

Memoria presentada por D. Elías Nieto Latorre para la defensa del Trabajo Fin de Máster, perteneciente al Máster en Residuos de Plaguicidas y Contaminantes. Control Alimentario y Ambiental.

Almería, 9 de julio de 2012

Directoras del Trabajo Fin de Máster

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

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

El alumno:

Fdo.: Elías Nieto Latorre

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de la Acción Integrada Ref.: A1/035959/11 concedida por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID).



A Loli y M^a Mar, por sus atenciones, implicación
y por hacer una afición del trabajo.

ÍNDICE

PARTE I. PRESENTACIÓN	1
PARTE II. MEMORIA CIENTÍFICA	6
1. OBJETIVOS Y ALCANCE	7
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. <i>PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS PLAGUICIDAS.</i>	9
2.2. <i>TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS: ADSORCIÓN.</i>	12
2.2.1. Adsorción en régimen estático: Experiencias en batch.-.....	14
2.2.2. Adsorción en régimen dinámico: Experiencias en columna.-.....	15
3. MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS	16
3.1. <i>ADSORBENTES.</i>	16
3.2. <i>ADSORBATOS.</i>	16
3.3. <i>CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS.</i>	18
3.3.1. Análisis granulométrico.-.....	18
3.3.2. Determinación del contenido en humedad.-.....	19
3.3.3. pH y contenido en carbonatos.-.....	20
3.3.4. Contenido de carbono y materia orgánica total.-.....	20
3.3.5. Capacidad de cambio catiónico.-.....	21
3.3.6. Acidez de cambio.-.....	21
3.3.7. Conductividad.-.....	22
3.3.8. Análisis elemental.-.....	22
3.3.9. Superficie específica.-.....	22
3.4. <i>ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.</i>	22
3.4.1. Cinética de adsorción.-.....	23
3.4.2. Isotermas de adsorción.-.....	23
3.4.3. Método analítico.-.....	24
3.5. <i>ESTUDIOS DE MOVILIDAD DE PLAGUICIDAS EN COLUMNAS DE SUELOS.</i>	25
3.5.1. Método analítico de extracción.-.....	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. <i>CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS.</i>	29
4.1.1. Análisis granulométrico.-.....	29

4.1.2. Determinación del contenido de humedad.-.....	30
4.1.3. pH y contenido en carbonatos.-.....	30
4.1.4. Contenido de carbono y materia orgánica total.-.....	31
4.1.5. Capacidad de cambio catiónico.-.....	31
4.1.6. Acidez de cambio.-.....	31
4.1.7. Conductividad.-.....	32
4.1.8. Análisis elemental.-.....	32
4.1.9. Superficie específica.-.....	33
4.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.	34
4.2.1. Cinética de adsorción.-.....	34
4.2.2. Isotermas de adsorción.-.....	35
4.2.3. Ajuste de datos experimentales a modelos matemáticos.-.....	38
4.2.3.1. Ajuste al modelo de Freundlich.-.....	38
4.2.3.2. Ajuste al modelo de Henry.-.....	40
4.3. ESTUDIOS DE MOVILIDAD DE PLAGUICIDAS EN COLUMNAS DE SUELOS.	42
4.3.1. Método analítico de extracción.-.....	42
4.3.2. Estudios de movilidad en columnas.-.....	43
5. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL DE PENCONAZOL Y FLUSILAZOL	46
6. PROPUESTAS DE CONTINUACIÓN DE TRABAJO	49
PARTE III. CONCLUSIONES	50
1. CONCLUSIONES	51
2. COMPETENCIAS ADQUIRIDAS	54
PARTE IV. BIBLIOGRAFÍA	56

PARTE I. PRESENTACIÓN

El “Máster en Residuos y Plaguicidas. Control Alimentario y Ambiental” se estructura en cinco módulos, comprendidos cada uno de los cuatro primeros por una serie de materias, mientras el quinto módulo consiste en la realización de un Trabajo Fin de Máster.

MÓDULO I: PLAGUICIDAS

En este módulo se ha realizado un detallado estudio sobre los plaguicidas desde un punto de vista integral, como se comprueba con las materias que forman este bloque.

Plaguicidas. Aplicaciones y tendencias. Se centra en el estudio de las diferentes técnicas de aplicación de fitosanitarios en la horticultura, analizando y evaluando su uso para conseguir que sea sostenible y salubre. Se estudian también los diferentes tipos de plaguicidas más usados y su problemática ambiental.

Políticas de seguridad alimentaria. 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. 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 han adquirido destrezas de búsqueda de información a través de internet sobre la materia de legislación alimentaria.

Registro de plaguicidas. En esta materia se aborda el estudio detallado para la autorización de fitosanitarios, estableciendo las funciones de cada uno de los elementos implicados en dicho proceso, las diferencias entre evaluación y gestión de riesgos, así como los requisitos internacionales. Se incluye la actualización de la información sobre los procesos mediante recursos web.

Formulaciones de plaguicidas. Liberación controlada. La asignatura hace un recorrido por los distintos tipos de formulaciones de plaguicidas, especialmente los de liberación controlada, incidiendo en su diseño, técnicas de preparación, caracterización y evaluación de las mismas desde un punto de vista agronómico y medioambiental.

MÓDULO II: CONTAMINANTES

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.

Contaminantes. Significación alimentaria y ambiental. La materia aporta conocimientos en toxicología básica, y principalmente alimentaria y ambiental, para el desarrollo de habilidades de intervención en programas industriales de producción de alimentos y de gestión ambiental. Así como el desarrollo de habilidades de evaluación de muestras biológicas contaminadas y gestión y control de tóxicos y documentación.

Contaminación y remediación de suelos. El estudio de este curso se ha centrado en el sistema Suelo-Contaminante. Se han estudiado las propiedades físico-químicas del suelo y sus principales procesos de degradación, así como las diferentes técnicas de prevención y remediación de suelos contaminados. De esta manera, se han desarrollado habilidades de evaluación de la repercusión de posibles impactos ambientales por contaminantes y toma de decisiones al respecto, desde un punto de vista de la prevención y la actuación mediante remediación.

MÓDULO III: GESTIÓN DE LABORATORIOS

Gestión de la calidad en laboratorios. Hace un recorrido por los diferentes sistemas de gestión de laboratorios, como son las normas ISO 9001, ISO 14001, ISO 17025 y Buenas Prácticas de Laboratorio (BPLs). Para ello se han estudiado los fundamentos de las normas, los documentos de las mismas, así como las estrategias de elaboración de dichos documentos. Además se estudian aspectos de gestión de personal y equipos, y procedimientos de evaluación de la calidad basados en sistemas de auditorías.

Muestreo. Preparación de muestras. La materia presenta los principales procedimientos de toma de muestra, problemática e importancia en el problema analítico. Se estudian además, las principales técnicas para la separación y/o preconcentración de trazas, relacionadas con la reducción de tiempos y costes. Adquiriendo la capacidad de utilización de las técnicas de muestreo en función del tipo de los requerimientos, método y naturaleza de la matriz.

Tratamiento de datos analíticos. Control de calidad. Se estudiaron las herramientas metrológicas necesarias para alcanzar la calidad analítica y actividades como la validación y control de calidad de métodos cuantitativos y cualitativos.

MÓDULO IV: EXPERIMENTACIÓN EN TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

Espectrometría de masas. En esta materia se aportaron las bases teóricas en espectrometría de masas: diferentes fuentes de ionización, tipos de analizadores de masas, modos de operación y sistemas híbridos de analizadores, así como también los criterios de identificación y modos de cuantificación, para por último, abordar los acoplamientos con técnicas separativas.

Productos de transformación de plaguicidas. La asignatura aporta información sobre productos de transformación (PTs) de plaguicidas, en cuanto a la importancia de los mismos en sus implicaciones agroalimentarias y medioambientales, y en los principales mecanismos de degradación de plaguicidas. Aborda también el conocimiento de las principales técnicas analíticas para la identificación de los PTs, como son GC-MS, LC-MS y RMN, así como sus aplicaciones.

Experimentación en técnicas cromatográficas. Materia con un gran contenido práctico en la que se han adquirido los fundamentos, funcionamiento y aplicaciones de las técnicas cromatográficas, tanto cromatografía de gases (CG) como de líquidos (CL), acopladas a sistemas de detección clásicos y avanzados (espectrometría de masas). Se ha trabajado con diferentes técnicas de ionización de GC-MS y se han optimizado parámetros instrumentales básicos de la separación cromatográfica y de la determinación espectrométrica (MS simple y

en tándem). Además, se han desarrollado las habilidades necesarias para desarrollar y validar métodos multirresiduo de plaguicidas.

MÓDULO V: TRABAJO FIN DE MÁSTER

En la parte II de este informe, se recoge la memoria científica correspondiente que se encuentra integrada en la Línea de investigación *“Estudio de la interacción suelo-especie contaminante. Impacto ambiental”*. En cuanto a las competencias desarrolladas durante el desempeño del trabajo, quedan expuestas en la parte III del informe.

PARTE II. MEMORIA CIENTÍFICA

1. OBJETIVOS Y ALCANCE

El presente trabajo se ha desarrollado bajo el marco de la Acción Integrada concedida por la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECID) (Ref.: D/035959/11) al grupo de investigación RNM335 de la Universidad de Almería, en colaboración con la Universidad de Orán (Argelia).

Argelia es un país con grandes retos medioambientales, entre los que podemos citar la erosión de suelos por sobreexplotación agrícola, los vertidos y desechos de hidrocarburos, la polución de acuíferos y costas por vertidos de aguas residuales domésticas e industriales no tratadas, etc. (Maas y col, 2010; Agriculture & Environment Research Unit, 2012).

En esta línea hay que señalar que el consumo de plaguicidas, y en particular de fungicidas, en este país se ha incrementado de forma vertiginosa en los últimos años (FAOSTAT, 2012), razón por la cual, si tenemos en cuenta que los procesos de adsorción influyen en el destino de los plaguicidas en el medioambiente y que 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 conocimiento de las características físico-químicas de los suelos, así como el estudio del comportamiento de los plaguicidas presentes en él, se hace necesario para poder llegar a predecir, en la medida de lo posible, el potencial impacto ambiental de estos compuestos. Así, en el presente trabajo se aborda el estudio del comportamiento de dos fungicidas de amplio uso en la región de Orán sobre dos suelos localizados en una zona con riesgo potencial de vulnerabilidad frente a la contaminación. Por ello, las líneas de trabajo fueron las que se indican a continuación:

- Caracterización físico-química de dos suelos procedentes de la región de Orán.
- Estudio del proceso de adsorción en medio CaCl_2 de dos plaguicidas de naturaleza altamente hidrofóbica y de amplio uso en esta zona: penconazol y flusilazol.
- Ajuste de los datos experimentales de adsorción a diferentes modelos teóricos aplicables a la adsorción en disolución.
- Estudio del proceso de adsorción en régimen dinámico mediante la utilización de columnas de suelo que permitirán analizar la movilidad de los plaguicidas objeto de estudio.

Los resultados que se deriven de este trabajo contribuirán a una mayor protección y preservación del sistema suelo, especialmente en una zona tan vulnerable como es el noroeste de Argelia.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LOS PLAGUICIDAS.

Los modelos actuales de sistemas productivos agrarios, basados en la intensificación de la producción, se valen del gran desarrollo de la tecnología y el empleo masivo de agroquímicos. El uso de estos sistemas está más que justificado por la acuciante necesidad de alimentar a la creciente población mundial. Si bien es cierto que la población mundial ha crecido a tasas muy bajas a lo largo de toda su historia, a comienzos del siglo XIX, con la llegada de la revolución industrial, se produce un vertiginoso desarrollo de la tecnología y la sanidad que reduce drásticamente las tasas de mortalidad y mejora la calidad de vida de las nuevas e incipientes sociedades industrializadas. Este aumento continuo de la población, su concentración progresiva en grandes centros urbanos y el desarrollo industrial ocasionan, día a día, más problemas al medio ambiente conocidos como **contaminación ambiental**, generando alteraciones en la estructura y funcionamiento de los ecosistemas (Figura 1).

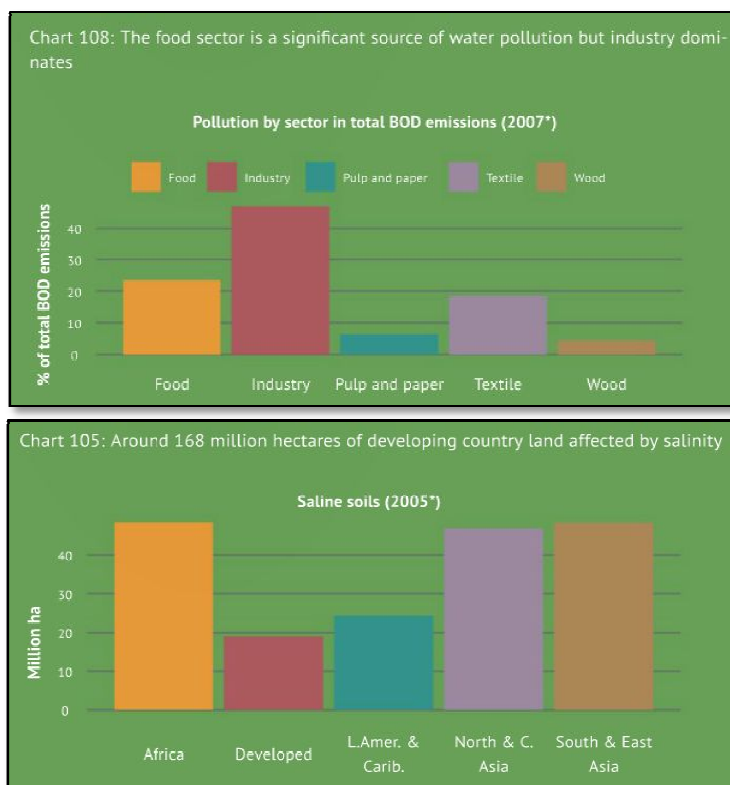


Figura 1. Consecuencias medioambientales del desarrollo industrial y agrícola (Anuario Estadístico de la FAO, 2012)

Centrándonos en el ecosistema suelo, hemos de indicar que éste no es algo inerte, sino que está formado por factores abióticos y una comunidad de seres vivos rica y variada. Tiene una enorme importancia en la conservación de la biodiversidad, ya que es la base de la actividad agrícola humana y de los ecosistemas naturales situados sobre él. Sin embargo, pocas veces es reconocida esta importancia, y año tras año, se pierden toneladas de suelo fértil. Así, el suelo que tarda cientos de años en formarse, puede degradarse en sólo unos pocos debido a actividades humanas tales como la deforestación, o una agricultura demasiado agresiva y contaminante. Además, un clima como el mediterráneo, con largos periodos de sequía, seguidos de lluvias torrenciales, no ayuda a la regeneración del suelo y, por el contrario, favorece la desertización.

La utilización de sustancias tóxicas, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica en los suelos agrícolas, tales como plaguicidas, fertilizantes, subproductos de transformación de industrias agroalimentarias, etc., así como el vertido accidental de residuos o su enterramiento en lugares inapropiados ha ido agravando en las últimas décadas los problemas de contaminación de suelos y aguas (figura 2). Según estudios realizados en los Estados Unidos, de los 500 millones de kilos de plaguicidas utilizados anualmente, sólo el 1% de los productos llegan a los organismos nocivos (a los que en principio van destinados). El 99% restante se queda en los ecosistemas. Una parte van a parar a la atmósfera por volatilización, otra parte importante al suelo, y otra a los acuíferos. Otro de los efectos de los plaguicidas son los daños que afectan a la fauna del medio, y especialmente la parte que se queda en los productos agrícolas, y que posteriormente será consumida directamente por los animales, y el hombre. Se calcula que una persona normal puede entrar en contacto con más de 60000 productos químico-sintéticos diferentes en su vida cotidiana, y sólo en la comida pueden encontrarse 10000. Muchos de estos productos son tóxicos. Unos 600, cancerígenos. Los plaguicidas utilizados en agricultura, introducidos masivamente en todo el mundo en los años 40 como parte de la llamada "Revolución Verde", junto con las semillas mejoradas, los abonos y la mecanización de la agricultura, son sin duda el grupo más peligroso.

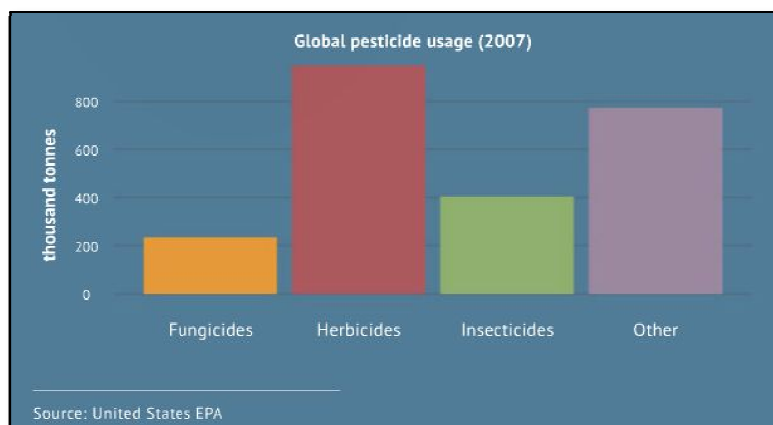


Figura 2. Consumo global de plaguicidas (Anuario Estadístico de la FAO, 2012).

El problema de la contaminación por plaguicidas, es, sin duda, cada vez más grave por la cantidad y diversidad de sustancias químicas que se desarrollan debido a la gran resistencia de algunas especies de plaga. Para Gómez (2002), “es fundamental conocer no tan sólo las propiedades que hacen peligrosa a una sustancia, sino las dosis a las cuales puede ocasionar efectos adversos, para establecer medidas que limiten la exposición y con ello prevenir o reducir sus riesgos”. Debido a esto, es importante resaltar que cada sociedad, en virtud de su desarrollo, recursos financieros y tecnológicos disponibles para reducir la exposición a las sustancias peligrosas, puede fijar un límite aceptable o inaceptable de exposición diferente, lo cual se traduce en normas diferentes, que establecen distintos límites máximos permisibles de las sustancias en productos de consumo y estratos ambientales (aire, agua, suelos y cadenas alimentarias).

En Argelia, cerca de 400 pesticidas están homologados, de los cuales, unas cuarenta variedades son ampliamente utilizadas por los agricultores, utilizándose más de 30000 Toneladas de plaguicidas cada año (Slimani y col., 2011). Este país, junto con otros tantos africanos y algunos europeos han subrayado la necesidad de fortalecer las técnicas multilaterales de protección y conservación del medio ambiente a través de políticas ecológicamente sostenibles, fomentando la cooperación y la unidad de acción en la defensa del ecosistema mediterráneo. Uno de los puntos más relevantes es el que se refiere al tratamiento y la distribución del agua potable, bien escaso y esencial donde los haya. Y es que es precisamente en el continente africano donde los problemas derivados de la gestión del agua son particularmente agudos. La carencia de agua potable es responsable de graves

problemas de salud en la población general y principal causa directa de la elevada mortalidad infantil en la región. La falta de infraestructuras, la dispersión de los recursos y el hecho de que la mayor parte de la población se asiente en pequeños núcleos rurales sobre una gran extensión territorial, (su extensión es más de 4 veces el tamaño de España), dificulta de forma extrema la solución al problema de falta de agua potable. De hecho, la ONU establece en Argelia el umbral de los recursos hídricos muy por debajo del considerado como “escasez crónica”. Esta situación se debe, fundamentalmente, a las condiciones climatológicas, pero también se atribuye y en gran medida, a los procesos de contaminación de las mismas a través de vertidos incontrolados de aguas residuales urbanas, efluentes industriales y la aplicación indiscriminada de plaguicidas y fertilizantes. Esta deficiente gestión de los recursos hídricos, la utilización de aguas subterráneas de baja calidad o la contaminación favorecida por el escaso control administrativo, son dificultades añadidas y a veces importadas que conllevan, sin lugar a dudas, efectos muy negativos tanto en el medio ambiente como en la salud pública.

2.2. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS: ADSORCIÓN.

A pesar de la evidente vulnerabilidad ecológica de los suelos, tanto la legislación europea como la española han carecido de instrumentos normativos para promover su protección, y hasta la promulgación de la Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos, en España no se disponía de ninguna norma legal que permitiera proteger eficazmente los suelos contra la contaminación, y en el caso de los ya contaminados, identificarlos y caracterizarlos utilizando para ello una metodología normalizada y técnicamente rigurosa. Es por este motivo que, para dar cumplimiento a la citada ley, se elabora el Real Decreto 9/2005 de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Así pues, la protección y recuperación de suelos y aguas contaminadas por sustancias tóxicas ha demandado en los últimos años, un gran esfuerzo en el desarrollo de técnicas de remediación y prevención.

Entre las técnicas de remediación físico-químicas más utilizadas destaca el proceso de **adsorción**, el cual, ofrece las mejores perspectivas para un tratamiento de descontaminación, especialmente para efluentes que contengan moderadas o bajas concentraciones de contaminantes y cuando se requiere una rápida eliminación o inmovilización de los mismos.

Los procesos de adsorción-desorción de un plaguicida afectan al destino de los mismos en el sistema suelo-agua, dado que tienen un papel fundamental en el control y magnitud de los procesos producidos en el suelo, como son la lixiviación, volatilización, biodegradación e incluso asimilación por las plantas.

De forma general se puede indicar que la adsorción es un proceso por el cual especies moleculares o iónicas se concentran en una interfase entre dos fases inmiscibles. Una de las fases atrae a otra o ambas se atraen y una de ellas pasa a formar una capa (adsorbida) en la superficie de la otra (Porta y col., 2008). La interfase es una región de transición o discontinuidad entre dos fases, de forma que la adsorción sería el enriquecimiento de uno o más componentes en dicha capa o región interfacial. El adsorbente es el sólido sobre el que se fija el adsorbato. Puesto que, salvo en casos de extrema aridez, las partículas sólidas del suelo están siempre rodeadas por al menos una fina película de agua, los procesos de adsorción más frecuentes son los que se dan en la interfase suelo-agua. Así pues, la adsorción de una especie química presente en la disolución del suelo por los constituyentes de la fase sólida del mismo, ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida dependerá no sólo de la composición del suelo sino también de la especie química de la que se trate y de su concentración en la disolución.

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico sobre un suelo, pueden ser utilizadas dos técnicas de laboratorio: *experiencias en batch* y *experiencias con columnas*. Si bien las experiencias en batch no son totalmente representativas de las condiciones naturales, ya que ofrecen una gran superficie específica, y por tanto, la máxima posibilidad de adsorción, sin embargo nos proporcionan una importante información respecto a las características de equilibrio y a la cinética de adsorción. Por otro lado, las experiencias en columnas reflejan mejor las condiciones de campo, ya que permiten controlar la velocidad de flujo y obtener

de este modo coeficientes de distribución más realistas, por lo que este tipo de estudios complementan los de adsorción en régimen estático.

2.2.1. Adsorción en régimen estático: Experiencias en batch.-

La medida experimental de la adsorción se suele llevar a cabo en condiciones isoterma, y se evalúa cuantitativamente la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente. Para ello se ponen en contacto adsorbente y una solución con una concentración conocida de adsorbato, para que este último sea adsorbido hasta alcanzarse el equilibrio. Existen varios modelos matemáticos para ajustar los datos experimentales, que cumplen diversas hipótesis como adsorción en monocapa, en multicapa o simplemente para un amplio rango de concentraciones de adsorbato. Con ellos se obtienen las isoterma de adsorción, que son representaciones gráficas de la cantidad adsorbida por el adsorbente frente a la concentración de la disolución en equilibrio. Algunos de los modelos más utilizados son los de Langmuir, Freundlich, BET, y Henry. Las curvas isoterma obtenidas con los anteriores modelos matemáticos tienen aplicaciones inmediatas principalmente en agricultura y medioambiente. Permiten conocer la cantidad de un nutriente concreto que necesita un suelo determinado para alcanzar una concentración de equilibrio en función de las necesidades nutricionales de los cultivos, o conocer la tendencia de un plaguicida a ser retenido por un suelo, entre otros aspectos de interés.

De acuerdo con Giles y col. (1960), las isoterma de adsorción de contaminantes se pueden clasificar en cuatro clases principales dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva: S, L, H, C. Según estos autores, la forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula a adsorber y de la superficie adsorbente. En la figura 3 se muestran las cuatro clases de isoterma de adsorción:

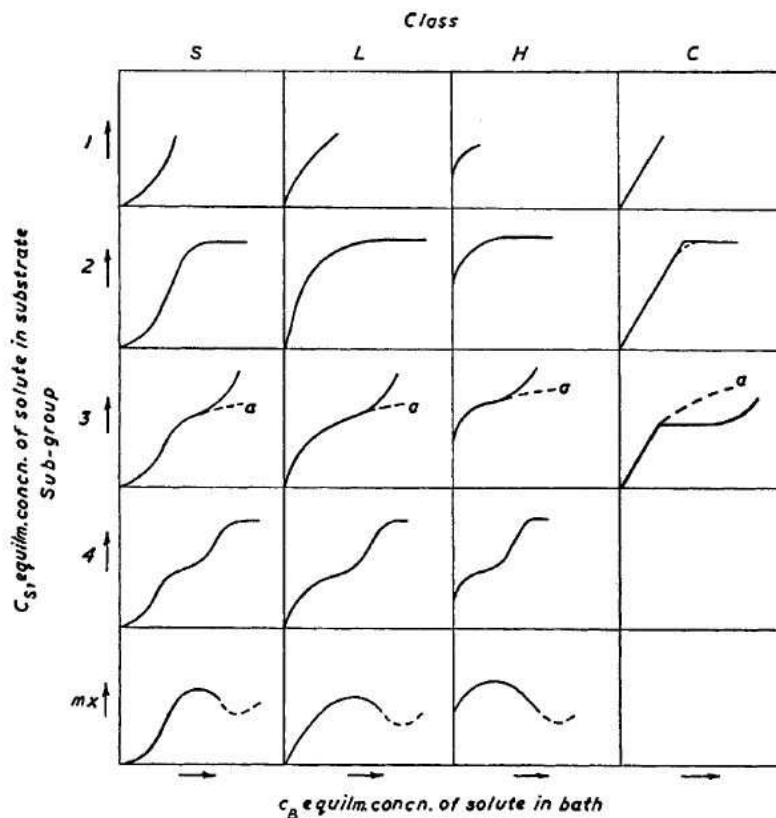


Figura 3. Clasificación de las clases de curvas de Isotermas (Clasificación de Giles).

2.2.2. Adsorción en régimen dinámico: Experiencias en columna.-

Estos experimentos permiten investigar el comportamiento de los plaguicidas a diferentes concentraciones y velocidades de flujo, pudiendo simular consecuentemente, los efectos producidos durante los procesos de recarga de los acuíferos. En estos métodos la fase sólida reacciona con una mayor masa de soluto pero con una relación suelo/disolución más pequeña. En este sentido, proporciona una mejor representación del transporte de solutos en condiciones de campo, de manera que permiten, por un lado, investigar el proceso de adsorción en condiciones de no equilibrio y el comportamiento de movilidad y por otro, evaluar el potencial de lixiviación de un plaguicida en un suelo (Roy y col., 2000; Perfect y col., 2002).

3. MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS

3.1. ADSORBENTES.

Los adsorbentes estudiados en este trabajo han sido dos suelos de la zona oeste de la provincia de Orán (S1 y E4). El denominado suelo S1, pertenece a la zona de Messerghine, mientras el E4 es de la zona de Es-Senia. Ambos, han sido secados al aire durante una semana y tamizados a un tamaño de partícula de 2 mm. En la tabla 1 aparece información general sobre el proceso de muestreo llevado a cabo siguiendo un protocolo estándar de toma de muestras de suelo.

DATOS MUESTREO	SUELO S1	SUELO E4
Localización	N 35° 36,706' W 00° 44,647'	N 35° 36' 45,20" W 00° 40' 41,20"
Fecha	13/10/2010	27/03/2011
Temperatura (°C)	18	25
Profundidad (m)	0-0,20	0-0,20
Cultivos existentes	Cereal	Olivares, espinaca, cilantro, perejil
Plaguicidas presentes	Ninguno	Ninguno
Observaciones		Los tratamientos recibidos se realizaron antes del muestreo. Concretamente: tratamiento con fungicida en diciembre de 2010

Tabla 1. Información del muestreo de suelos.

3.2. ADSORBATOS.

Han sido utilizados como adsorbatos dos plaguicidas diferentes, concretamente penconazol y flusilazol, suministrados por Sigma-Aldrich. Ambos compuestos pertenecen a la familia de los triazoles y son utilizados como fungicidas sistémicos de amplio espectro con acción curativa y protectora (Syngenta, 2011, disponible en web; Anasac, 2012, disponible en web). Su uso es recomendado para la aplicación de pulverizaciones foliares de cultivos y como tratamiento para semillas (Copping L.G. y Hewitt, H.G., 1998).

El penconazol es usado para el control de la podredumbre del *mildiu*, la *costra*, y otros hongos patógenos como *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* y *Deuteromycetes* (Pesticide Properties Database, PPDB). 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 acción se basa en la inhibición de 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 en consecuencia la muerte de las células del hongo en los tejidos de la planta, deteniendo así el desarrollo del hongo (Copping L.G. y Hewitt, H.G., 1998). Se pueden observar algunas de las características fisicoquímicas del penconazol en la tabla 2.

Nombre IUPAC: (RS)-1-[2-(2,4-diclorofenil)pentil]-1H-1,2,4-triazol		<u>PENCONAZOL</u>
Masa molecular (g·mol⁻¹): 284,18	Fórmula química: C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	
PROPIEDADES FÍSICAS		
Densidad (g·mL⁻¹): 1,3	Punto fusión (°C): 60,3	
Estado físico: Polvo blanco	pK_a: 1,51	
Coefficiente de partición octanol-agua (K_{ow}): 5,25·10 ³		
Solubilidad en agua (mg·L⁻¹): 73		
Solubilidad en disolventes orgánicos (mg·L⁻¹):		
Acetona: 5·10 ⁵	Tolueno: 5·10 ⁵	
Hexano: 2,4·10 ⁴	Metanol: 6,3·10 ⁵	
Constante de Henry_{25 °C} (Pa·m³·mol⁻¹): 6,60·10 ⁻⁴		
DEGRADACIÓN		
DT₅₀: 117 días	Persistente	
TOXICOLOGÍA		
Mamíferos: Oral LD₅₀ (mg·kg⁻¹): > 2000	Mamíferos: Dérmica LD₅₀ (mg·kg⁻¹): > 3000	
Aves: Oral LD₅₀ (mg·kg⁻¹): > 1590	Efectos en la salud: Sistema Reprodutor y Desarrollo	

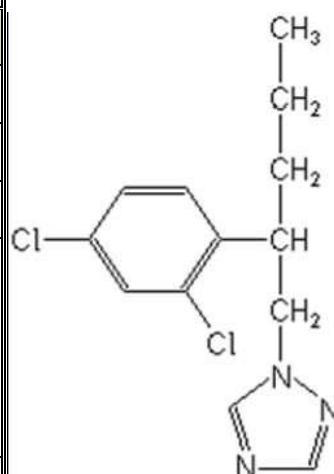


Tabla 2. Ficha técnica de Penconazol

El flusilazol es también un fungicida usado para el control de un amplio espectro de patógenos como *Ascomycetes*, *Basidiomycetes* y *Deuteromycetes* (Pesticide Properties Database, PPDB). De igual forma que el penconazol, actúa inhibiendo la biosíntesis de

esteroides de las membranas celulares, deteniendo el desarrollo de los hongos (Copping L.G. y Hewitt, H.G., 1998). En la tabla 3 se indican sus principales características fisicoquímicas.

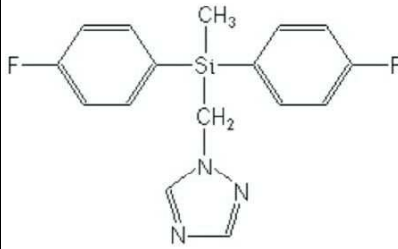
Nombre IUPAC: bis (4-fluorofenil)(metil)(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ilmetil) silano		<p><u>FLUSILAZOL</u></p> 
Masa molec. (g·mol⁻¹): 315,39	Fórmula química: C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	
PROPIEDADES FÍSICAS		
Densidad (g·mL⁻¹): 1,31	Estado físico: Cristal blanco-marrón	
Punto fusión (°C): 53,2	pK_a: 2,5	
Coefficiente de partición octanol-agua (K_{ow}): 7,41·10 ³		
Solubilidad en agua (mg·L⁻¹): 41,9		
Solubilidad en disolventes orgánicos (mg·L⁻¹):		
Xileno: 2·10 ⁵	Metanol: >2·10 ⁵	
Hexano: 8,5·10 ⁴	Acetona: >2·10 ⁵	
Constante de Henry_{25 °c} (Pa·m³·mol⁻¹): 2,70·10 ⁻⁴		
DEGRADACIÓN		
DT₅₀: 300 días	Persistente	
TOXICOLOGÍA		
Mamíferos: Oral LD₅₀ (mg·kg⁻¹): 674	Mamíferos: Dérmica LD₅₀ (mg·kg⁻¹): >2000	
Aves: Oral LD₅₀ (mg·kg⁻¹): > 1590	Efectos en la salud: Sistema Reprodutor y Desarrollo	

Tabla 3. Ficha técnica de Flusilazol

3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS.

3.3.1. Análisis granulométrico.-

El análisis granulométrico determina la distribución o proporción en que se encuentran las diferentes partículas minerales atendiendo a su tamaño. Una de las clasificaciones texturales más utilizada, es la Internacional Completa ISSS (Porta y col., 1994):

- a) **Arena:** partículas de diámetro comprendido entre 2 y 0,02 mm.

- b) **Limo:** partículas de diámetro comprendido entre 0,02 y 0,002 mm.
- c) **Arcilla:** partículas de diámetro menor o igual que 0,002 mm.

Para realizar el análisis granulométrico se ha empleado el método del Densímetro de Bouyoucos, basado 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 tamaños de partículas (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

Para ello se pesaron 50 g de muestra, los cuales se colocaron en una copa batidora y se les añadieron 10 mL de solución dispersante de hexametáfosfato sódico y agua destilada. A continuación, esta mezcla fue agitada con una batidora durante 5 minutos, vertiendo posteriormente el contenido de la copa en una probeta de 1 L, arrastrando con un frasco lavador todas las partículas y enrasando el volumen con agua destilada. Se agitó la probeta tapada durante 1 minuto con el fin de homogeneizar el contenido y se dejó reposar sobre la mesa de trabajo al mismo tiempo que se disparaba el cronómetro. El densímetro se introdujo cuidadosamente en la dispersión, y a los 40 segundos del cese de la agitación se anotó la medida que marcaba el densímetro. Se sacó el densímetro de la probeta, para volverlo a introducir a los 120 minutos y repetir la lectura.

La concentración de sólidos totales en suspensión ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), viene indicada por la escala del densímetro, de forma que a los 40 segundos de cesar la agitación, la lectura del mismo corresponde con las partículas de diámetro menor o igual a 0,02 mm y a los 120 minutos de cesar la agitación con las partículas de diámetro menor o igual a 2 μm . Por lo tanto, la lectura a los 120 minutos indica de forma directa la concentración de arcilla en suspensión. Para obtener la concentración en limo se ha de restar al valor de la lectura realizada a los 40 segundos el de los 120 minutos. Por último, el contenido de arena se obtiene por diferencia entre el peso total del suelo y el peso del conjunto de las fracciones de arena y limo.

3.3.2. Determinación del contenido en humedad.-

El método tradicional de determinación del contenido en humedad del suelo en el 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 la muestra 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 (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

3.3.3. pH y contenido en carbonatos.-

El pH de los suelos se determinó en agua en una relación 1:2,5, utilizando para ello un potenciómetro de la casa CRISON, modelo GLP21, provisto de electrodo de vidrio y calomelanos. Con este método se determina la concentración de iones H^+ en la solución del suelo.

Para llevar a cabo la determinación del pH, se tomaron 20 g de muestra y se le añadieron 50 mL de agua. Posteriormente se agitó la muestra durante 10 minutos antes de realizar la medida.

De forma similar se procedió para la medida del pH en disolución de KCl 0,1 N, que ofrece una medida orientativa de la capacidad de intercambio iónico del suelo (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

En cuanto al contenido de carbonatos totales, se determinaron con el calcímetro de Bernard, que consiste en una bureta en la que se mide el volumen de CO_2 desprendido como consecuencia del ataque a la muestra de suelo con ácido clorhídrico 1:1.

El resultado se expresa como porcentaje de $CaCO_3$, aunque todos los carbonatos existentes en el suelo contribuyen al CO_2 desprendido (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

3.3.4. Contenido de carbono y materia orgánica total.-

Para determinar tanto el contenido de carbono como la materia orgánica total, se utiliza el método de Walkley y Black, por su comodidad, rapidez y exactitud (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981). Se basa en la oxidación de la materia orgánica del suelo con dicromato potásico, para posteriormente valorar el exceso de dicromato añadido, con sal ferrosa.

El dicromato potásico utilizado ha sido de 1 N, y el medio ácido necesario se consigue con ácido sulfúrico concentrado. La sal ferrosa utilizada fue sulfato ferroso amónico 0,5 N, y como indicador redox se ha usado difenilamina.

Con este método podemos calcular el contenido en carbono fácilmente oxidable (C), así como el contenido en materia orgánica fácilmente oxidable (MO_f) y total (MO_t). El cálculo, que no hay que olvidar que es aproximado y empírico, se basa en el supuesto de que la materia orgánica del suelo tiene un 58 % de carbono y que todo el dicromato es consumido por éste. Por otro lado, se supone que la materia orgánica fácilmente oxidable, y por tanto valorada por el método, es el 77 % de la total.

$$MO_f = C \cdot 1,72 \quad [\text{ec. 1}]$$

$$MO_t = MO_f \cdot \frac{1}{0,77} \quad [\text{ec. 2}]$$

3.3.5. Capacidad de cambio catiónico.-

El método para determinar la capacidad de cambio catiónico es el del cloruro bórico-trietanolamina (método de Mehlich). Se basa en la extracción de los iones del suelo con una solución de cloruro bórico y trietanolamina, solución extractora con un gran poder de amortiguación que favorece el desplazamiento de los cationes de forma total para ser reemplazados por bario. Posteriormente, se desplazan los iones bario con una disolución de sulfato magnesio, valorando por último el exceso de iones Mg^{2+} con EDTA.

Para ello se toma una pequeña masa de suelo y se le hace reaccionar con la disolución extractora, que desplaza todos los cationes (siendo los más frecuentes H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) por Ba^{2+} . El extracto de dicha solución se reserva para la determinación de la acidez de cambio, mientras al residuo sólido se le hace reaccionar con la disolución de sulfato de magnesio.

La capacidad de cambio se calcula a partir de la determinación del Mg^{2+} valorado con EDTA, por diferencia entre el contenido del mismo en la disolución original de sulfato magnésico y el contenido en el extracto de dicha solución (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

3.3.6. Acidez de cambio.-

La determinación de la acidez de cambio de un suelo se suele llevar a cabo mediante el método de Mehlich, el mismo que el utilizado en la determinación de la capacidad de cambio catiónico. Se extraen los protones del suelo con la solución de cloruro bórico y trietanolamina, valorando el sobrenadante con ácido clorhídrico. Paralelamente se valora la

alcalinidad de la solución extractora, y por diferencia entre ambas valoraciones obtenemos la acidez de cambio del suelo (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

3.3.7. Conductividad.-

La conductividad de los suelos fue medida con un conductímetro de la casa CRISON, modelo EC-Meter BASIC 30⁺. La conductividad fue medida en el extracto de saturación del suelo, de forma que a muestras de 100 g de suelo se les añadió agua destilada hasta saturación. Posteriormente se filtraron las mezclas y se procedió a la medida de la conductividad en el filtrado (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

3.3.8. Análisis elemental.-

El análisis elemental de las muestras de suelo 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.

3.3.9. Superficie específica.-

El método más utilizado para determinar tanto la porosidad como la superficie específica es la adsorción física de gases a bajas temperaturas. A pesar de las limitaciones que presenta el modelo ideado por Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer y col. 1938) se utiliza como método de referencia para determinar la superficie específica de un suelo (Cascarini y col., 1995).

La adsorción de nitrógeno se llevó a cabo a 77 K en un analizador de superficies, modelo Gemini II-2375 (Micromeritics) habiendo desgasificado las muestras previamente a 110 °C durante 24 horas.

3.4. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.

La realización de las experiencias de adsorción que se indican a continuación permite estudiar el comportamiento de los suelos objeto de estudio frente a la presencia en medio salino de moléculas de penconazol o flusilazol.

3.4.1. Cinética de adsorción.-

El estudio de la cinética de adsorción de los plaguicidas en los suelos conduce a la determinación del tiempo de equilibrio de los procesos de adsorción, dato necesario para poder proceder a la obtención de las correspondientes isothermas de adsorción.

Para ello se tomaron una serie de células de adsorción dentro de las cuales se introdujeron 0,5 gramos de muestra de suelo con 25 mL de disolución de plaguicida de concentración perfectamente conocida ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en cloruro cálcico 0,01 M. Las células se introdujeron en un baño termostático a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y con agitación constante a 150 rpm. A diferentes tiempos, los contenidos de las células fueron centrifugados para separar la fase sólida de la acuosa, y poder así proceder a la determinación de las concentraciones de plaguicida en esta última, utilizando para ello la técnica analítica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes tiempos previamente determinados, hasta obtener constantes las concentraciones de plaguicida en el extracto de suelo, obteniendo en consecuencia el tiempo de equilibrio. Los tiempos establecidos fueron: 1, 2, 3, 4, 8, 16, 24, 48 y 72 horas.

3.4.2. Isothermas de adsorción.-

Para obtener las isothermas de adsorción de los plaguicidas en los suelos objeto de estudio, se ha de proceder experimentalmente de forma similar a la llevada a cabo en el estudio de la cinética de adsorción. En las células de adsorción se colocan las mismas relaciones de masa de adsorbente y volumen de disoluciones de plaguicidas que las utilizadas anteriormente, variando las concentraciones iniciales de plaguicidas (C_0). Las células de adsorción permanecieron a temperatura y agitación constantes de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 150 rpm respectivamente, durante el tiempo de equilibrio determinado previamente. Transcurrido dicho tiempo se procedió a separar la fase sólida de la acuosa mediante centrifugación, para poder determinar así la concentración de equilibrio (C_e) de las diferentes disoluciones de plaguicida en los diferentes suelos.

3.4.3. Método analítico.-

La determinación de las concentraciones de penconazol y flusilazol en las diferentes disoluciones de cloruro cálcico, se ha realizado mediante el empleo de la técnica analítica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplada a un sistema de detección clásico UV-vis, Detector Diodo Array (DAD), HPLC-DAD.

El equipo cromatográfico utilizado es de la casa VERTEX TECHNICS S.L., modelo DX120, con inyector automático.

Las condiciones de operación y variables del sistema cromatográfico utilizadas, comunes a ambos plaguicidas, son las siguientes:

- **Columna:** Spherisorb ODS2 C18 (150 x 4,6 mm) suministrada por Waters.
- **Fase móvil:** mezcla binaria de acetonitrilo y agua (desionizada de alta pureza, adecuada para HPLC) en proporción 65:35 (v/v) respectivamente.
- **Flujo del eluyente:** 1 mL·min⁻¹.
- **Cantidad de muestra inyectada:** 10 µL.
- **Longitud de onda de detección:** se utilizó la correspondiente al máximo de absorción de los plaguicidas correspondientes, 200 nm para penconazol y 195 nm para flusilazol.
- **Tiempos de retención:** 5,9 minutos para penconazol y 4,1 minutos en el caso de flusilazol.

La validación de los métodos de determinación de penconazol y flusilazol, en la que se incluye el límite de detección, cuantificación, linealidad y repetibilidad, son trabajos previamente realizados por otro compañero del grupo de investigación, que no se han incluido en esta memoria. Sin embargo, se han hecho uso de los métodos para el desarrollo normal del presente trabajo.

En la figura 4 y en la 5, se puede apreciar un cromatograma de penconazol y otro de flusilazol respectivamente, obtenidos en las condiciones normales de trabajo descritas.

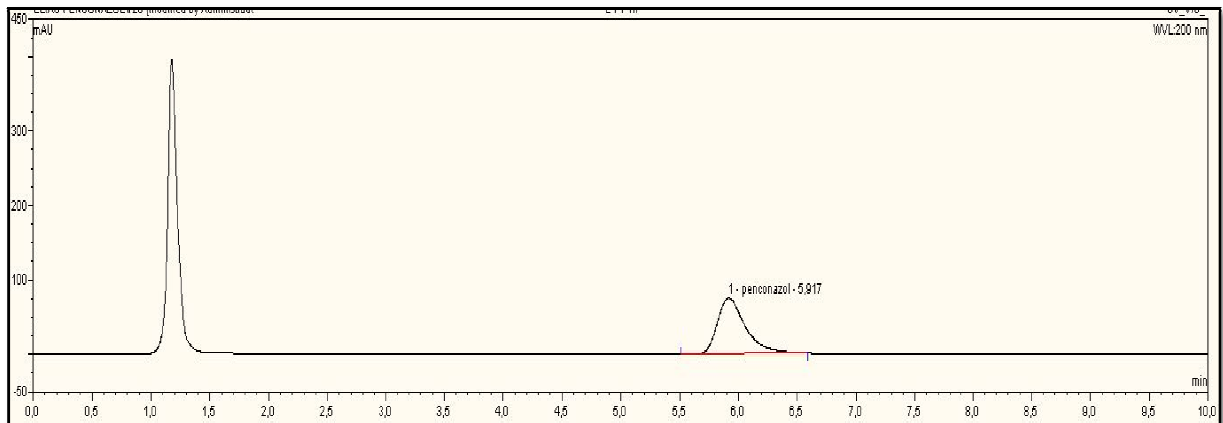


Figura 4. Cromatograma de penconazol en el extracto acuoso de la muestra S1.

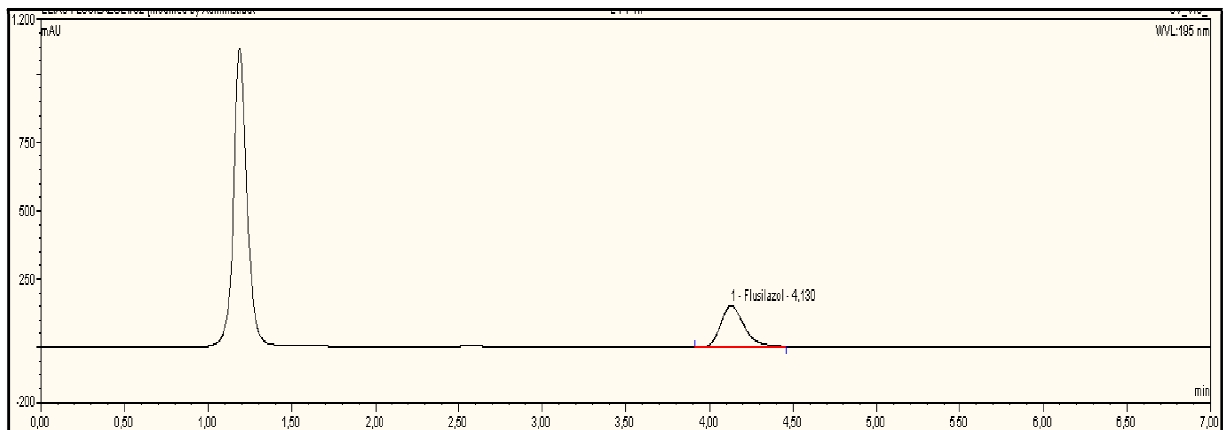


Figura 5. Cromatograma de flusilazol en el extracto acuoso de la muestra E4.

3.5. ESTUDIOS DE MOVILIDAD DE PLAGUICIDAS EN COLUMNAS DE SUELOS.

Con objeto de complementar la información obtenida a partir del estudio de las isothermas de adsorción, se ha procedido a la realización de experiencias en régimen dinámico mediante la utilización de columnas de suelo.

Para ello, se han empleado columnas de PVC de 25 cm de longitud y diámetro interno de 4,35 cm. Las columnas fueron selladas por una de sus bases utilizando malla metálica, y tela de nylon, asegurando de esta manera una consistencia mecánica suficiente para sostener el peso del suelo. A continuación se dispuso una pequeña cantidad de lana de vidrio y se rellenó cada columna con 300 gramos de suelo. La adición del mismo, se hizo en pequeñas

porciones mediante un embudo de sólidos y, tratando de homogeneizar su distribución dentro de la columna para evitar la formación de caminos preferentes. A continuación, sobre esta columna de suelo se colocaron otros 50 gramos del mismo que previamente habían sido contaminados.

El suelo contaminado se preparó como se indica a continuación: se pesaron 50 gramos de cada uno de los suelos en cápsulas de porcelana y se les agregó a cada uno 25 mL de disolución de plaguicida ($12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) disuelto en metanol. Las mezclas fueron homogeneizadas mediante agitación con una varilla por toda la masa del suelo. Después se dejaron secar al aire, molturándose de nuevo a fin de que no quedaran pequeños aglomerados. La dosis de plaguicida utilizada para la contaminación fue de $2\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (Neera Singh, 2005). Llegado este punto, se pesaron las columnas (m_1) y se midió la altura de suelo en cada una de ellas (h).

Posteriormente, las columnas fueron saturadas por capilaridad sumergiendo las mismas en un recipiente que contenía una disolución de CaCl_2 0,01 M (figura 6). Una vez saturadas, se sacaron del recipiente y se dejaron escurrir, anotando el peso de las mismas una vez eliminado el exceso de disolución (m_2). A continuación se dispuso sobre el suelo una capa de lana de vidrio de aproximadamente 1 cm de espesor y sobre ésta, se añadió una segunda capa (1 cm) de arena lavada al ácido, procediéndose a continuación con la experiencia de movilidad.

Para ello, se bombeó a una velocidad de flujo constante ($0,8 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$) una disolución de CaCl_2 0,01 M a través de cada columna mediante una bomba peristáltica de la casa Gilson, modelo Minipuls3 (figura 7). El volumen total pasado correspondió a 4 pulsos, siendo 1 pulso el volumen equivalente de poros, V_p , del suelo contenido en la columna. El volumen de poros de las columnas empaquetadas se calculó como la diferencia de peso entre el suelo saturado con agua y el suelo seco.

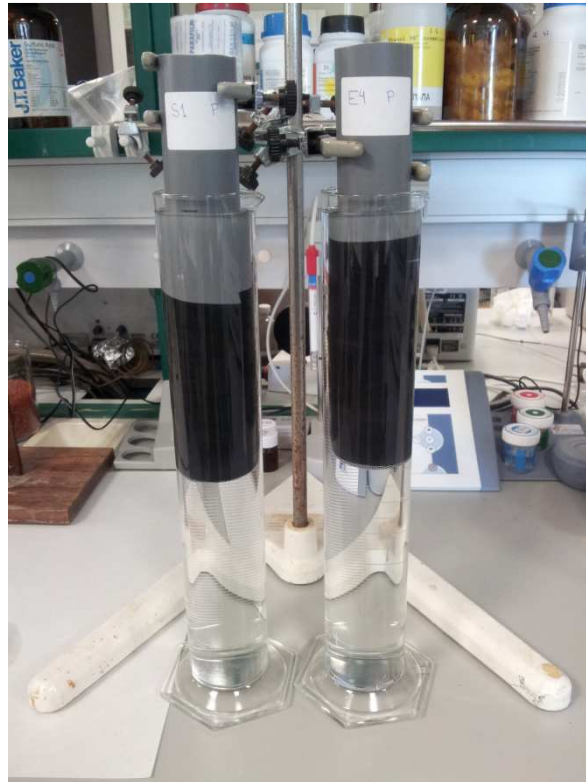


Figura 6. Saturación en medio iónico (0,01 M CaCl_2) de las columnas por capilaridad.



Figura 7. Experimento de movilidad de plaguicidas en columnas.

Las columnas se dejaron percolar, y a continuación se congelaron a -18 °C. Finalmente fueron cortadas en secciones de 5 cm y las muestras de suelo que había en su interior se depositaron en cápsulas de porcelana. Estos suelos se secaron al aire, se homogeneizaron y una vez secos fueron pesados.

Por último, se procedió a extraer los plaguicidas de las porciones de suelo cortadas según el método de extracción que se detalla en el siguiente apartado, procediéndose a continuación a realizar su medida en el equipo de HPLC-DAD.

3.5.1. Método analítico de extracción.-

Para llevar a cabo la extracción de los plaguicidas en los suelos procedentes de las experiencias de movilidad, previamente hubo que poner a punto el método analítico de extracción.

Así, muestras de 50 gramos de cada uno de los suelos fueron contaminados con flusilazol o penconazol como se indicó anteriormente. Una vez secados los suelos y homogeneizados se pesaron, en tubos de centrifuga, muestras de 10 gramos de cada uno de ellos adicionándoles a continuación 10 mL de metanol como agente extractante. Con el objeto de obtener el mayor porcentaje de recuperación, se estudió la influencia del tiempo y tipo de agitación. Una vez tratadas las muestras, se centrifugaron a 4000 rpm durante 10 minutos y en el sobrenadante se determinó la concentración de plaguicida mediante HPLC. Este procedimiento se repitió dos veces más y cada uno de los métodos ensayados se realizó por triplicado. En la tabla 4 aparecen indicadas las diferentes variables estudiadas en cada uno de los métodos.

Método de Extracción	Descripción
Agitación Varilla	Agitación vigorosa con varilla de vidrio (10 minutos)
Agitación + Na ₂ SO ₄	5 min de agitación manual + 1 g de Na ₂ SO ₄ (anhidro) + 2 min agitación manual
Ultrasonidos	Baño en ultrasonidos (10 minutos)
2 horas	Baño isotérmico (25 °C) con agitación constante (150 rpm): 2 horas
24 horas	Baño isotérmico (25 °C) con agitación constante (150 rpm): 24 horas

Tabla 4. Métodos de extracción de plaguicidas ensayados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS.

4.1.1. Análisis granulométrico.-

Los resultados experimentales del análisis granulométrico de las dos muestras de suelos se indican a continuación en la tabla 5.

SUELO	% Arcilla	% Limo	% Arena
E4	6	40	54
S1	12	28	60

Tabla 5. Análisis granulométrico

De acuerdo a la clasificación textural USDA (figura 8), en la que se tienen en cuenta los porcentajes de cada uno de los 3 componentes, se puede concluir que ambos suelos presentan una textura franco-arenosa.

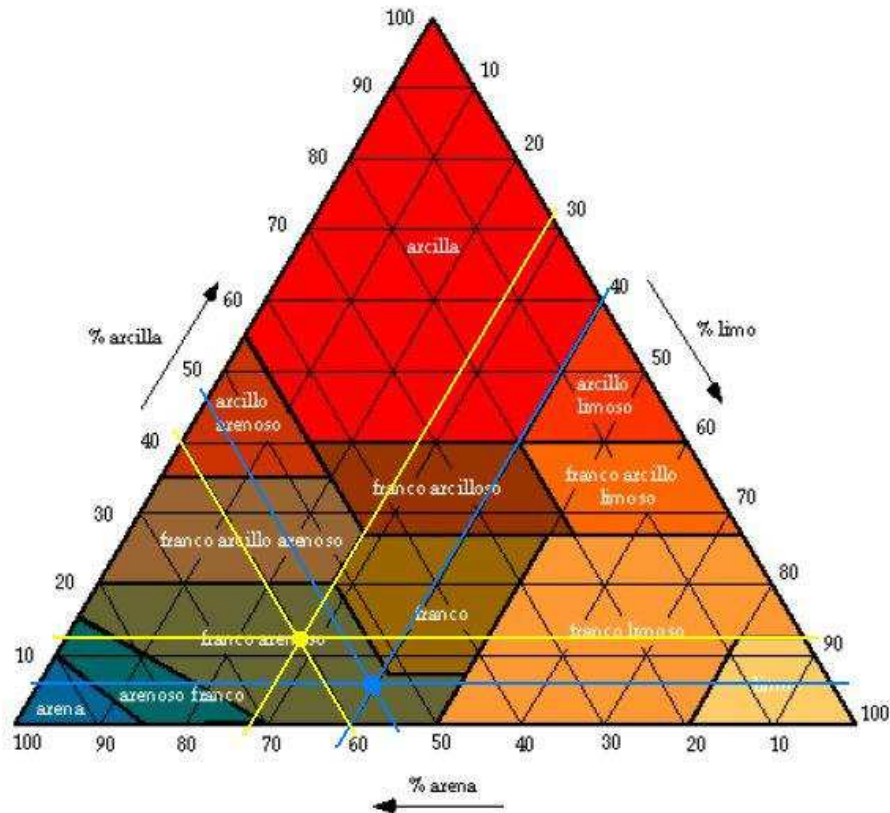


Figura 8. Diagrama Triangular de textura (USDA)

4.1.2. Determinación del contenido de humedad.-

El contenido en humedad determinado para las muestras de suelos fue del 9,60 % y 2,70 % para las muestras E4 y S1, respectivamente. La diferencia existente entre ambos valores se puede justificar si tenemos en cuenta, como se verá posteriormente, en base al mayor contenido en materia orgánica del suelo E4.

4.1.3. pH y contenido en carbonatos.-

Los resultados obtenidos en los suelos objeto de estudio se muestran en la Tabla 6.

SUELO	pH (agua)	pH (KCl)	% CaCO ₃
E4	8,08	7,88	17,68
S1	8,15	7,72	20,03

Tabla 6. Valores de pH y carbonatos de las muestras de suelos.

Se puede comprobar que los valores en medio acuoso para los dos suelos son ligeramente superiores a 8, lo que indica que se trata de suelos moderadamente básicos. Por otra parte, los valores obtenidos en medio KCl son ligeramente inferiores a los determinados en medio acuoso en los dos casos (según criterios USDA, 1971) lo que podría indicar en primera instancia un alto porcentaje de saturación en bases del complejo de cambio (Marañés y col., 1998; Navarro García, 2000).

En cuanto a los valores resultantes de la determinación del contenido en carbonatos por el método del calcímetro de Bernard indicaron como, igualmente estos dos suelos, presentan altos porcentajes de los mismos, lo que unido a valores de pH inferiores a 8,5 nos podrían indicar que los carbonatos predominantes son los de calcio, lo que tiene repercusiones positivas, pues un mayor contenido en caliza mejora las propiedades físicas de dichos suelos (Primo-Yúfera y Carrasco Dorrien, 1981).

4.1.4. Contenido de carbono y materia orgánica total.-

Los resultados obtenidos de carbono total (C_T) y contenido en materia orgánica total (MO_T) para los dos suelos argelinos, se muestran en la Tabla 7.

SUELO	C_T (%)	MO_f (%)	MO_T (%)
E4	1,68	2,88	3,75
S1	1,13	1,94	2,52

Tabla 7. Valores de C_T , materia orgánica fácilmente oxidable (MO_f) y MO_T .

De acuerdo con los datos consultados en la literatura podemos decir que el suelo S1 presenta un valor medio en el contenido de materia orgánica, mientras que la muestra E4 puede ser considerada como de alto contenido en la misma (Urbano Terrón, 1999).

4.1.5. Capacidad de cambio catiónico.-

Los resultados obtenidos correspondientes a la capacidad de cambio catiónico (CCC) de los suelos estudiados indicaron la nula CCC del suelo E4 mientras que para el suelo S1 se obtuvo un valor relativamente bajo (16,25 meq/100 g).

4.1.6. Acidez de cambio.-

La determinación de la acidez de cambio (H) 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 siguiente fórmula:

$$V = \frac{CCC-H}{CCC} \cdot 100 \quad [\text{ec. 3}]$$

De acuerdo con esta fórmula no fue posible la determinación de este parámetro para el suelo E4. El valor obtenido para la acidez de cambio del suelo S1 resultó ser de 0,63 meq/100g lo que puso de manifiesto un alto porcentaje de saturación en bases de su complejo de cambio (96,13 %), tal y como ya se había adelantado al analizar los resultados obtenidos del estudio del pH en medio KCl.

4.1.7. Conductividad.-

En la Tabla 8 se muestran los datos correspondientes a la conductividad determinada en los extractos de saturación de las muestras de suelos objeto de estudio.

SUELOS	CE _{es} (dS·m ⁻¹)
E4	15,15
S1	3,85

Tabla 8. Conductividad en el extracto de saturación.

Se observa como las dos muestras de suelo poseen valores muy diferentes. La muestra de suelo E4 tiene un valor alto de 15,15 dS·m⁻¹, que indica que se trata de un suelo fuertemente salino, que permitirá por tanto sólo cultivos específicos excepcionalmente tolerantes con estos niveles de salinidad. La otra muestra por su parte presenta un valor bastante inferior, 3,85 dS·m⁻¹, que significa que es un suelo ligeramente salino, con lo que va a permitir menos restricciones en la producción agrícola (Jaramillo y Daniel, 2002).

4.1.8. Análisis elemental.-

Los datos obtenidos para el análisis elemental de las diferentes muestras estudiadas, así como los correspondientes a la relación C/N calculados para las mismas se muestran en la Tabla 9.

SUELO	N (%)	C (%)	H (%)	C/N
E4	<LIM	4,31	1,26	-
S1	0,20	3,92	0,73	19,6

Tabla 9. Análisis elemental.

La relación C/N es una medida del grado de humificación de la materia orgánica incorporada al suelo, y nos da una idea sobre la velocidad de mineralización de la materia orgánica. Los buenos suelos agrícolas permiten una elevada actividad microbiana y la materia orgánica

evoluciona con rapidez, correspondiendo esta situación a una relación C/N baja. Si por el contrario, las condiciones climáticas o edáficas provocan que la materia orgánica permanezca sin descomponerse o lo haga muy lentamente, la relación C/N será elevada y los suelos en este caso presentan una escasa fertilidad.

La muestra de suelo S1 presenta un valor de 19,6 que se puede considerar relativamente bajo (Urbano Terrón, 1999), lo que quiere decir que habría exceso de nitrógeno mineral que podría ser utilizado por las plantas. En cambio, la muestra E4 presenta un valor de C superior al del suelo S1 y un valor para el contenido en N indetectable, indicando de esta manera que la relación C/N sería superior a 20-30. Estos elevados valores de la relación C/N suelen presentarlos suelos con materia orgánica de bajo grado de mineralización, y por tanto suelen ser suelos poco fértiles, debido a varios factores entre los que podemos citar: sequía de la zona, apelmazamiento del suelo o elevada salinidad, coincidiendo esto último con lo indicado anteriormente para este suelo.

4.1.9. Superficie específica.-

La superficie específica (S) se define como el área superficial de un sólido por unidad de masa del mismo ($m^2 \cdot g^{-1}$). Influye en gran medida en la fertilidad de los suelos, porque afecta directamente a muchas de sus propiedades fisicoquímicas.

SUELOS	Superficie específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)	r
E4	34,1	0,9999
S1	23,7	0,9999

Tabla 10. Superficie específica de los suelos.

Según se observa en la tabla 10, los valores de superficie específica de ambos suelos se pueden considerar como relativamente altos. Si tenemos en cuenta que la materia orgánica, por ser una fracción coloidal del suelo, presenta una alta superficie específica, se podría justificar los valores obtenidos para ambos suelos (Jaramillo y Daniel, 2002; Gelati y col., 2009).

4.2. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.

4.2.1. Cinética de adsorción.-

En la Figura 9 aparecen representadas las variaciones de la cantidad de plaguicida retenida por unidad de masa de adsorbente (X) en función del tiempo. Observando los resultados se puso de manifiesto que, en ambos suelos, hay una etapa inicial de adsorción casi instantánea en las primeras horas de contacto, posteriormente aumenta de manera progresiva y lenta, alcanzando el equilibrio antes de las 24 horas en el suelo S1, tanto para penconazol como para flusilazol, y retrasándose para el caso de la adsorción de flusilazol sobre el suelo E4, que necesitó casi 48 horas para alcanzar dicho equilibrio.

Estos comportamientos pueden ser explicados por la existencia de una primera etapa de adsorción de las moléculas de ambos fungicidas en los centros activos más accesibles, seguida de una difusión molecular de éstas hacia los lugares de adsorción menos accesibles como los microporos del suelo o dentro de la materia orgánica de suelo (Worrall y col., 1997). Teniendo en cuenta lo indicado por Grathwohl (1990) y Chiou (2002), quienes pusieron de manifiesto que los responsables en gran medida de la adsorción de sustancias hidrofóbicas sin cargas, son los coloides orgánicos, es fácil de comprender que, dada la mayor hidrofobicidad que presentan las moléculas de flusilazol en relación a las de penconazol y el mayor contenido en materia orgánica que presenta el suelo E4, el tiempo para lograr el equilibrio de adsorción sea ligeramente superior a los otros casos estudiados.

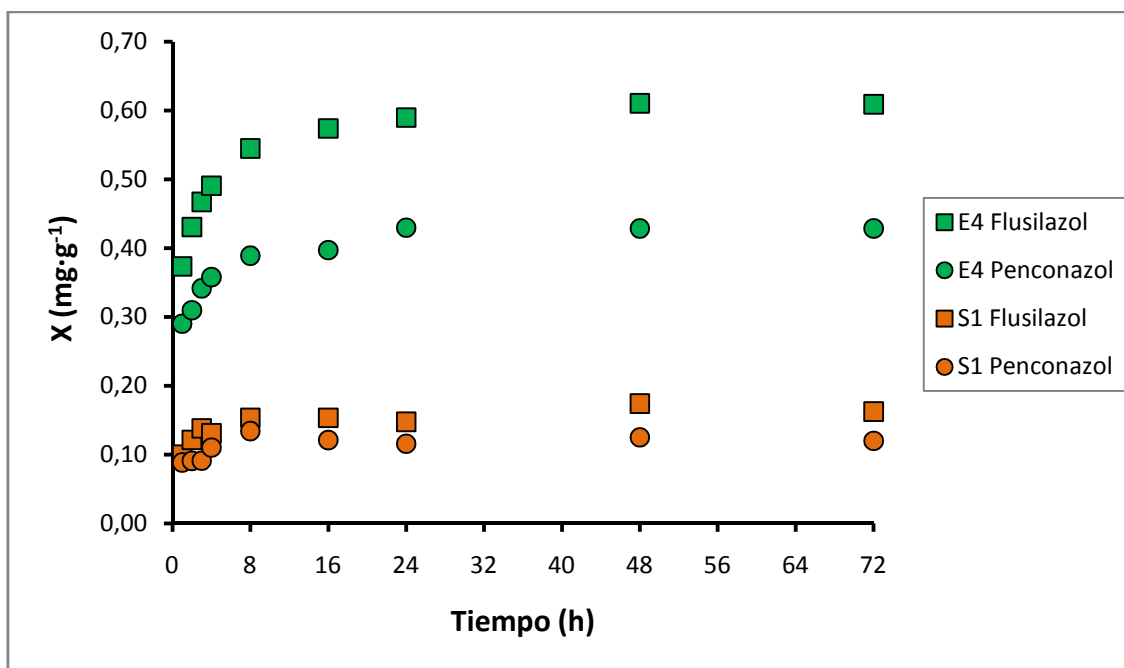


Figura 9. Cinética de Adsorción de flusilazol y penconazol en los suelos E4 y S1.

De acuerdo con lo especificado anteriormente, y con objeto de asegurarnos que los datos de adsorción correspondieran realmente a un estado de equilibrio y uniformizar las experiencias de las distintas isotermas, se decidió realizar las mismas a, 24 horas para el estudio de la adsorción de penconazol y 48 horas para flusilazol.

4.2.2. Isotermas de adsorción.-

Operando de la forma descrita en el apartado 3.4.2., se han determinado para cada uno de los suelos estudiados los valores de X (mg de plaguicida retenido por gramo de adsorbente) y C_e (concentración de equilibrio expresada en mg/L). La representación de estos valores en la forma $X = f(C_e)$ nos ha permitido obtener las correspondientes isotermas de adsorción, mostrándose las mismas en la Figura 10.

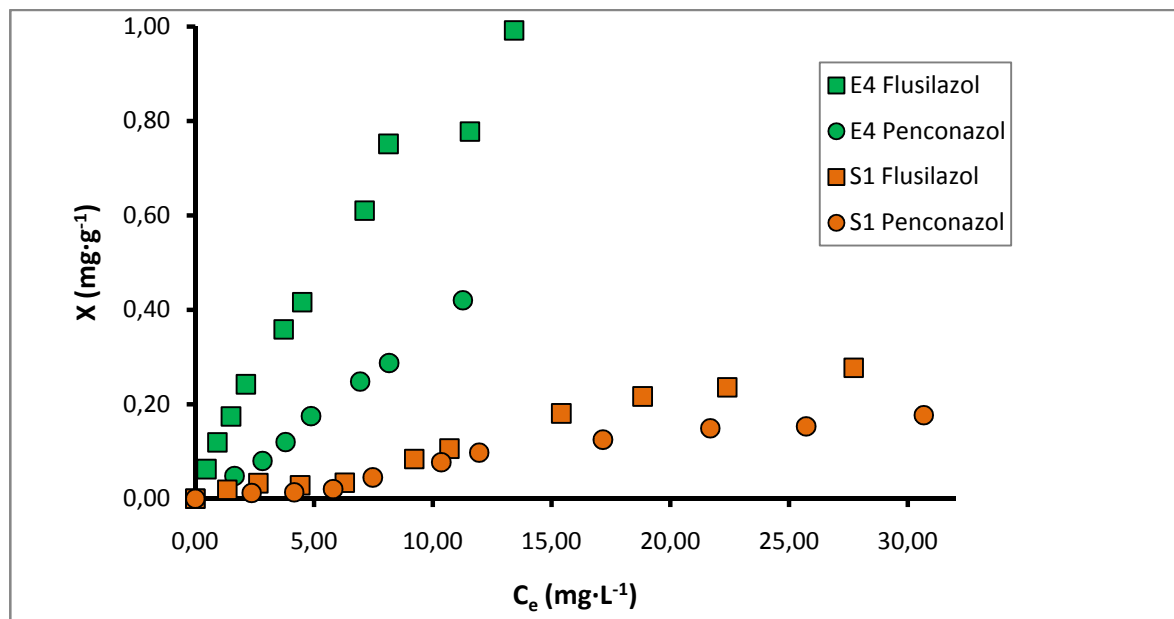


Figura 10. Isotermas de Adsorción de flusilazol y penconazol en los suelos E4 y S1.

A la vista de las representaciones anteriormente indicadas, puede observarse que en todos los casos las citadas isotermas aparecen bien definidas con el suficiente número de puntos experimentales en los intervalos de concentración estudiados.

Una primera observación de las isotermas pone de manifiesto que, en las condiciones experimentales en las que se ha operado, existe una clara diferencia de comportamiento entre los dos suelos objeto de estudio en lo que se refiere al proceso de adsorción de penconazol y flusilazol. Por una parte, tenemos el caso de la adsorción sobre las muestras de suelo S1, donde el tramo inicial de las isotermas obtenidas, para ambos plaguicidas, presenta una pendiente muy baja. Por otra parte, las isotermas de adsorción obtenidas para el suelo E4 presentan una pendiente en el tramo inicial bastante elevada, observándose además una evolución hacia valores más altos para el caso de la adsorción de las moléculas de flusilazol.

Estas diferencias pueden considerarse muy significativas, ya que como es sabido, la pendiente inicial de las isotermas de adsorción es una medida, aunque relativa, de la afinidad adsorbente-adsorbato, sugiriendo de esta forma que existe una mayor afinidad de las moléculas de los dos plaguicidas por los centros activos del suelo E4.

Teniendo en cuenta lo anteriormente indicado, las isothermas de adsorción de penconazol y flusilazol sobre las muestras de suelo S1 pueden ser clasificadas como del tipo S de la clasificación de Giles (Giles y col., 1960), lo que pone de manifiesto que estas moléculas están muy débilmente retenidas y existe, por tanto, una gran competencia con las moléculas de disolvente por los centros activos de este adsorbente.

Del análisis del último tramo de ambas isothermas, se puede indicar que hay cierta tendencia a la aparición de un tramo horizontal, más acentuado para el caso de la adsorción de penconazol, lo que indicaría que los centros activos de la superficie de este adsorbente tienden a saturarse produciéndose el cubrimiento total de la monocapa. Por esta razón dichas isothermas podrían pertenecer al subtipo 2 de la clasificación de Giles.

Por otra parte, las isothermas obtenidas para la adsorción de penconazol sobre las muestras de suelo E4, pueden ser clasificadas como de tipo C, siguiendo un comportamiento de adsorción lineal indicando que existe una partición constante de las moléculas de penconazol entre la disolución y el adsorbente y que la cantidad adsorbida sobre él es directamente proporcional a la concentración de plaguicida en disolución.

En lo referente a la isoterma obtenida para la adsorción de flusilazol sobre el suelo E4, podría ser clasificada de tipo L, lo que sugiere una mediana afinidad de este adsorbente por las moléculas de flusilazol, y que no se establece una competencia importante entre éste y las moléculas de disolvente por los centros activos de la superficie del suelo E4.

La observación del segundo tramo de estas últimas isothermas pone en evidencia cómo con ninguno de los plaguicidas estudiados aparece un tramo horizontal claramente definido, lo que indica, que en estos casos no se produce el cubrimiento total de la monocapa, pudiéndose de esta forma clasificar como del subtipo I de la mencionada clasificación de Giles.

Por último, podemos observar que los mg de plaguicida retenidos por gramo de adsorbente, X, para una misma concentración de equilibrio, son siempre mayores cuando se trata de la adsorción de flusilazol, siendo esta diferencia más acentuada en las isothermas de adsorción obtenidas para el suelo E4.

4.2.3. Ajuste de datos experimentales a modelos matemáticos.-

Las isothermas de adsorción de los plaguicidas se ajustaron a ecuaciones matemáticas o modelos de adsorción entre los cuales se presentarán los correspondientes a las ecuaciones de Freundlich y Henry. El modelo de Langmuir, también muy extendido en la literatura científica, sin embargo, no presentó un buen ajuste a los datos experimentales por lo que los resultados no se mostrarán en esta memoria.

4.2.3.1. Ajuste al modelo de Freundlich.-

La mayoría de los autores indican que los procesos de adsorción de plaguicidas en suelos se pueden estudiar mejor utilizando modelos basados en la isoterma de Freundlich (Carmo y col., 2000). Ésta es una ecuación empírica que relaciona la cantidad de soluto adsorbido con la concentración en equilibrio existente en disolución pudiéndose expresar como:

$$X = K_f \cdot C_e^n \quad [\text{ec. 4}]$$

o en su forma logarítmica:

$$\text{Log } X = \text{log } K_f + n \cdot \text{log } C_e \quad [\text{ec. 5}]$$

En estas expresiones X es la cantidad de plaguicida adsorbido en el suelo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración de equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), mientras que K_f es el coeficiente de adsorción de Freundlich, que coincide con la cantidad de soluto adsorbido cuando la concentración de equilibrio en disolución es uno, y n es un coeficiente que indica el grado de adsorción y que está relacionado con el tipo de isoterma:

$$n = 1 \text{ Tipo C}$$

$$n > 1 \text{ Tipo S}$$

$$n < 1 \text{ Tipo L}$$

A partir del ajuste analítico de los datos experimentales de adsorción, se han determinado los valores de K_f y n, que junto con los correspondientes coeficientes de correlación se muestran en la tabla 11.

SUELO	PENCONAZOL			FLUSILAZOL		
	K_f	n	r^2	K_f	n	r^2
E4	0,0273	1,137	0,996	0,1239	0,807	0,994
S1	0,0026	1,385	0,920	0,0036	1,374	0,943

Tabla 11. Parámetros de Freundlich.

En general los valores de r^2 reflejan un buen ajuste a la isoterma de Freundlich, siendo estos valores superiores a 0,99 para el caso de los datos correspondientes a las experiencias de adsorción llevadas a cabo sobre el suelo E4.

Los valores de la constante n resultaron ser superiores a 1 para penconazol y flusilazol en el suelo S1, confirmando de esta manera que el tipo de isoterma que definen es S. Sin embargo, el valor de este parámetro resultó ser inferior a 1 para la adsorción de flusilazol en el suelo E4; lo que significa una reducción de los sitios de adsorción disponibles cuando la concentración de la disolución aumenta, lo que está de acuerdo con el tipo de isoterma L obtenida para la misma (Giles y col., 1960; Calvet, 1989).

Por último, y en relación con el valor de n calculado para la adsorción de penconazol sobre el suelo E4, éste resultó muy próximo a la unidad, lo que confirmó la isoterma tipo C obtenida e indicando así, que se produce una partición constante de las moléculas de penconazol entre el adsorbente y la disolución. La linealidad observada en esta isoterma 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 (González Pradas y col., 1992; Sánchez-Martín y col., 2000; Andrades y col., 2003 y 2004; Álvarez-Benedí y col., 2007).

El análisis de los valores de K_f obtenidos, muestran que la cantidad de penconazol retenido por el suelo E4 es unas 10 veces superior al obtenido para el suelo S1, mientras que para el flusilazol, K_f , resultó ser prácticamente del orden de 35 veces superior siguiendo el orden de variación:

Penconazol (S1) < Flusilazol (S1) < Penconazol (E4) < Flusilazol (E4)

Esta variación puede ser justificada por un lado, en base al mayor grado de hidrofobicidad del flusilazol ($K_{OW} = 7,41 \cdot 10^3$) frente al penconazol ($K_{OW} = 5,25 \cdot 10^3$), y por otro, al mayor contenido en materia orgánica que presentan las muestras de suelo E4. Por otra parte el orden de variación pone en evidencia que la fracción arcilla presente en los suelos estudiados juega un papel irrelevante en el proceso de adsorción de estos compuestos. Este hecho viene confirmado por lo señalado por otros autores en lo que se refiere al papel dominante de la fracción orgánica frente a la fracción arcilla, particularmente, en los horizontes de suelos con un alto contenido en materia orgánica (Hassett y col., 1983; Calvet, 1989; Worrall y col. 1996).

4.2.3.2. Ajuste al modelo de Henry.-

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

En la tabla 12 se presentan los valores obtenidos del ajuste de los datos experimentales de adsorción al modelo de isoterma lineal obteniéndose coeficientes de correlación superiores en todos los casos a 0,950.

SUELO	PENCONAZOL		FLUSILAZOL	
	K_d (L·kg ⁻¹)	r^2	K_d (L·kg ⁻¹)	r^2
E4	40,0	0,996	68,0	0,968
S1	7,00	0,959	10,0	0,973

Tabla 12. Parámetros de Henry.

Los valores de K_d variaron entre, 7 L·kg⁻¹ para la adsorción de penconazol sobre el suelo S1 y 68 L·kg⁻¹ para la adsorción de flusilazol en el suelo E4, siguiendo el mismo orden de variación señalado en el modelo de Freundlich.

Coefficiente K_{oc}

A fin de describir mejor la relación entre la adsorción y el contenido de materia orgánica de los suelos, se calcularon los coeficientes de distribución normalizados sustancia orgánica-carbono, K_{oc} ($L \cdot kg^{-1}$), mediante la siguiente expresión: $K_{oc} = kd/f_{oc}$; siendo f_{oc} la fracción de carbono orgánico del suelo.

Este parámetro nos proporciona información de la adsorción sobre el carbono orgánico. Este hecho indica que el proceso es una distribución orgánica-orgánica, en lugar de una quimisorción.

Si tenemos en cuenta que el valor de K_{oc} da información de la afinidad de una molécula por la materia orgánica de un suelo, en una primera aproximación se puede decir que, cuanto más grande sea el valor de K_{oc} , más importante es la afinidad entre el plaguicida y la materia orgánica del suelo.

En la Tabla 13 se muestran los valores obtenidos de K_{oc}

SUELO	PENCONAZOL	FLUSILAZOL
	K_{oc} ($L \cdot kg^{-1}$)	K_{oc} ($L \cdot kg^{-1}$)
E4	2381	4048
S1	619	885

Tabla 13. Valores de K_{oc} para los dos fungicidas en los suelos argelinos.

Como se puede observar, los valores obtenidos de este parámetro varían entre 619 $L \cdot Kg^{-1}$ para la adsorción de penconazol en el suelo S1 y 4048 $L \cdot Kg^{-1}$ para la adsorción de flusilazol en el suelo E4, siguiendo el orden establecido anteriormente con los modelos estudiados:

$$\text{Penconazol (S1)} < \text{Flusilazol (S1)} < \text{Penconazol (E4)} < \text{Flusilazol (E4)}$$

Las referencias consultadas coinciden en que los valores de K_{oc} presentan menor grado de variación cuando se compara la adsorción de un mismo plaguicida en suelos de diferentes características físico-químicas, permitiendo a su vez, la comparación de los resultados obtenidos por diferentes autores (Green y Karickhoff, 1990). Esta aproximación parece ser

válida para los compuestos hidrofóbicos no iónicos cuya solubilidad en agua no exceda de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, como es el caso de los plaguicidas objeto de nuestro estudio.

Teniendo en cuenta lo indicado con anterioridad, el análisis de los resultados obtenidos muestran que, en cierta medida, existe un efecto corrector al calcular los coeficientes de distribución referidos al contenido de materia orgánica. Así, podemos comprobar que las relaciones entre los valores de K_{OC} obtenidos para penconazol y flusilazol entre los suelos estudiados, muestran cómo son prácticamente del orden de unas cuatro veces superiores cuando la adsorción se produce sobre el suelo E4, lo que sigue poniendo de manifiesto, la ya justificada mayor afinidad del suelo E4 por ambos plaguicidas.

4.3. ESTUDIOS DE MOVILIDAD DE PLAGUICIDAS EN COLUMNAS DE SUELOS.

4.3.1. Método analítico de extracción.-

Una vez realizadas las diferentes pruebas de extracción, los datos obtenidos fueron representados en la forma, porcentaje de recuperación de plaguicida extraído frente al tipo de tratamiento, tal como se indica en la Figura 11. A la vista de los resultados obtenidos se decidió que el procedimiento más adecuado para llevar a cabo la extracción de plaguicidas de las muestras de suelo sería mediante el uso del baño termostático y agitación constante durante 24 horas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dados los altos porcentajes de recuperación obtenidos (entre el 98,1% y 103,9%). Así mismo, se pudo constatar que la cantidad recuperada de plaguicida era tan cercana al 100% en la primera extracción realizada, que se muestran los valores obtenidos con una única extracción.

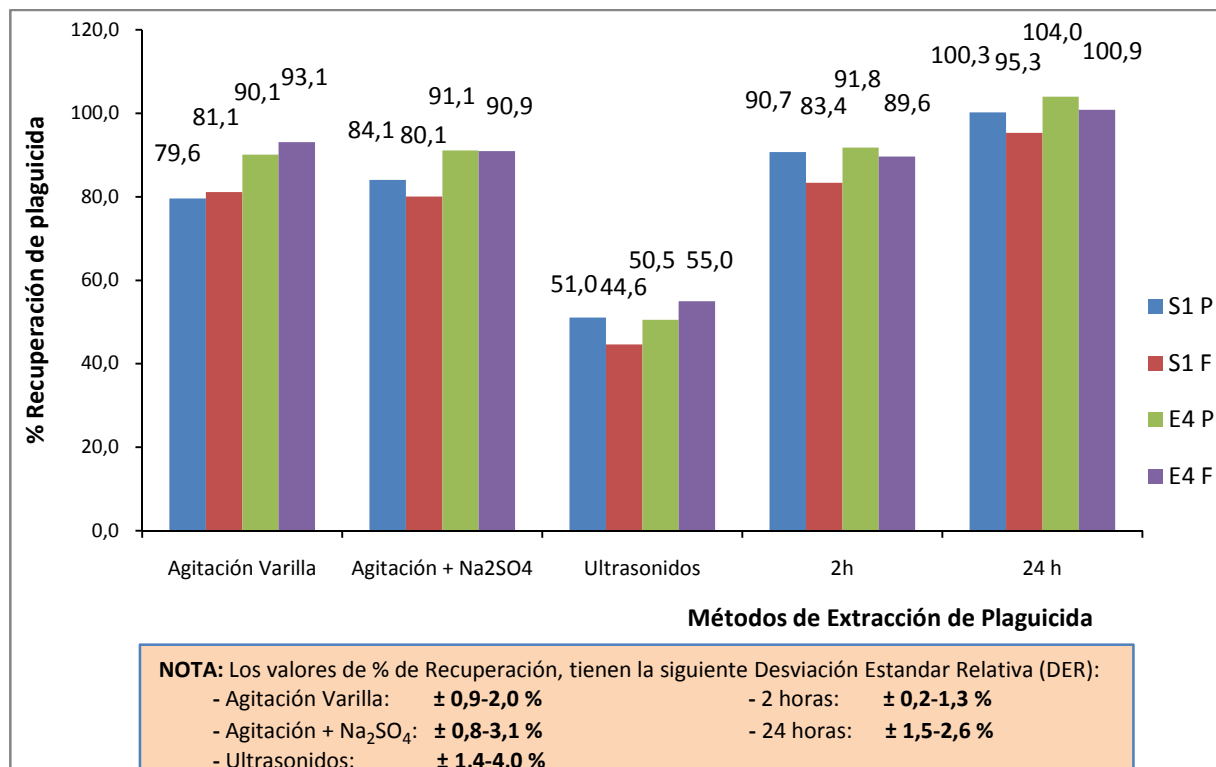


Figura 11. Porcentajes de Recuperación de plaguicidas en función del método de extracción.

4.3.2. Estudios de movilidad en columnas.-

Los experimentos de movilidad se desarrollaron de acuerdo a lo descrito en el apartado 3.5. En la tabla 14 se recogen algunos de los parámetros determinados en dichos experimentos.

Columnas	m ₁ (g)	m ₂ (g)	h (cm)	V _p (mL)	Q (mL·h ⁻¹)	v _{flujo} (cm·h ⁻¹)
S1 P	508,1	627,1	18,0	119,0	11,4	0,8
S1 F	507,4	630,0	18,4	122,6	10,9	0,7
E4 P	501,8	669,5	21,3	167,7	12,5	0,8
E4 F	501,5	656,1	21,2	154,6	12,5	0,8

Tabla 14. Parámetros de interés en los experimentos de movilidad.

La figura 12 representa la concentración de penconazol o flusilazol recuperada (expresada en unidades de masa) en cada una de las secciones de suelo analizadas.

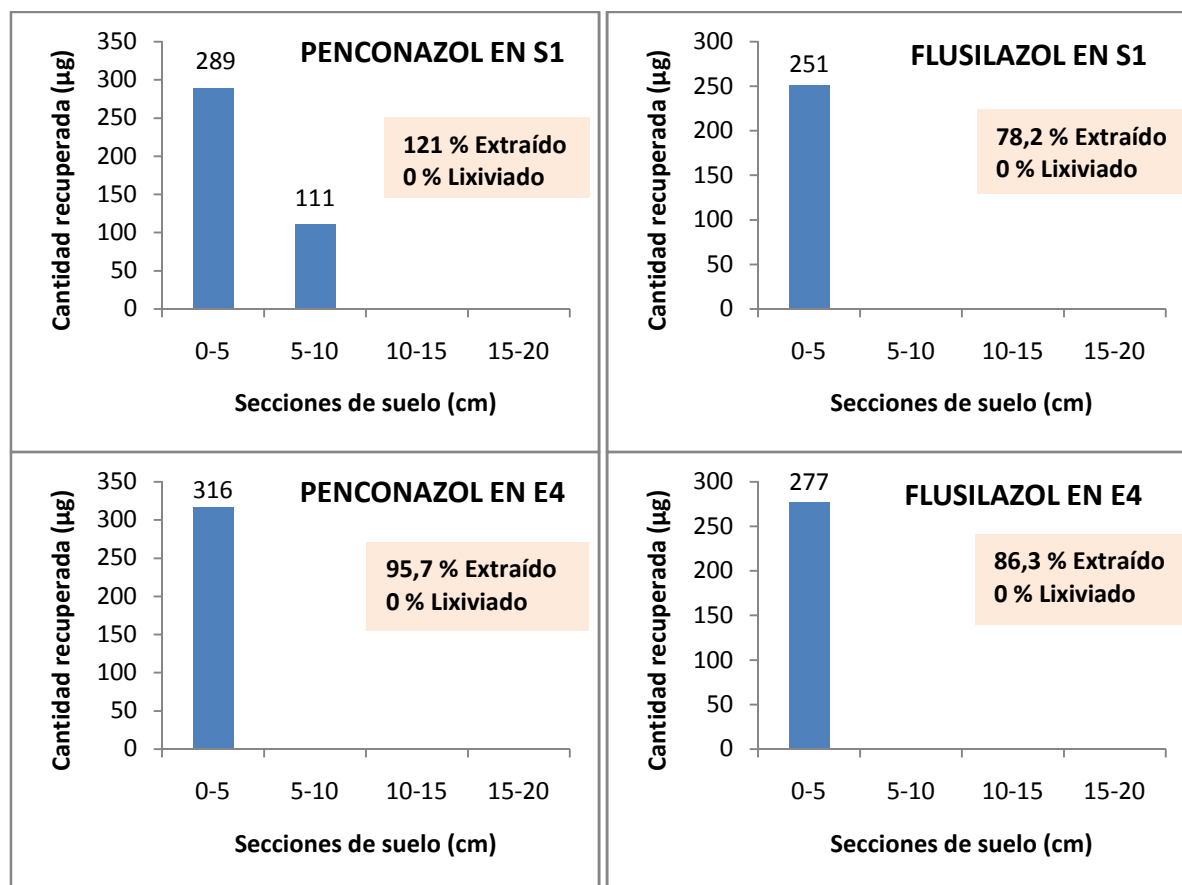


Figura 12. Resultados de movilidad de plaguicidas en los perfiles longitudinales de las columnas de suelos.

En primer lugar hay que indicar que los lixiviados recogidos al aplicar un volumen de disolución salina equivalente a cuatro pulsos, no presentaban presencia alguna de plaguicida, hecho que nos hace pensar en una adsorción irreversible de estos compuestos en ambos suelos, al menos en las condiciones experimentales ensayadas.

Si observamos los resultados obtenidos, éstos muestran que los dos plaguicidas estudiados presentan una baja movilidad en los suelos argelinos, acumulándose y quedando retenidos en los primeros 5 cm de profundidad. Tan solo el penconazol en el suelo S1 logra alcanzar el rango de profundidad de 5-10 cm. Este comportamiento podría explicarse si tenemos en cuenta que el suelo S1 con menor contenido en materia orgánica, es el que retiene a las moléculas de penconazol en menor medida, permitiendo así que el compuesto esté más libre para lixiviar y por tanto, para alcanzar profundidades mayores (Grathwohl y col., 1990; Chiou y col., 2002).

Por otro lado, el fungicida flusilazol, con una solubilidad inferior al penconazol, y siendo el retenido con mayor intensidad en ambos suelos, no lograría alcanzar más profundidad, quedando adsorbido en la primera sección de la columna, tal y como se aprecia en todos los casos. Este comportamiento corrobora los resultados obtenidos en los estudios de adsorción en baño.

Por último cabe señalar que la mayor movilidad mostrada por el penconazol en el suelo S1 comparada con la mostrada en el suelo E4, podría deberse a la mayor afinidad de las moléculas de este plaguicida por los centros activos de la superficie del suelo E4. Este hecho queda confirmado por el tipo de isoterma obtenida en las experiencias de adsorción de penconazol en los suelos S1 y E4, tipo S y tipo C, respectivamente, en las que la pendiente inicial, como ya se indicó con anterioridad, nos daba una medida de la afinidad relativa que presentaban estos compuestos por los adsorbentes.

5. EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL DE PENCONAZOL Y FLUSILAZOL

Los plaguicidas evolucionan en el suelo de forma compleja, de forma que los mecanismos que rigen su dinámica son muy diversos y variados. En un intento de resumirlos, se podría decir, que son tres los procesos que afectan al destino de estos compuestos en el ecosistema suelo:

- Procesos de adsorción, que retienen y acumulan las moléculas de plaguicida.
- Procesos de degradación, los cuales, mediante muy diversos mecanismos físicos, químicos y biológicos, los compuestos se transforman o descomponen originando otros de igual, menor o mayor toxicidad.
- Procesos de transporte, en los que el compuesto se desplaza de un medio a otro o dentro del mismo medio, sin experimentar cambio en su estructura, siendo por tanto, potencialmente contaminante.

El suelo, asume un papel importantísimo como agente regulador (figura 13) de todos estos procesos y de la dinámica y destino final de plaguicidas y otros compuestos.



Figura 13. Dinámica y destino de los plaguicidas en el suelo (García y Dorronsoro, 2012)

La determinación de esta dinámica constituye una ardua tarea experimental, que ha de ser completada con complejos modelos matemáticos de simulación, que a su vez requieren una ingente cantidad de datos del suelo, climáticos y del compuesto objeto de estudio. Algunos de estos modelos son LEACHM (Wagenet y Hutson, 1989) o PEARL (Tiktak y col., 2000), entre

otros. Pero su uso está limitado por la enorme cantidad de datos que necesitan, que en la mayoría de los casos es casi imposible obtener.

Pero no es la única vía para evaluar el comportamiento de los plaguicidas en el suelo, existe la posibilidad de utilizar índices de transporte ambiental, que aún siendo muy simples, pueden ser perfectamente útiles para realizar una evaluación aproximada. Estos índices determinan el riesgo de lixiviación del plaguicida a través del suelo, y en consecuencia el potencial de contaminación de aguas subterráneas.

El riesgo de lixiviación se puede calcular de diversas formas. Así, existen distintos índices como el *factor de retardo* o el *factor de atenuación*, desarrollados ambos por Rao y col. (1985), o el *potencial de lixiviación*, desarrollado por Laskowski y col. (1982). Otro índice, ampliamente usado, está basado en la capacidad de retención de la materia orgánica del suelo, que según Green y Karickhoff (1990) es el factor más determinante en la retención de sustancias no polares. De forma que se utiliza esa afinidad por la materia orgánica expresada como K_{OC} para predecir el riesgo de lixiviación de una molécula (Kearney y col., 1997), siendo un riesgo alto para valores inferiores a 500 y riesgo bajo para valores superiores.

Tanto penconazol como flusilazol poseen valores de K_{OC} muy superiores a 500, y concretamente en el suelo E4, ascienden a valores mucho más altos, lo que nos sugiere que en este suelo, el riesgo de lixiviación de ambos plaguicidas es bastante más reducido que en el suelo S1.

Gustafson (1989), basándose en el valor de K_{OC} y en el tiempo de vida media (DT_{50}) de un compuesto, calcula el índice de GUS (Ubicuidad en Agua Subterránea), que obedece a la siguiente fórmula:

$$\mathbf{GUS = \log(DT_{50}) \cdot [4 - \log(K_{OC})]} \quad \mathbf{[ec. 6]}$$

La tabla 15, muestra la clasificación de los plaguicidas de acuerdo al riesgo que tienen de lixivarse en función del valor del índice de GUS.

GUS Value	Pesticide Movement Rating
less than 0.1	Extremely low
0.1 – 1.0	Very low
1.0 – 2.0	Low
2.0 – 3.0	Moderate
3.0 – 4.0	High
more than 4.0	Very high

Tabla 15. Clasificación del riesgo de lixiviación de plaguicidas en función del valor del índice de GUS (Kerle y col., 2007)

De acuerdo con la ecuación anterior, los valores obtenidos para el índice de GUS de penconazol y flusilazol en los suelos argelinos aparecen en la tabla 16.

Suelo	Índice de GUS	
	Penconazol	Flusilazol
S1	2,5	2,6
E4	1,3	1,0

Tabla 16. Valores del índice de GUS para penconazol y flusilazol en los suelos argelinos.

Los resultados nos indican que ninguno de los dos fungicidas tiene un riesgo alto de lixiviación, observándose las mayores diferencias cuando se comparan los datos entre ambos suelos, lo cual está de acuerdo con lo anteriormente discutido sobre la diferente capacidad de adsorción de los mismos. Así, se podría inferir que penconazol y flusilazol, presentan un riesgo bajo de lixiviación en el suelo E4, mientras que ambos poseen un riesgo moderado en el suelo S1.

6. PROPUESTAS DE CONTINUACIÓN DE TRABAJO

Son muchos los procesos implicados en la dinámica de los plaguicidas en el suelo que pueden suponer una pérdida de eficacia así como un efecto negativo sobre el ecosistema al producirse la presencia de estos contaminantes no sólo en el suelo, sino también en aguas superficiales y subterráneas, llegando a alcanzar incluso zonas lejanas al sitio de aplicación. Por tanto, se hace necesario un conocimiento profundo de todos estos procesos para conseguir aunar una alta eficacia del producto junto con un mínimo impacto ambiental. Dado que, de los distintos componentes del suelo, los minerales de la arcilla así como la materia orgánica aportan gran parte de la superficie involucrada en los procesos de adsorción, determinando por tanto sus propiedades físico-químicas, así como sus propiedades adsorbentes y atendiendo, por otro lado a la demanda social existente para la mejora de técnicas de remediación y prevención, el presente estudio se podría completar realizando los siguientes análisis:

- Caracterización del tipo de arcillas contenidas en los suelos argelinos.
- Caracterización de la fracción orgánica de los suelos.
- Estudio del proceso de adsorción de plaguicidas con diferente grado de polaridad en régimen estático y dinámico en los suelos empleados en este trabajo así como en otros suelos de zonas vulnerables a la contaminación de la región de Orán.
- Estudio del proceso de adsorción en régimen estático en suelos enmendados con diferentes porcentajes de arcillas.
- Estudio del proceso de desorción de los plaguicidas.
- Estudio en régimen dinámico de la adsorción de los plaguicidas sobre los suelos.
- Estudio dinámico de plaguicidas en columnas de suelo inalterado.
- Estudio del proceso de adsorción de los plaguicidas en diferentes condiciones de temperatura y fuerza iónica.
- Estudios de validación de métodos de extracción de plaguicidas.

PARTE III. CONCLUSIONES

1. CONCLUSIONES

Los estudios de adsorción de penconazol y flusilazol en los suelos argelinos, permiten establecer tres bloques de conclusiones relacionadas con el estudio de: caracterización físico-química de los adsorbentes, experiencias de adsorción en régimen estático, y finalmente, las experiencias de movilidad en columnas.

Caracterización físico-química de los adsorbentes:

1.- Los suelos poseen textura franco-arenosa, son básicos y con alto contenido en carbonatos. La diferencia más importante entre ellos es la MO, cuyo contenido es más elevado en el suelo E4. Esta diferencia justifica el mayor valor de superficie específica encontrado en este suelo.

2.- El suelo S1 presentó un valor relativamente bajo de capacidad de cambio catiónico (16,25 meq/100 g) y de acidez de cambio, lo que permitió concluir que su complejo de cambio presenta un alto porcentaje de saturación en bases (96,13 %). La capacidad de cambio catiónico del suelo E4 fue indetectable, razón por lo que no fue posible determinar su acidez de cambio.

3.- Finalmente, indicar que el suelo E4 presenta un elevado contenido en sales, mientras que para el S1 es relativamente bajo. Esta elevada salinidad podría justificar, entre otros parámetros, la elevada relación C/N del suelo E4, lo que indicaría que la materia orgánica de este suelo presenta un bajo grado de mineralización. El suelo S1, sin embargo, con una relación C/N relativamente baja, contendría un exceso de nitrógeno mineral.

Estudios de adsorción en régimen estático:

1.- Las experiencias relacionadas con el estudio de la cinética de adsorción llevaron a concluir cómo, el predominio de coloides orgánicos en el suelo E4, así como la mayor hidrofobicidad de las moléculas de flusilazol, justificó los mayores tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio de adsorción para este plaguicida.

2.- Las isotermas obtenidas tipo S, para flusilazol y penconazol en el suelo S1, señalan la menor afinidad de estos plaguicidas por el suelo con menor contenido en materia orgánica.

Por otro lado, las isothermas de adsorción del suelo E4, más rico en materia orgánica, corresponden al tipo C para la adsorción de penconazol, poniendo de manifiesto que la adsorción aumenta conforme aumenta la disponibilidad del plaguicida en disolución, y tipo L para la adsorción de flusilazol, dada su mayor afinidad por los centros activos del suelo, relacionada con su gran hidrofobicidad.

3.- Atendiendo a la mayor pendiente del tramo inicial de las isothermas encontradas para el suelo E4, se puso de manifiesto la mayor afinidad de las moléculas de plaguicidas por los centros activos de este suelo en relación al S1.

4.- El ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos de adsorción estudiados (Freundlich y Henry) confirmó que el suelo E4 mostraba una capacidad de adsorción muy superior en relación al suelo S1, especialmente para la adsorción del fungicida flusilazol. Este hecho queda justificado por su mayor contenido en materia orgánica. Así mismo, los resultados mostraron el papel predominante de la fracción orgánica del suelo frente a la fracción arcilla en el proceso de adsorción de estos compuestos no polares.

Estudios de movilidad en columnas:

1.- En las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo estos estudios, se puede afirmar que los dos plaguicidas presentan un proceso de adsorción irreversible, pues no fueron detectados en los lixiviados recolectados.

2.- Penconazol y flusilazol presentan una baja movilidad en los suelos argelinos, si bien se detectó una pequeña cantidad de penconazol en el suelo S1 en un rango de profundidad ligeramente mayor, comprendida entre 5-10 cm. Este hecho puede explicarse si tenemos en cuenta la menor retención de este plaguicida en este suelo, dado su menor contenido en materia orgánica, facilitándose de esta manera su lixiviación. Por otro lado, el flusilazol, fungicida marcadamente apolar, y por tanto, con baja solubilidad en agua, queda retenido con mayor intensidad en ambos suelos, no logrando alcanzar una profundidad mayor a 5 cm.

3.- Los valores calculados para la constante de adsorción K_{oc} , muy por encima de 500, y los obtenidos para el índice de GUS, confirman que el riesgo de lixiviación de ambos fungicidas

es moderado en el suelo más pobre en materia orgánica (S1) y bajo en el caso del suelo E4 dado su mayor contenido en materia orgánica.

2. COMPETENCIAS ADQUIRIDAS

La realización del "*Máster en Residuos de Plaguicidas y Contaminantes. Control Alimentario y Ambiental*", ha supuesto la dedicación de un curso académico universitario a tiempo completo. Y encuadrado dentro de la estructura del máster, el Trabajo Fin de Máster (TFM) es un trabajo individual tutorizado, en el que el alumno desarrolla e integra muchos de los conocimientos adquiridos a lo largo del mismo en las diferentes materias cursadas.

El TFM ha supuesto la realización de un trabajo de investigación en el área de química inorgánica, con una duración de siete meses, simultaneado con el desarrollo de las materias del máster y completado con una fase final de dedicación plena.

Durante esta etapa de trabajo personal, se han desarrollado las competencias fundamentales que corresponden a este nivel de estudios de Tercer Ciclo recogidas en los llamados "Descriptor de Dublín" dentro del "Marco Europeo de Cualificaciones en el Área de la Educación Superior", así como también las competencias específicas del presente máster:

- Demostración en el trabajo diario de una comprensión sistemática del ámbito de estudio, dominando las habilidades y métodos de investigación relacionados, y siendo capaz de diseñar los planes de trabajo, y las estrategias para la resolución de problemas, así como abordar dicho trabajo de investigación con el suficiente rigor y seriedad que requieren. Todo ello en un ambiente de trabajo supervisado y avalado por dos directoras, que han permitido que se desarrolle el trabajo de forma planificada y en un ambiente de debate interno muy enriquecedor.
- Potenciación de la habilidad de realizar un análisis crítico durante la labor investigadora, y evaluar y sintetizar tanto ideas como problemas. Hecho que se ha puesto de manifiesto en el trabajo diario realizado en el laboratorio, donde se ha dispuesto de la libertad y autonomía necesaria para desarrollar dicho trabajo, siempre bajo la supervisión científica de las directoras.
- Desarrollo de la capacidad de comunicación tanto en el ámbito académico, como posteriormente en el ámbito profesional, de forma transversal, para que el

conocimiento científico-técnico se extienda y fomente a todos los ámbitos de la sociedad.

- Redacción de un documento apropiado que describa y exprese el trabajo realizado, como es la presente memoria.
- Elaboración y preparación de una exposición oral para su defensa pública de los resultados obtenidos, ante un tribunal competente.

PARTE IV. BIBLIOGRAFÍA

1. **Agriculture & Environment Research Unit.** *Pesticide Properties DataBase (PPDB)* [Internet] University of Hertfordshire, United Kingdom [actualizada junio de 2012, acceso junio de 2012]:
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm>
2. **Álvarez-Benedí, J.; Bolado, S.; Muñoz-Carpena, R.; Alonso-Rodríguez, E.; Marinero, P. y García-Sinovas, D.** *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).
3. **Anasac Colombia.** *Casa comercial de flusilazol.* Disponible en web [Actualizada con fecha de 23/07/2012; consultada con fecha de mayo de 2012]:
http://anasac.com.co/ficha%20tecnica_flushi.pdf
4. **Andrades, M.S.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Bernal, M.A.; Sánchez Martín, M.J. y Sánchez Camazano, M.** *Influencia de la modificación de suelos con un surfactante catiónico en el incremento de adsorción de plaguicidas por suelos.* Estudios De La Zona No Saturada Del Suelo Vol. vi.343-348. 2003, España (2003).
5. **Andrades, M.S.; Rodríguez-Cruz, M.S.; Sánchez-Martín, M.J.; Sánchez-Camazano, M.** *Effect of the addition of wine distillery wastes to vineyard soils on the adsorption and mobility of fungicides.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 3022-3029 (2004).
6. **Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.** *Adsorption of gases in multimolecular layers.* J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
7. **Calvet, R.** *Adsorption of organic chemicals in soils.* Environ. Health Perspec., 38; 145 – 177 (1989).
8. **Carmo, A.M., Hundal, L.S., Thompson, M.L.** *Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients.* Environ. Sci. Technol. 34, 4363-4369 (2000).
9. **Cascarini, I.E., Fertitta, E.A. and Bottani, E.J.** *Superficie específica BET de suelos y coareas de nitrógeno, argón y dióxido de carbono.* Ciencia del suelo, 14, 113-115 (1995).
10. **Chiou, C.T. (2002).** *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems.* John Wiley & Sons: New York.

11. **Copping L.G. and Hewitt, H.G.** *Chemistry and mode of action of crop protection agents*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp 32-87 (1998).
12. **FAOSTAT.** *Series cronológicas y de datos con relación a la alimentación y la agricultura: Anuario Estadístico de la FAO 2012*. [actualizado mayo de 2012, acceso mayo de 2012].
<http://www.fao.org/economic/ess/ess-publications/ess-yearbook/yearbook2012/es/>
13. **García, I. y Dorronsoro, Carlos.** *Contaminación por fitosanitarios. Plaguicidas*. Disponible en web [actualizado: 10/01/2012; acceso junio 2012]:
<http://edafologia.ugr.es/conta/tema00/progr.htm>
14. **Gelati, P.R.; Lozano, L.A.; Sarli, G.O.; Filgueira, R.R. y Soracco, C.G.** *Influencia de la materia orgánica en la superficie específica de un Argidol típico*. Rev. FCA UNuyo. Tomo XLI. Nº 2. Año 2009. 117-126.
15. **Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D. (1960).** *Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*.
16. **Gómez, I. (2002).** *El nuevo marketing*. Documento en línea [Consultado junio 2012]. Disponible: <http://www.gestiopolis.com/canales5/mkt/igomeze/33.htm>
17. **González Pradas, E., Villafranca Sánchez, M., Pérez Cano, V., Socías Viciana, M. y Valverde García, A.** *Soil adsorption of diuron: influence of NH₄Cl and organic matter additions*. Sci. Total Environ., 123/124, 551-556, (1992).
18. **Green, R.E. y Karickhoff, S.W. (1990).** *Sorption estimates for modeling*. The soil environment, SSSA Book Series, nº 2, Soil Science Society of America, Madison, pp 79-101.
19. **Grathwohl, P., (1990).** *Influence of organic matter from soil and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations*. Environ. Sci. Technol. 24, 1687-1693.
20. **Gustafson, D.J.** *groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability*. Environ. Sci. Technol. 8, 339-357 (1989).

21. **Jaramillo J., Daniel F. (2002).** *Introducción a la ciencia del suelo.* Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Medellín.
22. **Hasset, J.J.; Banwart, W.L.; Griffin, R.A.** *Correlation of compound properties with sorption characteristics of non polar compounds by soils and sediments: concepts and limitations.* In: Environment and soil wastes., Francis C. W., et Auerbach S. I., Eds., Butterworth, Boston. pp. 161-178 (1983).
23. **Kearney, P.C.; Shelton, D.R.; Koskinen, W.C.** *Soil chemistry of pesticides.* p 419-541. En M. Howe-Grant (ed) Encyclopedia of Chemical Technology. 4ª ed., vol. 22. John Wiley & Sons, New York (1997).
24. **Kerle, E.A.; Jenkins, J.J. and Vogue, P.A.** *Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection.* Disponible en web [actualizado con fecha de 2007; acceso junio 2012]: <http://extension.oregonstate.edu/catalog/pdf/em/em8561-e.pdf>
25. **Laskowski, D.A.; Goring, C.A.I.; McCall, P.J. and Swann, R.I.** *Terrestrial environment.* In R.A. Conway (Editor), *Environmental Risk Analysis for Chemicals.* Van Nostrand Reinhold Co., New York. pp: 198-240 (1982).
26. **Maas S, Scheifler R, Benslama M, Crini, N.; Lucot, E.; Brahmia, Z.; Benyacoub, S. and Giraduoux, P.** "Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria". *Environ Pollut.*; 158(6), 2294-2301, (2010).
27. **Marañés Corbacho, A.; Sánchez Garrido, J.A.; de Haro Lozano, S.; Sánchez Gómez, S.T.; del Moral Torres, F. (1998).** *Análisis de suelos. Metodología e interpretación.* Servicio de publicaciones Universidad de Almería.
28. **Navarro García, Ginés (2000).** *Química agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal.* Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.
29. **Perfect, E.; Sukop, M. y Hasler, G.** *Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters.* *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 696-701 (2002).
30. **Pesticide Properties Database (PPDB).** Disponible en Web [actualizada junio de 2012, acceso junio de 2012]: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm>
31. **Porta, J.; López-Acevedo, M. y Roquero, C (1994).** *Edafología para la agricultura y el medio ambiente.* Ed. Mundi-Prensa. Madrid.

32. **Porta, J.; López-Acevedo, M. y Poch, R.M. (2008).** *Introducción a la edafología. Uso protección del suelo.* Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.
33. **Primo Yúfera, E. y Carrasco Dorrien, J.M. (1981).** *Química agrícola I. Suelos y fertilizantes.* Ed. Alhambra. Madrid.
34. **Rao, P.S.C.; Hornsby A.G.; Jessup, R.E. .** *Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater.* Soil Crop Science Society. Florida Proceedings. 44, pp: 1-8 (1985).
35. **Roy, C., Gaillardon, P. and Montfort, F.** *The effect of soil moisture content on the sorption of five sterol biosynthesis inhibiting fungicides as a function of their physicochemical properties.* Pest Management Science 56:795-803 (2000)
36. **Sánchez-Martín, M.J.; Andrades, M.S.; Sánchez-Camazano, M.** *Soil properties influencing the adsorption and mobility of penconazole in vineyard soils.* Soil Science, 165, 951-960 (2000).
37. **Singh, N.** *Mobility of four triazole fungicides in two Indian soils.* Pest Management Science 61: 191-196 (2005).
38. **Slimani, S; Boulakoud, M.S. and Abdenour, C.** *Pesticide exposure and reproductive biomarkers among male farmers from north-east Algeria.* Annals of Biological Research, 2(2):290-297 (2011).
39. **Syngenta.** *Casa comercial de penconazol.* Disponible en web [Actualizada con fecha de 28/06/2011; consultado con fecha de mayo de 2012]:
<http://www.syngenta.com/country/cl/cl/soluciones/proteccioncultivos/Documents/Etiquetas/Topas200EW.pdf>
40. **Tiktak, A.; van den Berg, F.; Boesten, J.J.T.I.; van Kraalingen, D.; Liestra, M and van der Linden.** *Manual of FOCUS PEARL versión 1.1.1.* RIVM report 711401008, Alterra report 28. RIVM, Bilthoven, The Netherlands (2000).
41. **Urbano Terrón, Pedro (1999).** *Tratado de fitotecnia general.* Ed. Mundi-Prensa. Madrid.
42. **Wagenet, R.J., and Hutson, J.L.** *Leaching estimation and chemistry model: a process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone.* Continuum Water Resources Institute, Cornell University, Ithaca (1989).

- 43. Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E., Johnson, A.C.,** *Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays.* Eur. J. Soil Sci., Vol. 47, pp. 265-272 (1996).