universidad de La Rioja, España (2003).
39. **Boyd, S. A.; Mikesell, M. D., Lee, J. F.**, "Chlorophenols in soils". In S.A. Whney . and K. Brown. "Reactions and movement of organic chemicals in soils". Wisconsin USA: SSSA Special Publication N° 22 (1989).
40. **González Pradas, E., Villafranca Sánchez, M., Pérez Cano, V., Socías Viciana, M. y Valverde García, A.** "Soil adsorption of diuron: influence of NH<sub>4</sub>Cl and organic matter additions". Sci. Total Environ., 123/124, 551-556, (1992).
41. **J. Álvarez-Benedí, S. Bolado, R. Muñoz-Carpena, E. Alonso-Rodríguez, P. Marinero, D. García-Sinovas.** "Modelización de la variabilidad en las isotermas de adsorción de metilimazametabenz en suelos". Estudios de la zona no saturada del Suelo Vol. VIII. J.V. Giráldez Cervera y F.J. Jiménez Hornero, (2007).
42. **M. S. Andrades, M. S. Rodriguez-Cruz, M. J. Sanchez-Martin, M. Sanchez-Camazano.** "Effect of the addition of wine distillery wastes to vineyard soils on the adsorption and mobility of fungicides". J. Agric. Food Chem. 52, 3022-3029 (2004).
43. **Arienzo, M.; Crisanto, T.; Sánchez-Martín, M.J.; Sánchez-Camazano, M.;** "Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (<sup>14</sup>C) Diazinon." J. Agric. Food Chem. 42, 1803-1808, (1994).
44. **Schwarzenbach, René P., Gschwend, Philip M. And Imboden, Dieter M.** "Environmental organic chemistry". Pág 681. John Walkey and Son. Inc. New York (1993).
45. **Karichoff, S.W. , Brown, D. and Scout Trudy, A.** "Sorption of hidrofobia pollutants an natural sediments". Water Research , 13, 241-248-1978 (1978).
46. **Chiou, C.T. Porter, P.E. and Shmedding, D.W.** "Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organics matter and water". Environ. Sci. Tech. vol17,nº4, 227-231 (1983)
47. **M.S. Andrades, M.J. Sánchez Martín y M. Sánchez Camazano** "Soil properties influencing the adsorption and mobility of penconazole in vineyard soils. *Soil Science*, 165, 951-960 (2000).
48. **Porta, J.; López Acevedo, M. y Roquero, C.** "Edafología para la agricultura y el medio ambiente". Ed. Mundi Prensa, 3º edición, (2003).
49. **Y. Daoud and M. Robert** "Influence of particle size and clay organization on hydraulic conductivity and moisture retention of clays from saline soils" ScienceDirect Volume 6, Issue 4, Pages 293-299 (1992).

50. **A. Elaziouti and N. Laouedj** “Comparison Study on the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Suspension of Maghnia Montmorillonite” *Journ. Of the Korean Chem. Soc.*, Vol. 54, No 3, University of the Science and the technology of Oran, Algeria (2010).
51. **Gustafson, D.I.**; “Groundwater Ubiquity Score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability” *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, pp339-357, (1989).
52. **Porta, J., López-Acevedo, M.**, “Agenda de campo de suelos. Información de suelos para la agricultura y el medio ambiente” (2005).
53. **Appelo C.A.J., Postma D.**, “Geochemistry, groundwater and pollution”. Ed. A. A. Balkema. Rotterdam, Netherlands, p.536, (1993).
54. **Fetter C.W.**, “Contaminant hydrogeology.” Ed. Prentice Hall. Inc., New York, USA, p.458 (1993)