

Memoria presentada por Dña. Yenni Paola Quiroga Horta para la defensa del Trabajo Fin de Máster, perteneciente al Máster en Residuos de Plaguicidas y Contaminantes. Control Alimentario y Ambiental.

Almería, 20 de septiembre de 2011

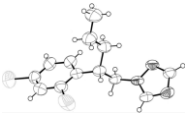
Directoras del trabajo fin de Máster

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

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

El alumno:

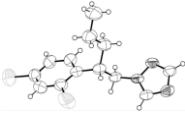
Fdo.: Yenni Paola Quiroga Horta



AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de la Acción Integrada ref. D/030166/10 concedida por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID).

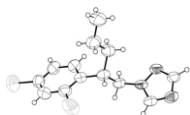




AGRADECIMIENTOS

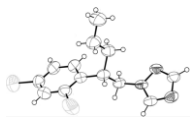
A mis tutoras por brindarme su asesoría científica e investigativa, por su apoyo, dedicación y por su desinteresada colaboración al poner a mi disposición todo su conocimiento.

A mi familia por su apoyo, por creer en mí y en mi profesión, y por acompañarme en los buenos momentos y más aún en aquellos que se tornan difíciles, y, sobre todo por darme la fuerza para seguir adelante.

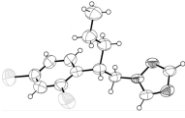


ÍNDICE

PARTE I. PRESENTACIÓN	6
PARTE II. MEMORIA CIENTÍFICA	11
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Plaguicidas y medio ambiente.....	12
1.2. Los plaguicidas en el suelo.....	14
1.3. Técnicas de remediación de suelos.....	15
1.4. Objetivo del trabajo.....	16
2. MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1. Adsorbentes utilizados.....	19
2.1.1. Suelos.....	19
2.1.2. Suelos enmendados.....	19
2.2. Adsorbato utilizado.....	20
2.3. Caracterización físico-química de los adsorbente.....	21
2.3.1. Análisis granulométrico.....	21
2.3.2. Determinación del contenido de humedad.....	22
2.3.3. Conductividad.....	22
2.3.4. pH y contenido en carbonatos.....	23
2.3.5. Análisis elemental.....	23
2.3.6. Capacidad de cambio catiónico y acidez de cambio.....	23
2.3.7. Contenido en carbono y materia orgánica tota.....	24
2.3.8. Superficie específica.....	25
2.4. Adsorción en disolución.....	25
2.4.1. Determinación del tiempo de equilibrio.....	25
2.4.2. Isotermas de adsorción.....	25
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	27
3.1. Caracterización físico-química.....	27
3.1.1. Análisis granulométrico.....	27
3.1.2. Determinación del contenido de humedad.....	28
3.1.3. Conductividad.....	28
3.1.4. pH y contenido en carbonatos.....	28

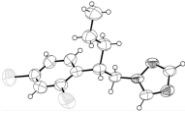


3.1.5. Análisis elemental.....	29
3.1.6. Capacidad de cambio catiónico y acidez de cambio.....	30
3.1.7. Contenido en carbono y materia orgánica total.....	31
3.1.8. Superficie específica.....	31
3.2. Adsorción-desorción.....	32
3.2.1. Isotermas de adsorción.....	33
3.3. Método analítico.....	34
3.4. Estudio del proceso de adsorción de penconazol.....	37
3.4.1. Determinación del tiempo de equilibrio.....	37
3.4.2. Isotermas de adsorción.....	38
3.4.3. Ajuste de los datos experimentales de adsorción a diferentes modelos aplicables a los procesos de adsorción en disolución.....	41
3.4.3.1. Ajuste al modelo de Freundlich.....	41
3.4.3.2. Ajuste al modelo de Isoterma lineal.....	43
4. EVALUACIÓN DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DE PENCONAZOL EN LOS SUELOS ARGELINOS.....	45
PARTE III. CONCLUSIONES.....	47
5. CONCLUSIONES.....	48
5.1. Caracterización físico-química de los adsorbentes.....	48
5.2. Estudio del proceso de adsorción de penconazol.....	48
5.3. Competencias adquiridas y grado de adquisición.....	49
6. PROPUESTA DE CONTINUACIÓN.....	51
7. BIBLIOGRAFÍA.....	52



*"Efecto de la utilización de arcilla como enmienda
frente a la contaminación potencial por penconazol en suelos argelinos"*

PARTE I. PRESENTACIÓN



Las asignaturas cursadas en el “**Máster en residuos de plaguicidas y contaminantes. Control alimentario y ambiental**”, se encuentran distribuidas en cinco módulos, que se estructuran de la siguiente forma:

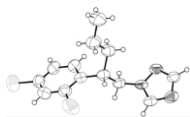
MÓDULO I: PLAGUICIDAS

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

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

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

Formulaciones de plaguicidas. Liberación controlada: Se han estudiado los fundamentos sobre los procesos de liberación controlada de fitosanitarios para mejorar su eficacia minimizando a su vez el impacto ambiental y en la salud humana. Además, se ha adquirido conocimiento de los distintos tipos de formulaciones de plaguicidas existentes, así



como la aplicación de éstos en la prevención de la contaminación por plaguicidas y sus aplicaciones agronómicas.

MÓDULO II: CONTAMINANTES

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.

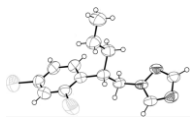
Contaminantes, significación alimentaria y ambiental: En esta asignatura se han adquirido los conocimientos en toxicología básica, alimentaria y ambiental. Igualmente se han adquirido conocimientos y habilidades necesarios para la evaluación de la contaminación de distintas muestras biológicas.

Contaminación y remediación de suelos: En esta asignatura se han estudiado las diferentes características y propiedades de los suelos que influyen en la potencial contaminación de los mismos. Igualmente, se analizaron las propiedades de los plaguicidas que son de mayor relevancia en la valoración del impacto medioambiental. También se abordó el estudio de los diferentes métodos y técnicas para la prevención y remediación de suelos contaminados.

MÓDULO III: GESTIÓN DE LABORATORIOS

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

Gestión de la calidad en laboratorios: Se estudiaron las normas y documentos que establecen los requisitos para implementar sistemas de gestión de la calidad en los



laboratorios de ensayo y la identificación de las distintas aproximaciones para implementar sistemas de gestión de la calidad en los laboratorios que deseen estar acreditados, la diferenciación entre las entidades de certificación y acreditación de laboratorios y conocer los ámbitos de aplicación y características de estos procesos.

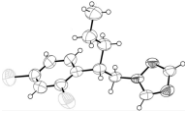
Tratamiento de datos analíticos. Control de calidad: Se ha desarrollado la capacidad para el cálculo de parámetros característicos de un método y la discusión de los mismos en relación con el criterio de ajuste a objetivos.

MODULO IV: EXPERIMENTACIÓN EN TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

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

Experimentación en técnicas cromatográficas: Se estudiaron los principios básicos de la cromatografía de gases (GC) en el control de residuos de plaguicidas y otros contaminantes, así como los parámetros de optimización de los mismos. Además de las distintas metodologías específicas en el campo del análisis multiresiduos de plaguicidas, se estudiaron técnicas de análisis avanzadas de los mismos. Se han adquirido habilidades para modificar los parámetros necesarios para optimizar un método que permita identificar diferentes plaguicidas.

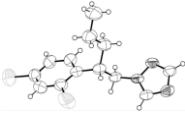
Exposición a plaguicidas: En esta asignatura se abordaron los principios de la evaluación de riesgos para la salud humana derivados del uso de plaguicidas, la diferenciación entre las etapas de evaluación de riesgos, identificación y caracterización de peligros, y la planificación de los estudios de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



MODULO V: Trabajo fin de máster

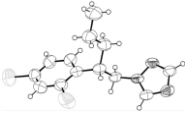
En la parte II del presente informe se refleja la memoria científica que se encuentra integrada en los objetivos de la Línea de investigación "*Estudio de la interacción suelo-especie contaminante. Impacto ambiental*".

Hay que destacar que la investigación llevada a cabo se enmarca dentro de uno de los objetivos planteados en la Acción Integrada concedida por la AECID (Ref.: D/030166/10) al grupo de investigación RNM335, grupo en el que he desarrollado mi labor investigadora. Entre dichos objetivos se encuentran por un lado, llevar a cabo la caracterización físico-química de los suelos de la zona oeste de la región de Orán y por otro lado, estudiar el impacto medioambiental de los plaguicidas más utilizados y que presentan una mayor persistencia.



*"Efecto de la utilización de arcilla como enmienda
frente a la contaminación potencial por penconazol en suelos argelinos"*

PARTE II. MEMORIA CIENTÍFICA



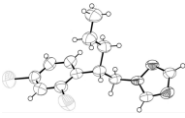
1. INTRODUCCIÓN

1.1. Plaguicidas y medio ambiente

El uso de sustancias tóxicas, inorgánicas y orgánicas, en los suelos agrícolas, tales como plaguicidas, fertilizantes, enmendantes, residuos urbanos, 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. Actualmente, como consecuencia de la fabricación y elaboración de una gran cantidad de productos y la obtención de materias primas, se arrojan a los cauces públicos multitud de sustancias contaminantes que quedan disueltas en el agua o retenidas por las partículas en suspensión y sedimentos. Los ecosistemas terrestres y acuáticos se contaminan además, por la liberación de xenobióticos del suelo por las aguas de lluvia y riego que los movilizan y transportan a otros suelos, ríos, lagos y aguas subterráneas. (Cruz-Guzmán Alcalá, 2007).

Los primeros plaguicidas sintéticos estuvieron disponibles durante la década de 1940, generando grandes beneficios en el incremento de la producción de alimentos. La preocupación sobre el impacto adverso de los plaguicidas sobre el medio ambiente y la salud humana comenzaron a ser expresados en la década de 1960 (Carson, 1962). Desde entonces, el debate sobre los riesgos y los beneficios de los plaguicidas no ha cesado y se han realizado una gran cantidad de investigaciones sobre su impacto en el medio ambiente.

Cada año aproximadamente 2,5 millones de toneladas de plaguicidas se aplican a los cultivos agrícolas en todo el mundo con el fin de garantizar altos niveles de producción y una alta calidad de las cosechas, por esta razón el consumo de plaguicidas en las últimas décadas ha experimentado un crecimiento exponencial, prueba de ello es que el comercio mundial de plaguicidas ha ido en aumento desde los años setenta (FAOSTAT, 2011) (Figura 1). La cantidad de plaguicidas que entran en contacto directo o son consumidos por las plagas objetivo, es un porcentaje extremadamente pequeño (menos del 0,3%) de la cantidad aplicada, por lo que el 99,7% restante se ha de encontrar ineludiblemente en algún compartimento en el medio ambiente (Pimentel, 1995). Dado que el uso de plaguicidas en la agricultura conduce inevitablemente a la exposición de los organismos no objetivo,



incluyendo los seres humanos, se producen efectos secundarios no deseados en una gran mayoría de especies, comunidades o en general distintos tipos de ecosistemas.

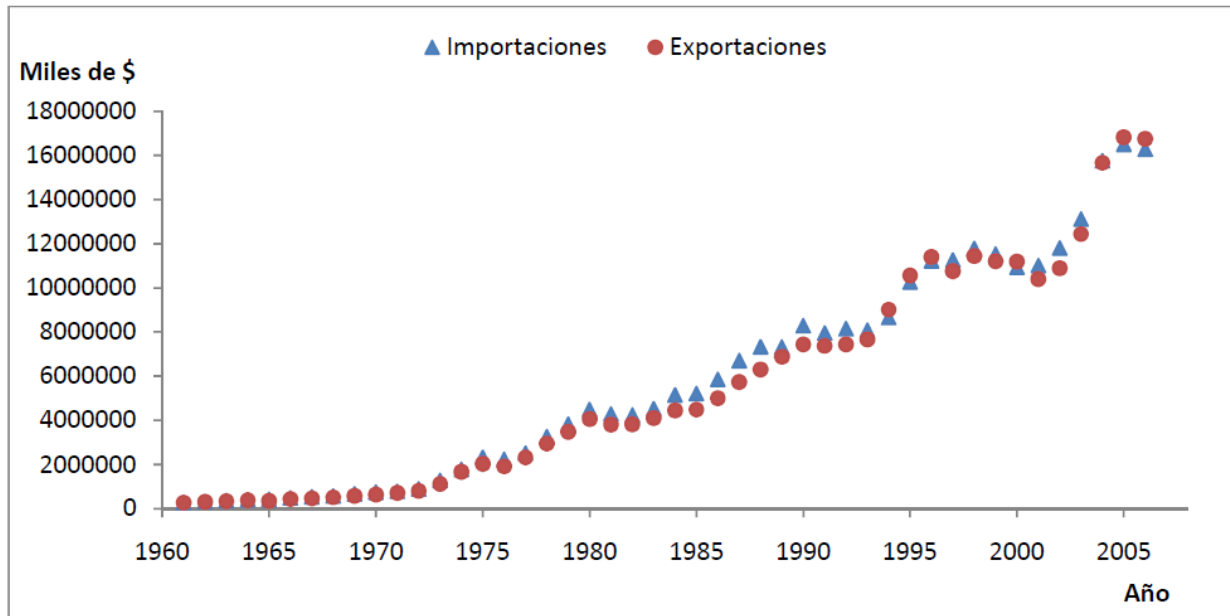
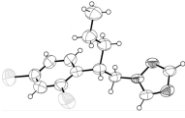


Figura 1. Comercio mundial de plaguicidas

Hoy día, diferentes organismos reguladores están teniendo en cuenta los efectos medioambientales adversos que tiene la aplicación de plaguicidas, dando lugar a mayores restricciones en el uso de los mismos o incluso su prohibición. No obstante, aunque algunos de los usos de los plaguicidas más perjudiciales para el medio ambiente han sido eliminados, las opciones en la utilización de plaguicidas actualmente disponibles para los agricultores, obviamente, difieren con respecto a los riesgos que suponen para el medio ambiente.

Desde finales de 1970 ha habido un considerable interés en los sistemas agrícolas de cultivo "integrado", que tratan de reducir los insumos como los fertilizantes, los combustibles fósiles y de agroquímicos (Holland y col, 1994). En los sistemas convencionales de labranza, la eficacia prevista contra la plaga, el riesgo de fitotoxicidad al cultivo, y el coste de la aplicación, son los principales criterios que los agricultores tienen en consideración a la hora de usar un determinado plaguicida. En la agricultura integrada, el



impacto ambiental de los plaguicidas debe ser un cuarto criterio importante a tener en cuenta.

1.2. Los plaguicidas en el suelo

La llegada de los plaguicidas al suelo tiene diversos orígenes. El primero y principal es la aplicación directa al suelo y su deposición cuando se aplican en las partes aéreas de las plantas. En menor proporción, los plaguicidas pueden también llegar al suelo a través de restos vegetales que quedan en él al recolectar el cultivo o de restos suspendidos en la atmósfera y que son transportados por el viento o la lluvia.

Una vez en el suelo, el plaguicida se ve sometido a una serie de procesos que son los que determinan su dinámica y que puedan agruparse en procesos de transferencia y transporte y procesos de transformación o degradación (Figura 2). Los procesos de transferencia son aquellos por los que el plaguicida se mueve de una fase a otra del suelo o dentro de una misma fase, sin experimentar transformación química y, por tanto, conservando la "carga contaminante". Los procesos de transformación son aquellos por los que los plaguicidas se transforman o degradan en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor toxicidad.

Tal y como refleja la Figura 2, la mayor parte de estos procesos actúan de forma simultánea, influyéndose mutuamente, considerándose a menudo el proceso de adsorción como el más fundamental de todos ellos, puesto que al determinar la cantidad de plaguicida disponible en disolución, influye en todos los demás (Cornejo y Jamet, 2000; Zhang y col. 2000). Así por ejemplo, la volatilización, lixiviación y biodisponibilidad generalmente disminuyen con la adsorción (Ferreira y col., 2002), mientras que la degradación química o el transporte por partículas en suspensión pueden verse favorecidos (McCarthy y Zachara, 1989).

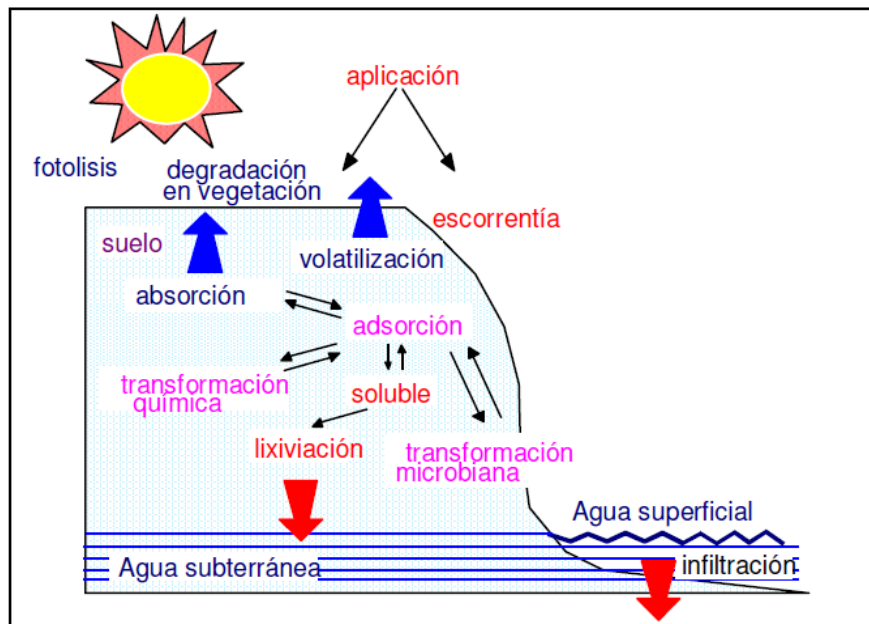
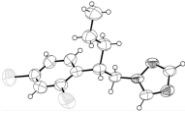
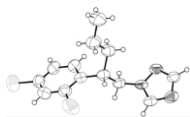


Figura 2. Clasificación de los procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Muchos de los procesos implicados en la dinámica de los plaguicidas en el suelo suponen una pérdida de la eficacia. Además, algunos de ellos tienen como consecuencia final la presencia de estos contaminantes, no solo en el suelo, sino también en aguas superficiales y subterráneas, incluso lejos del sitio de aplicación. Por tanto, un conocimiento profundo de todos estos procesos es fundamental para conseguir el comportamiento deseado del plaguicida, es decir, aquel que lleve a una máxima eficacia del producto unida a un mínimo impacto ambiental, así como para establecer las estrategias de prevención y remediación más adecuadas (Cruz-Guzmán Alcalá, 2007).

1.3. Técnicas de remediación de suelos

La protección y recuperación de suelos y aguas contaminadas por sustancias tóxicas está demandando en los últimos años un gran esfuerzo en el desarrollo de técnicas de remediación y prevención, así como la búsqueda de materiales susceptibles de ser usados como adsorbentes de contaminantes específicos (Celis y col., 1999, Chen y col., 2011). Entre las técnicas de remediación fisicoquímicas más utilizadas destaca el empleo de adsorbentes para su uso como inmovilizantes, barreras aislantes o filtros descontaminantes

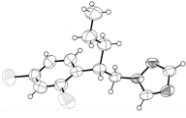


(Jaynes and Vance., 1996, Yang y col., 2007). Según Lehmann y col. (1999) entre los diferentes procesos fisicoquímicos, la adsorción ofrece las mejores perspectivas para un tratamiento de descontaminación, especialmente para efluentes que contengan moderadas o bajas concentraciones de contaminantes y cuando se requiere una rápida eliminación o inmovilización de los mismos. Por su elevada superficie específica y reactividad superficial, el carbón activo, las zeolitas y los minerales de la arcilla se encuentran entre los materiales ensayados con más alta capacidad de adsorción para muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos (Mercier and Pinnavaia., 1998, Yang y col., 2007, Chen y col., 2011)

En la literatura científica se han propuesto diferentes materiales adsorbentes para minimizar el impacto de los plaguicidas en el medio ambiente y en la última década se ha estimulado la investigación de adsorbentes específicos para cada plaguicida. Las arcillas son particularmente interesantes debido a su bajo coste, a su presencia abundante en la naturaleza y a la posibilidad de modificar selectivamente su superficie, por ejemplo, incorporando cationes orgánicos en las interláminas, para mejorar su afinidad por determinados grupos de plaguicidas (Carrizosa y col., 2000; Cruz-Guzmán Alcalá, 2007).

1.4. Objetivo del trabajo




El presente trabajo de investigación se ha desarrollado bajo el marco de la Acción Integrada concedida por la AECID (Ref.: D/030166/10) al grupo de investigación RNM335 y en el que participa la Universidad de Orán, sita en Argelia. Este país presenta una escasez crónica de agua potable que se ve empeorada por la presión demográfica y la elevada aridez del clima en gran parte de su territorio. De hecho, Argelia se encuentra enmarcada dentro de la categoría de países pobres en recursos hídricos respecto al límite establecido por el Banco Mundial ($1000 \text{ m}^3/\text{hab}/\text{año}$). A esta situación hay que añadir el de la degradación de la calidad de sus aguas por problemas de contaminación. Así, la explotación de recursos minerales energéticos o no energéticos como hierro, pirita, carbón, mercurio, etc., junto con la industria de productos químicos, el crecimiento de la industria de la curtidería/peletería y el desarrollo de la agricultura, están generando un grave problema de contaminación no sólo del medio hídrico sino también de sus suelos. En los países del MAGREB son insuficientes las plantas de tratamiento de efluentes industriales y/o urbanos, por lo que

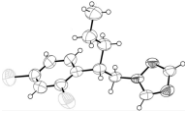



éstos son vertidos directamente bien al suelo, a los ríos o al mar. En la zona norte de Argelia, concretamente en la zona oeste, es donde se concentran la mayor parte de las actividades indicadas y algunos estudios realizados en los últimos años sobre la calidad de sus aguas muestran que, en general, presentan altos niveles de sustancias contaminantes, entre los cuales destacaremos: hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas, nitratos, metales pesados, etc (Mass y col, 2010; Agriculture & Environment Research Unit, 2011). La escasez de control de estos vertidos junto con la contaminación difusa derivada de las prácticas agrícolas, son los verdaderos responsables del alto grado de contaminación que sufre esta región.

En esta línea hay que indicar que el consumo de plaguicidas en este país se ha incrementado de forma vertiginosa en los últimos años y con ellos el uso de fungicidas (FAOSTAT, 2011). En relación a esto último, el penconazol, dado que es un plaguicida que presenta actividad fúngica preventiva y curativa, es aplicado a un gran número de cultivos y plantaciones agrícolas para el control del oidio (Scarpato y col., 2010). Ahora bien, si tenemos en cuenta que la vida media de este compuesto se encuentra comprendida entre 133 y 343 días, dependiendo del tipo de suelo y condiciones del medio (FAOSTAT, 2011), se justifica el interés del estudio de su comportamiento en el suelo argelino con el fin de determinar su potencial contaminante del medio hídrico.

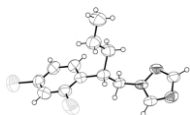
Según todo lo indicado y teniendo en cuenta que la adsorción de plaguicidas en suelos es uno de los principales factores que controla las transformaciones experimentadas por estos compuestos en el medio ambiente y, además, la disponibilidad de estos compuestos en la fase disolución de un suelo es la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

-  Caracterización físico-química de dos suelos procedentes de la región de Orán.
-  Preparación de muestras de suelo enmendadas con diferentes porcentajes de arcilla natural.
-  Estudio del proceso de adsorción de penconazol en medio acuoso sobre las muestras de suelo original así como sobre las obtenidas a partir de éstos mediante su enmienda.



 Ajuste de los datos experimentales de adsorción a diferentes modelos teóricos aplicables a la adsorción en disolución.

El objetivo del presente trabajo es por un lado, obtener información sobre las características físico-químicas de dos suelos de la zona oeste de la región de Orán, con el fin de estudiar su influencia en el proceso de adsorción de penconazol. Por otro lado, se analizará la influencia de la adición de distintos porcentajes de arcilla como enmienda a los suelos originales con el objetivo de estudiar su comportamiento frente a la adsorción de penconazol y valorar su potencial empleo como agente enmendante frente a un episodio agudo de contaminación del suelo por este plaguicida. De esta manera, con los resultados que se deriven de este trabajo, se pretende contribuir a una mayor protección y preservación del sistema suelo, especialmente en una zona tan vulnerable como es el noroeste de Argelia.



2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Adsorbentes utilizados

2.1.1. Suelos

Para la realización de este trabajo fueron utilizados dos suelos (S1 y S2) procedentes de la región oeste de la provincia de Orán. El suelo designado como S1 pertenece a la zona de Messerghine y el denominado S2 a la de Bouyakour-Boutlelis.

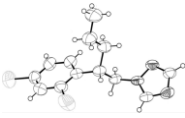
2.1.2. Suelos enmendados

Para la preparación de las muestras de suelos enmendados se utilizó una bentonita procedente del yacimiento de Hammam Boughrara (Maghnia, Argelia), tratada industrialmente con carbonato sódico y suministrada por ENOF Ltd. La arcilla fue previamente secada al aire y posteriormente a 110°C sin necesidad de molturación ya que el tamaño de partícula era inferior a 60 µm. Una vez secada, se almacenó en un desecador hasta su posterior utilización.

Utilizando como soporte los suelos argelinos, se prepararon mediante la adición de porcentajes de arcillas diferentes dos muestras enmendadas con cada uno de ellos. En la Tabla 1 se indican las cantidades de suelo y arcilla que fueron mezcladas mediante agitación constante durante 24 horas en un volteador para obtener las muestras enmendadas.

Tabla 1. Preparación de las muestras enmendadas

Muestra enmendada	Preparación
S1-5	95 g S1+5 g arcilla
S1-15	85 g S1 +15 g arcilla



S2-5	95 g S2+ 5 g arcilla
S2-15	85 g S2 +15 g arcilla

2.2. Adsorbato utilizado

El adsorbato utilizado ha sido el penconazol [(RS)1-[2-(2,4-diclorofenil)pentil]-1H-1,2,4-triazol]. Se trata de un fungicida sistémico de amplio espectro del grupo de los triazoles, con actividad preventiva y curativa (Ediciones Agrotécnicas S.L, 2011, FOOTPRINT, 2011). Se estima que penetra en la planta a través de las hojas y, entre los 30 y 60 minutos se transporta al resto de la misma. Su mecanismo de actuación se basa en el hecho de que inhibe la síntesis del ergosterol, el cual tiene la función de estabilizar la estructura molecular de las paredes celulares de hongos superiores, ocasionando la desaparición de la pared celular y por lo tanto la muerte de las células y del hongo en los tejidos de la planta, deteniendo de esta manera el desarrollo del hongo.

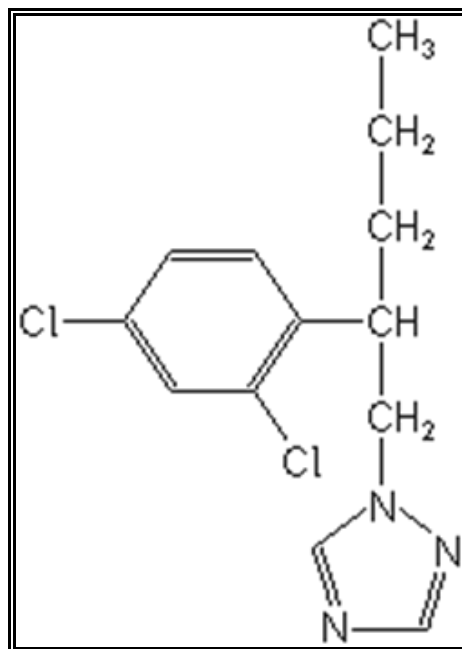
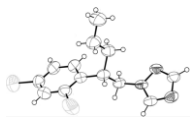


Figura 3. Molécula de penconazol



El penconazol es una molécula poco soluble en agua (73 mg/L a 20°C) y muy persistente, con una vida media que oscila, dependiendo de las condiciones medioambientales y tipo de suelo, entre 133 y 343 días. La Tabla 2 recoge algunas de las características fisicoquímicas más relevantes de este fungicida.

Tabla 2. Características fisicoquímicas del penconazol

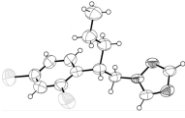
Fórmula química	C₁₃H₁₅Cl₂N₃
Peso molecular (g/mol)	284
Constante Henry 25°C (Pa m³/mol)	6,60 x 10 ⁻⁴
Solubilidad en agua a 20°C (mg/L)	73
K_{ow}	5250
pK_a a 25°C	1,51

2.3. Caracterización físico-química de los adsorbentes

2.3.1. Análisis granulométrico

El método empleado ha sido el del Densímetro de Bouyoucos, este se basa en el hecho de que la densidad de una suspensión depende de la cantidad de materia suspendida, por lo que siguiendo la evolución de dicha densidad con el tiempo de sedimentación, puede determinarse la distribución de tamaños de partículas (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

De esta forma se pesaron 50 gramos de muestra, los cuales se colocaron en una copa batidora, y se les añadió 10 ml de disolución dispersante de hexametáfosfato sódico y agua destilada. A continuación fueron dispersados mediante la batidora durante 5 minutos,



vertiendo posteriormente el contenido de la copa en una probeta de 1 litro, arrastrando con un frasco lavador todas las partículas y completando el volumen con agua destilada. Se agitó la probeta tapada durante un minuto a fin de homogeneizar el contenido y se dejó sobre la mesa al mismo tiempo que se disparaba el cronómetro. Se introdujo el densímetro cuidadosamente en la dispersión, y a los cuarenta segundos del cese de la agitación se anotó la medida del densímetro. Se sacó el densímetro y se volvió a repetir la lectura a los ciento veinte minutos del cese de la agitación.

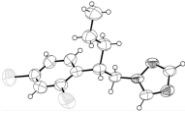
La concentración de sólidos totales en la suspensión (g/L), indicada por la escala del densímetro a los 40 segundos tras la agitación, corresponde a las partículas de diámetro menor o igual a 0,02 mm y la indicada a las dos horas corresponde a partículas de diámetro menor o igual a 2 μ m. Por tanto,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

2.3.2. Determinación del contenido de humedad

El método tradicional de determinación del contenido en humedad del suelo en el laboratorio es por medio del secado en el horno. Para ello se pesa con exactitud una cierta cantidad de muestra (10 g) en un pesasustancias y se dejan secar durante 24 horas en una estufa a 100°C. Transcurrido ese tiempo se saca el pesasustancias de la estufa, se deja enfriar media hora en un desecador y se pesa. La pérdida de peso en la desecación se da como porcentaje de humedad (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

2.3.3. Conductividad

Las medidas de conductividad de los suelos se realizaron en un conductímetro de la casa CRISON, modelo EC-Meter BASIC 30⁺. La conductividad fue medida en el extracto de saturación del suelo (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981). Así, a 100 gramos de las diferentes muestras se les fue añadiendo agua destilada dejándose reposar durante 15 minutos y agregándoles posteriormente más agua hasta saturarlas. Las mezclas fueron filtradas y en el filtrado se procedió a la medida de la conductividad.



2.3.4. pH y Contenido en carbonatos

Las medidas de pH de las distintas muestras se realizaron en un potenciómetro de la marca CRISON, modelo GLP21, provisto de electrodo de vidrio y calomelanos. Éstas se determinaron en agua en la relación 1:2,5. Para ello se pesaron 20 gramos de muestra y se le añadieron 50 mL de agua destilada. Las muestras fueron agitadas durante 10 minutos antes de realizar la medida. Igualmente, y dado que la medida de pH en KCl 0,1 N es orientativa de la capacidad de intercambio iónico de un suelo, se procedió a determinar la misma en las muestras, en las condiciones indicadas anteriormente, pero utilizando una disolución de KCl 0,1 N (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

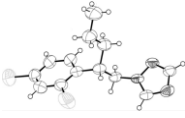
El contenido en carbonatos se determinó mediante el calcímetro de Bernard, cuyo método se basa en atacar al suelo con HCl y medir el volumen de CO₂ desprendido mediante una bureta conectada al matraz de reacción. El resultado se expresa como porcentaje de CaCO₃ aunque todos los carbonatos existentes en el suelo contribuyen al CO₂ desprendido (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

2.3.5. Análisis elemental

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

2.3.6. Capacidad de cambio catiónico y acidez de cambio

El método elegido para la determinación de la capacidad de cambio catiónico (CCC), ha sido el del cloruro bórico-trietanolamina que es adecuado para suelos calizos, de esta forma los carbonatos de calcio y magnesio tienen una solubilidad limitada al pH de la solución extractante. Además el bario recubre las partículas de carbonato impidiendo su disolución (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).



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

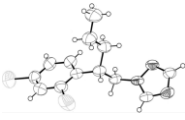
La capacidad de cambio se calcula a partir de la determinación del Mg^{2+} invertido en reemplazar el Ba^{2+} por valoración del Mg^{2+} presente en una alícuota del extracto obtenido con la disolución del sulfato magnésico y cálculo de la diferencia con el contenido original de dicha disolución (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

El procedimiento utilizado en determinar la acidez de cambio, se basa en extraer los protones de la muestra con una solución de cloruro bórico y trietanolamina, centrifugando la suspensión y valorando el sobrenadante (con HCl 0,1N), utilizando como indicador verde de bromocresol y rojo de metilo. De forma análoga se valora la alcalinidad de un volumen semejante del sobrenadante y la diferencia entre ambas valoraciones da la acidez de cambio de la muestra (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

2.3.7. Contenido en carbono y materia orgánica total

El método que se utilizó fue el Walkley y Black, (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981; Navarro y Navarro, 1984), basado en una oxidación de la materia orgánica del suelo con dicromato potásico en medio ácido y posterior valoración del dicromato añadido con sal ferrosa. La concentración del dicromato utilizado ha sido 1 N, el medio ácido se consiguió con sulfúrico concentrado, la sal ferrosa utilizada fue el sulfato ferroso amónico de concentración 0,5 N y como indicador redox se utilizó la difenilamina. Las determinaciones se realizaron con la cantidad de adsorbente adecuado en cada caso.

Mediante este método se determina el contenido en carbono fácilmente oxidable. El cálculo del contenido en carbono total y materia orgánica total, que es aproximado y empírico, se basa en el supuesto de que por término medio el carbono valorado por este método, o fácilmente oxidable, es el 77% del carbono total y que la materia orgánica del suelo tiene el 58% de Carbono (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981, Navarro y Navarro, 1984).



2.3.8. Superficie específica

El método más usado 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 (Casarini 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.

2.4. Adsorción en disolución

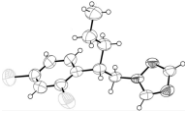
2.4.1. Determinación del tiempo de equilibrio

Con objeto de determinar el tiempo de equilibrio correspondiente a los procesos de adsorción de penconazol sobre los diferentes adsorbentes utilizados, se tomaron muestras de 1 gramo para el suelo S1 y para el S2. Cada una de las muestras fue introducida en una serie de células de adsorción adicionándole a cada una de ellas 25 mL de una disolución acuosa de penconazol de concentración perfectamente conocida (20 mg/L). Estas series de células de adsorción fueron introducidas en el baño termostático a 25°C de temperatura, manteniéndose en continua agitación a 150 rpm. A diferentes tiempos se separaron la fase sólida y disolución mediante centrifugación, determinándose en esta última la concentración del plaguicida expresada en mg/L.

Estas operaciones se realizaron periódicamente hasta observar que las concentraciones de las disoluciones de penconazol se mantenían constantes.

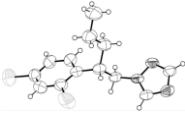
2.4.2. Isotermas de adsorción

Para la realización de las experiencias de adsorción de penconazol sobre los distintos adsorbentes, se colocaron en células de adsorción las mismas relaciones de masa adsorbente/volumen de disolución acuosa de penconazol que las utilizadas en la



"Efecto de la utilización de arcilla como enmienda frente a la contaminación potencial por penconazol en suelos argelinos"

determinación del tiempo de equilibrio variándose, en cada caso para un mismo adsorbente, la concentración inicial de penconazol (C_0), la cual estuvo comprendida entre 5 mg/L y 70 mg/L. Las células de adsorción se mantuvieron a temperatura de 25°C y agitación constantes durante el tiempo suficiente para que se alcanzara el equilibrio de adsorción. Transcurrido dicho tiempo se separaron mediante centrifugación la fase sólida y la disolución. La concentración (C_e), expresada en mg/L, de las distintas disoluciones de penconazol en equilibrio con las muestras de suelo fue determinada mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) como se verá posteriormente.



3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización físico-química

3.1.1. Análisis granulométrico

Los resultados obtenidos en la determinación de la granulometría de las muestras de suelo se indican en la Tabla 3.

Tabla 3. Granulometría

Suelo	% Arcilla	% Limo	% Arena
S1	6,5	7,9	85,6
S2	13,6	6,0	80,4

Si tenemos en cuenta el porcentaje de cada uno de los componentes y haciendo uso de la clasificación textural USDA (Figura 4) (Natural Resources Conservation Service, 2011), podemos concluir que ambos suelos pueden ser clasificados como arenosos-francos.

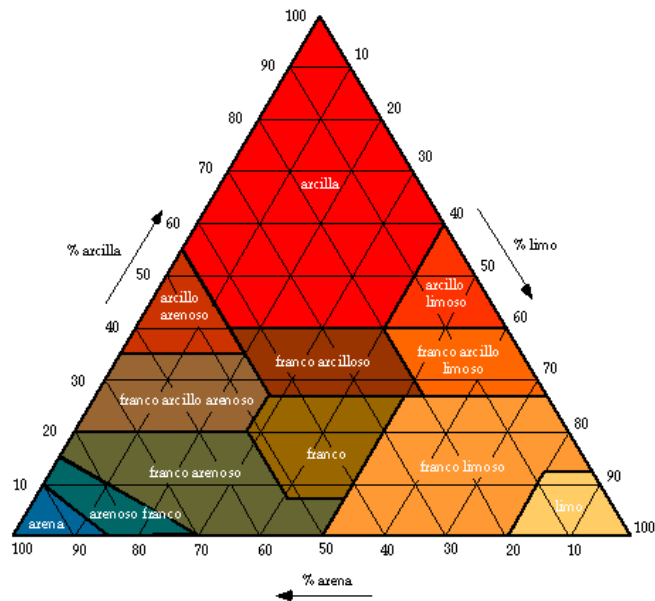
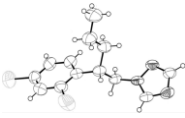


Figura 4. Diagrama para la determinación textural de un suelo



3.1.2. Determinación del contenido de humedad

El contenido en humedad determinado en las muestras de suelo fue de 2,70 % y 2,80 % para las muestras S1 y S2, respectivamente

3.1.3. Conductividad

En la Tabla 4 se muestran los datos correspondientes a la conductividad determinada en los extractos de saturación de las muestras objeto de estudio. Analizados estos valores se observó claramente que ambos suelos presentaban una concentración baja en sales, especialmente el suelo S2 (FAO, 2011).

Tabla 4. Conductividad

Suelo	Conductividad (dS/m)
S1	1,824
S2	1,034

3.1.4. pH y Contenido en carbonatos

En la Tabla 5 se muestran los valores del contenido en carbonatos y pH determinados en los suelos estudiados. Los valores de pH obtenidos son los comunes para suelos minerales de regiones áridas. Destacar que el valor de pH del suelo S1, inferior a 8,5, junto con el elevado contenido en carbonatos, nos permite señalar que el tipo de carbonato dominante es el carbonato cálcico, lo que contribuye a mejorar las características físico-químicas de este suelo (Primo Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981). En el caso del suelo S2, tanto el alto valor de pH como el contenido en carbonatos nos llevaría a pensar la posible presencia de carbonato sódico.

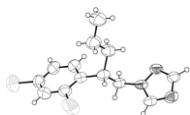


Tabla 5. pH y porcentaje de carbonatos de los suelos estudiados.

Suelo	pH	pH (KCl)	CaCO ₃ (%)
S1	8,26	7,6	15,84
S2	8,72	7,5	7,50

El pH determinado en medio KCl 0,1 N resultó ser similar para ambas muestras de suelo e inferior al obtenido en medio acuoso. Este hecho está asociado con la acidez potencial del suelo y su capacidad amortiguadora, por lo que en principio, podríamos pensar que ambos suelos tienen una buena capacidad de amortiguación frente a la adición de bases (Porta y López-Acevedo, 2005).

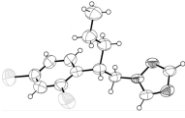
3.1.5. Análisis elemental

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 6.

Tabla 6. Análisis elemental

Suelo	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	C/N
S1	0,20	3,92	0,73	95,15	19,6
S2	0,11	5,33	0,46	94,1	48,5

La relación C/N es un parámetro que evalúa la calidad de los restos orgánicos de los suelos, es decir, determina el grado de mineralización de la materia orgánica que existe en el suelo, así como el tipo de humus que se encuentra en él. Cuanto menor sea el valor de



esta relación, mayor será el grado de mineralización de la materia orgánica y, por tanto, desde un punto de vista edáfico, la calidad del suelo será superior.

A la vista de los resultados obtenidos en la Tabla 6, los valores obtenidos para la relación C/N en ambos suelos, y en particular para el suelo S2, indicaron cómo ambos presentaban un bajo grado de mineralización.

3.1.6. Capacidad de cambio catiónico y acidez de cambio

Analizando los resultados obtenidos en la tabla 7, se puede deducir que ambos suelos presentan una C.C.C. bastante baja, lo que es característico de suelos que contienen un bajo porcentaje de fracción arcilla y materia orgánica (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

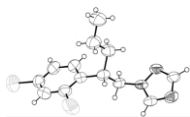
La determinación de la acidez de cambio nos permite realizar una valoración indirecta del porcentaje de saturación en bases, **V**, del complejo de cambio según la fórmula:

$$V = \frac{CCC - H}{CCC} \times 100 \quad [1]$$

En la Tabla 7 se pueden observar los datos correspondientes de la acidez de cambio **H** y **V**, calculados según la fórmula anterior para las muestras de suelo estudiadas.

Tabla 7. Capacidad de cambio catiónico, acidez de cambio (H) y porcentaje en saturación en bases (V)

Suelo	C.C.C. (meq/100g)	H (meq/100g)	V (%)
S1	17,5	5,5	68,57
S2	25,62	4,12	83,92



De acuerdo con los resultados mostrados, ambas muestras de suelo presentan una baja acidez, motivo por el cual el porcentaje de saturación en bases calculado resultó ser bastante alto (Navarro y Navarro, 1984). Esta baja acidez de cambio puede ser atribuida al bajo contenido en materia orgánica de estos suelos, tal y como se indica en el siguiente apartado.

3.1.7. Contenido en carbono y materia orgánica total

En la Tabla 8 se indican los valores obtenidos para las muestras estudiadas según el método propuesto en el apartado 2.3.7.

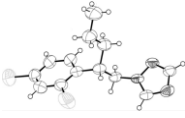
A la vista de los resultados obtenidos, y desde un punto de vista edafológico, ambos suelos se pueden considerar como de bajo contenido en materia orgánica (Primo-Yúfera y Carrasco-Dorrien, 1981).

Tabla 8. Contenido en carbono y materia orgánica total

Suelo	% C _T	% MO _T
S1	0,71	1,58
S2	0,58	1,28

3.1.8. Superficie específica

La superficie específica (S), definida como el área superficial del sólido por unidad de masa (m²/g), influye en gran medida sobre diversas propiedades físicas y químicas que presentan los suelos, y por tanto, en la fertilidad de los mismos. La adsorción física de moléculas, la ganancia o pérdida de calor que resulta de esta adsorción, la expansión y contracción, y muchos otros procesos físico-químicos, están en estrecha relación con esta propiedad del suelo (Jury y col., 1991).



Los datos de superficie específica determinados según se indica en el apartado 2.3.8., fueron de 23,7 y 40,7 m²/g para las muestras S1 y S2, respectivamente. Como puede observarse, el suelo S2 presenta una superficie específica mayor, lo que puede ser correlacionado con el mayor porcentaje en fracción arcilla de este suelo.

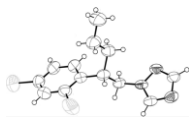
3.2. Adsorción-desorción

La adsorción-desorción producida en el suelo es un proceso dinámico por el cual las moléculas están continuamente pasando de la superficie del mismo a la solución y viceversa. Los procesos de adsorción-desorción vienen determinados en gran medida por la cantidad de superficie de contacto del sólido que como es inversamente proporcional al tamaño, resulta evidente que los principales componentes del suelo implicados en la adsorción serán los constituyentes de las fracciones más finas o coloidal en sus dos vertientes: orgánica e inorgánica.

Cabe distinguir tres tipos de adsorción dependiendo de si la fuerza de atracción entre el soluto y el adsorbente es de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química. La adsorción del primer tipo se corresponde con las reacciones de intercambio iónico y a menudo se le llama *adsorción por intercambio*.

La adsorción que tiene lugar debido a la atracción mediante fuerzas de Van der Waals, se llama generalmente adsorción física. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción, y de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.



3.2.1. Isotermas de adsorción

La medida de la adsorción de plaguicidas por suelos y sus componentes suele llevarse a cabo mediante la obtención de isotermas de adsorción que se miden experimentalmente en el laboratorio haciendo interaccionar cantidades conocidas de adsorbente con disoluciones con diferentes concentraciones iniciales de plaguicida (C_0) a una temperatura determinada. Las isotermas de adsorción resultantes representan la cantidad de plaguicida adsorbido (X) frente a su concentración en la disolución de equilibrio (C_e). De acuerdo con Giles y col. (1960), las isotermas de adsorción de contaminantes se pueden clasificar en cuatro clases principales dependiendo de la pendiente del tramo inicial de la curva. 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 5 se muestran las cuatro clases de isotermas de adsorción.

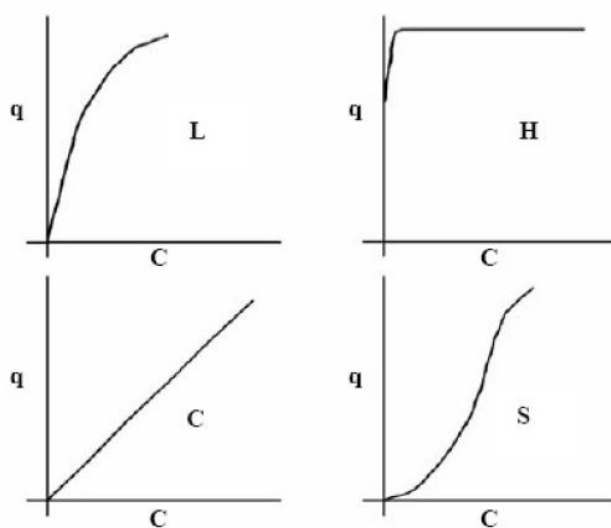
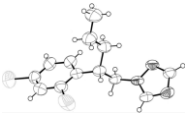


Figura 5. Clasificación de las curvas de equilibrio de las isotermas de adsorción.

Isotermas Tipo L: Denominada también de tipo Langmuir, es la más común de las cuatro. Ésta es típica de una adsorción fuerte no competitiva, adsorción que decrece al disminuir el número de lugares de adsorción disponibles en la superficie del adsorbente.



Isotermas Tipo H: También denominada de alta afinidad, se puede considerar un caso especial de la isoterma de tipo L; este tipo de isoterma indica que el adsorbato tiene tanta afinidad por el adsorbente que en disolución es casi completamente adsorbido. Por lo tanto, la parte inicial de la isoterma es vertical.

Isotermas Tipo C: Tiene una forma lineal, lo que indica una repartición constante del adsorbato entre la disolución y el adsorbente. En este caso la linealidad evidencia que, al mismo tiempo que el soluto es adsorbido, se crean nuevos lugares de adsorción.


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

3.3. Método analítico

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


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

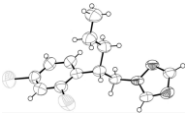
Las condiciones de operación y variables del sistema cromatográfico utilizadas se detallan a continuación:

 **Fase móvil:** se ha utilizado como eluyente una mezcla binaria de acetonitrilo y agua (desionizada de pureza adecuada para HPLC) en proporciones 65% y 35% respectivamente.

 **Flujo del eluyente:** 1mL/min.

 **Cantidad de muestra inyectada:** 10 µL.

 **Columna:** Spherisorb ODS2 C18 (150 x 4.6mm) suministrada por Waters.



✱ **Longitud de onda:** se utilizó como longitud de onda de trabajo la correspondiente al máximo de absorción de este plaguicida, 200 nm.

Para la obtención de la recta de calibrado se prepararon una serie de disoluciones acuosas de penconazol de concentraciones perfectamente conocidas comprendidas entre 0,25 mg/L y 15 mg/L, para el rango de bajas concentraciones, y entre 15 mg/L y 65 mg/L, para el rango de altas concentraciones, las cuales una vez filtradas, a través de filtros de nylon de tamaño de poro de 0,45 μm , se inyectaron por duplicado en el cromatógrafo en las condiciones anteriormente citadas.

En las Figuras 6 y 7 se representan los valores del área de pico obtenidos en función de la concentración estudiada. Los coeficientes de correlación obtenidos resultaron ser de 0,9959 y 0,9989 para las calibraciones realizadas en el rango de bajas y altas concentraciones, respectivamente.

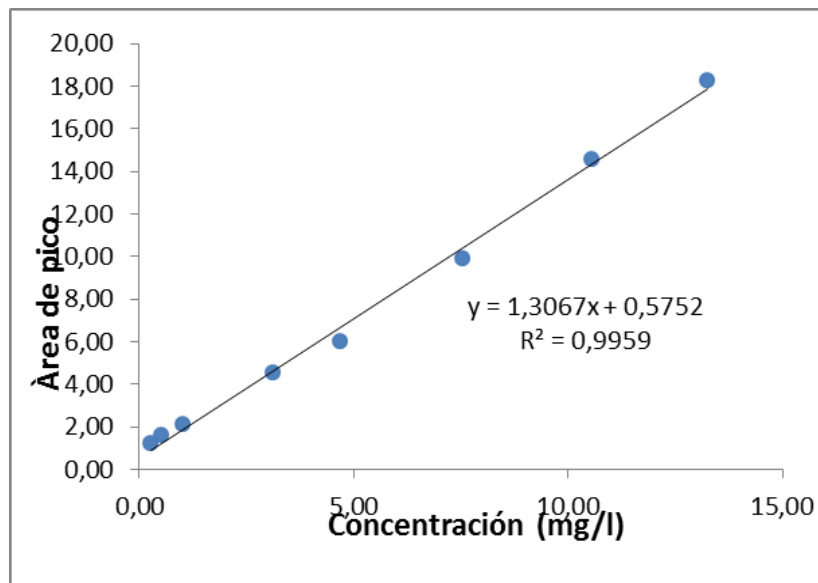


Figura 6. Recta de calibrado correspondiente a las disoluciones acuosas de penconazol para el rango de bajas concentraciones.

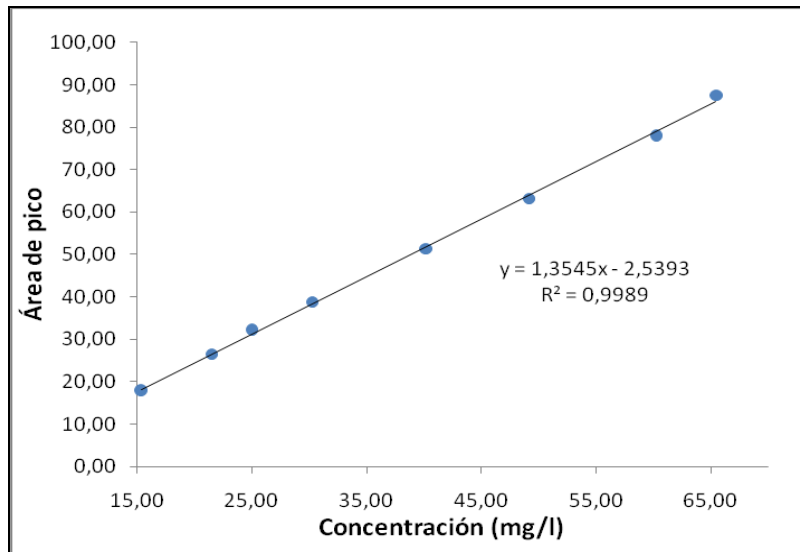
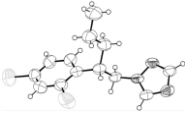


Figura 7. Recta de calibrado correspondiente a las disoluciones acuosas de penconazol para el rango de altas concentraciones.

De forma paralela, se comprobó que el método utilizado proporcionaba una buena separación entre la señal correspondiente al penconazol y la matriz acuosa. En la Figura 8 se muestra, a modo de ejemplo, el cromatograma obtenido para el penconazol en el extracto acuoso para una muestra del suelo S1, en las condiciones descritas anteriormente.

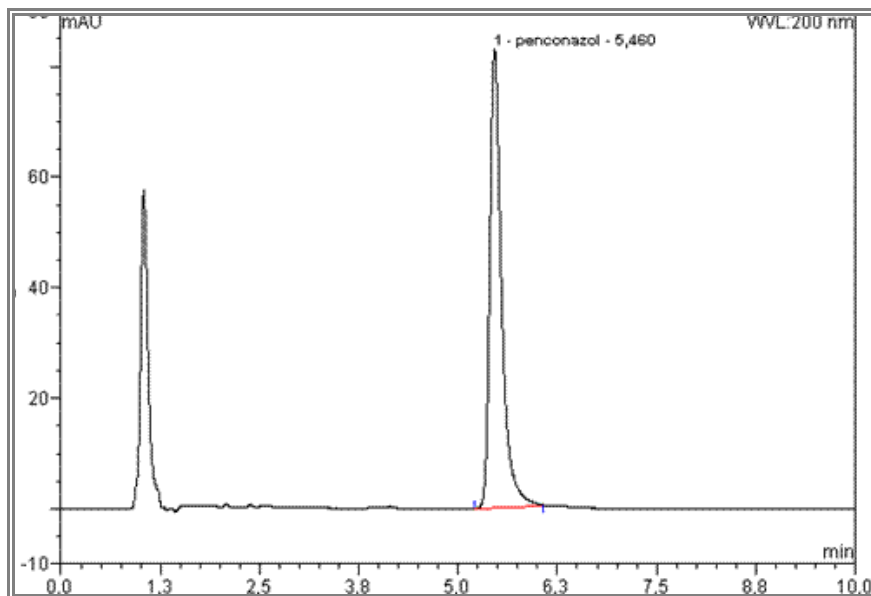
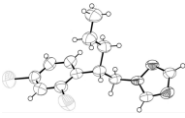


Figura 8. Cromatograma de penconazol en el extracto acuoso de la muestra S1



La determinación del error y reproducibilidad del método analítico propuesto para el análisis de penconazol en el rango de concentraciones utilizadas en este trabajo, no se ha incluido en esta memoria, si bien es necesario indicar que estos estudios fueron realizados con anterioridad por otro compañero del grupo de investigación.

3.4. Estudio del proceso de adsorción de penconazol.

3.4.1. Determinación del tiempo de equilibrio

En la Figura 9 aparecen representadas, a modo de ejemplo, las variaciones de la cantidad de penconazol retenida por unidad de masa de adsorbente (X) en función del tiempo, para la muestra de suelo S1, y la muestra de este mismo suelo con la enmienda de arcilla, poniéndose de manifiesto que el equilibrio de adsorción se alcanzaba a las 24 horas. Iguales resultados se obtuvieron con el resto de las muestras objeto de estudio.

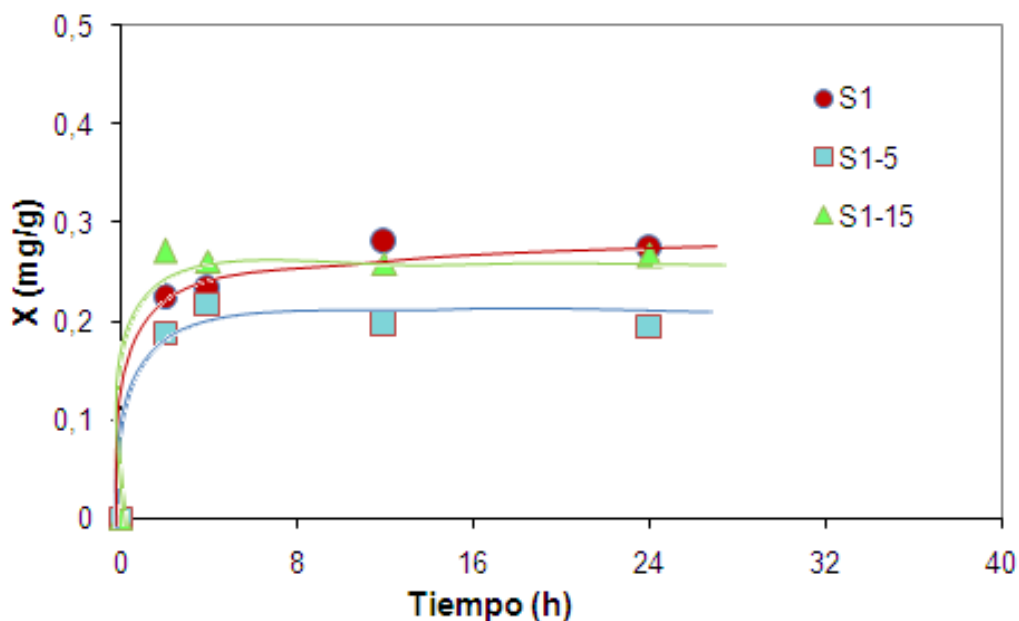
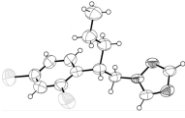


Figura 9. Determinación del tiempo de equilibrio de adsorción de penconazol sobre el suelo S1 y las correspondientes muestras enmendadas.



3.4.2. Isotermas de adsorción

A partir de los valores de concentración de equilibrio obtenidos (C_e) y de los correspondientes a C_0 , se han podido determinar, en cada una de las muestras estudiadas, la cantidad de penconazol retenida, expresada en mg de penconazol por gramo de adsorbente (X), así como establecer las isotermas experimentales de adsorción a partir de la representación $X = f(C_e)$. Las isotermas obtenidas para las diferentes muestras estudiadas aparecen representadas en las Figuras 10 a 12.

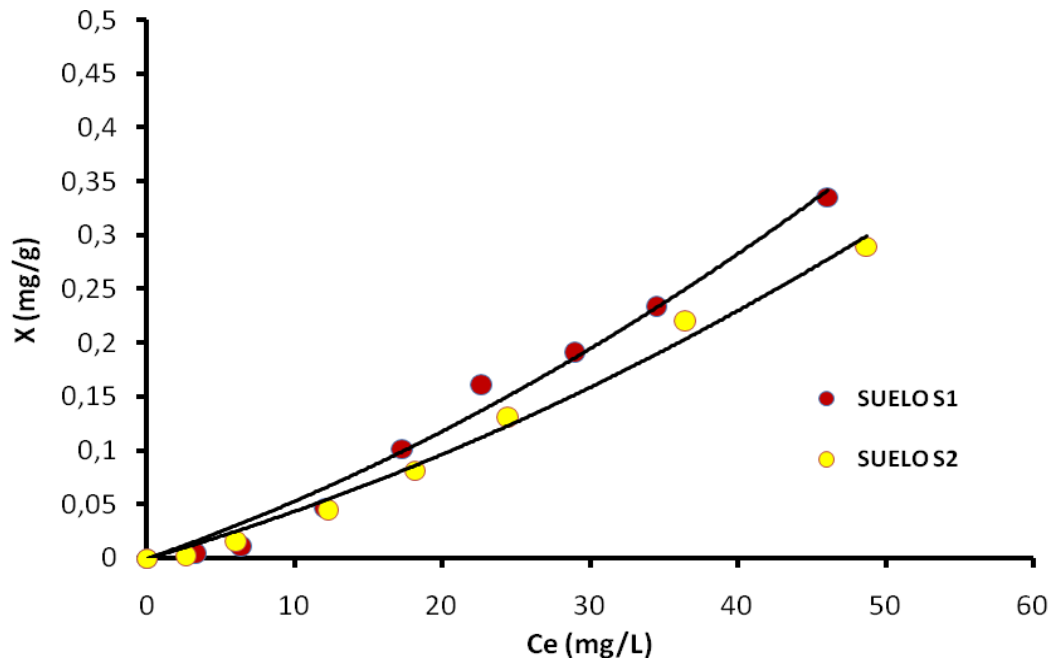


Figura 10. Isotermas de adsorción de los diferentes adsorbentes.

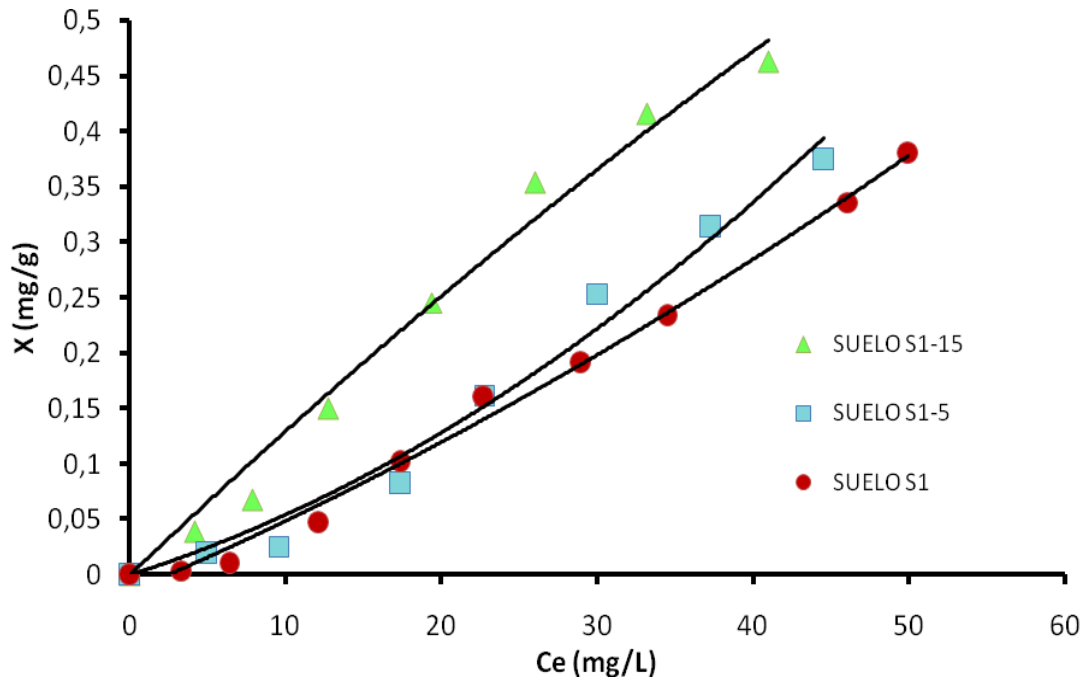
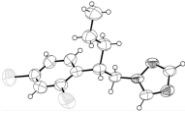


Figura 11. Isothermas conjuntas de penconazol en la muestra de suelo S1 y S1 enmendado con 5% y 15% de arcilla.

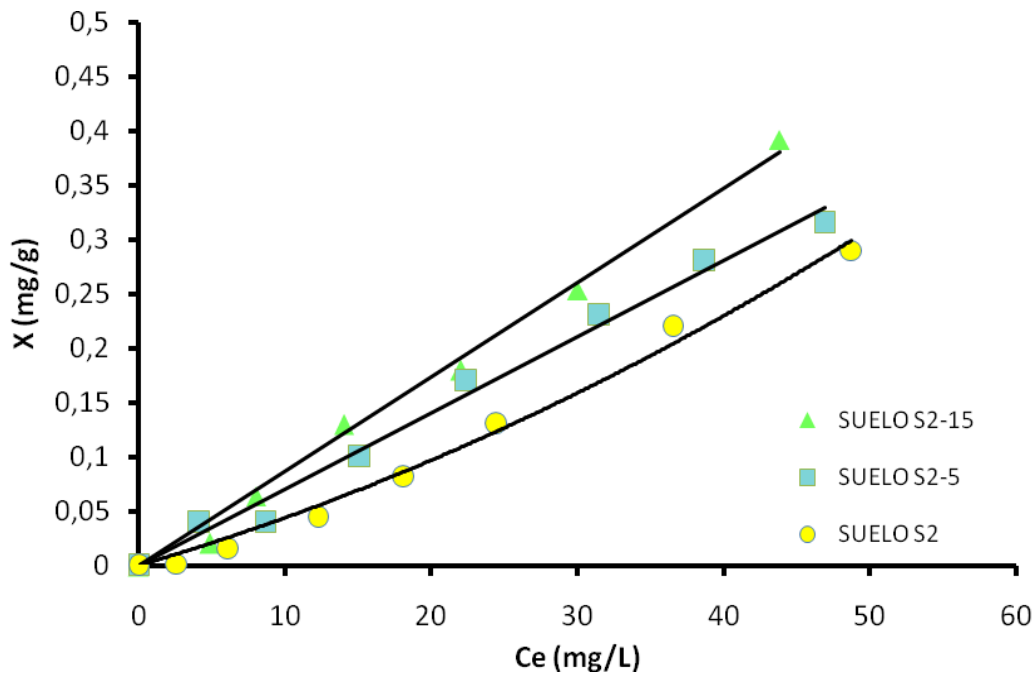
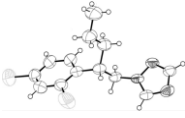


Figura 12. Isothermas conjuntas de penconazol en la muestra de suelo S2 y S2 enmendado con 5% y 15% de arcilla.

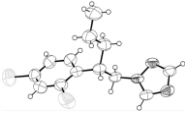


Una vista general de todas las isothermas nos permite comprobar que, en todos los casos, éstas aparecen bien definidas en el intervalo de concentraciones de equilibrio comprendido entre 0 y 60 mg/L.

En la Figura 10, se encuentran representadas las isothermas de adsorción de penconazol sobre los suelos originales (S1 y S2), pudiéndose observar cómo la afinidad de ambos por las moléculas de penconazol es muy baja, tal como muestra la pendiente inicial de las mismas. Estas isothermas pueden ser clasificadas como de tipo S de la clasificación de Giles (Giles y col., 1960), lo que indica la existencia de una adsorción competitiva y que la cantidad adsorbida aumenta al aumentar la concentración del adsorbato en la fase líquida debido principalmente a fuerzas de enlace intermolecular. Cabe señalar, no obstante que el suelo S1 muestra una capacidad de adsorción ligeramente mayor con respecto al suelo S2.

En las Figuras 11 y 12 se encuentran representadas las isothermas de adsorción obtenidas para las muestras enmendadas con arcilla junto con las correspondientes a las de los suelos originales, a modo comparativo. A la vista de las mismas se puede observar y, para ambos suelos, un cambio en la pendiente del tramo inicial, que evoluciona hacia valores superiores a medida que aumenta la fracción de arcilla utilizada en la enmienda. Estas diferencias aunque no son muy grandes, son muy significativas, ya que como es sabido la pendiente del tramo inicial de las isothermas de adsorción es una medida relativa, de la afinidad adsorbente-adsorbato, por lo que las diferencias de pendientes observadas sugieren una distinta magnitud en la afinidad de la superficie de las muestras enriquecidas con arcilla por las moléculas de penconazol (Lopez y col., (1979), Valenzuela y col., (1987), Gómez y col., (1987)). Así, las muestras enmendadas con un 15% de arcilla son las que, para una misma concentración de equilibrio, presentan mayores valores de X con respecto a las demás.

Teniendo en cuenta lo expuesto, las isothermas de adsorción de penconazol pueden ser clasificadas como del tipo S de la clasificación de Giles para los suelos originales, como se había indicado anteriormente, con tendencia a pasar a tipo C a medida que aumenta el porcentaje de arcilla en la muestra de adsorbente. Esto último indica que existe una partición constante de las moléculas de penconazol entre la disolución y el adsorbente.



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

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

3.4.3.1. Ajuste al modelo de Freundlich

Es una ecuación empírica que relaciona la cantidad de soluto adsorbido con la concentración en equilibrio existente en disolución. Se puede expresar como:

$$X = K_f \cdot C_e^n,$$

o como expresión logarítmica:

$$\text{Log } X = \text{Log } K_f + n \cdot \text{Log } C_e \quad [2]$$

En estas expresiones X es la cantidad de soluto adsorbida a la concentración de equilibrio C_e , mientras que K_f y n son constantes características que pueden obtenerse del ajuste lineal de los datos de $\text{Log } X$ vs $\text{Log } C_e$. (Cruz-Guzmán Alcalá, 2007).

La representación gráfica de los datos experimentales en la forma $\text{Log } X = f(\text{Log } C)$, condujo a la obtención de las rectas que presentaron una buena linealidad en todo el intervalo de concentración considerado. Del ajuste analítico de las citadas rectas se calcularon los valores de K_f y n , que junto con los correspondientes coeficientes de correlación, los cuales mostraron en todos los casos valores superiores a 0,990, se indican en la Tabla 9.

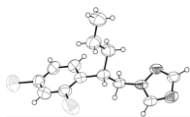


Tabla 9. Parámetros de Freundlich

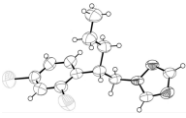
Suelo	Kf·10 ³	n	r
S1	0,6	1,70	0,999
S1-5	4,0	1,24	0,990
S1-15	7,0	1,16	0,993
S2	0,5	1,68	0,991
S2-5	3,0	1,20	0,990
S2-15	5,0	1,13	0,999

A la vista de los resultados obtenidos se observa que los valores de Kf varían entre $0,5 \cdot 10^{-3}$ para el suelo S2 y $7,0 \cdot 10^{-3}$ para el S1-15, siendo el orden de variación:

$$S2 < S1 < S2-5 < S1-5 < S2-15 < S1-15$$

Igualmente se pone de manifiesto que los dos suelos argelinos presentan una capacidad de adsorción inferior a sus correspondientes muestras enmendadas, es decir, la adición de arcilla produce un incremento de la capacidad de adsorción, siendo este incremento mayor a medida que lo es el porcentaje de arcilla empleado en la enmienda. Así, las muestras con un porcentaje de arcilla del 15% (S1-15 y S2-15) son las que presentan una capacidad de adsorción de penconazol mas alta, del orden de 10 veces superior a la de los respectivos suelos originales.

Por otro lado, los valores de n, muy próximos a la unidad en el caso de las muestras S1-15 y S2-15, confirman el hecho de que las isothermas experimentales de estos adsorbentes hayan sido clasificadas como de tipo C y, por tanto se produzca una equipartición de las moléculas de plaguicida entre el disolvente y la superficie del adsorbente. Los valores de n obtenidos para los suelos originales, (1,70 y 1,68, para las muestras S1 y S2, respectivamente), igualmente confirman lo comentando con anterioridad sobre la escasa



afinidad por las moléculas de penconazol, tal como corresponde al tipo de isothermas S de la clasificación de Giles.

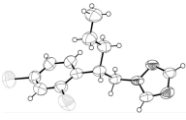
3.4.3.2. Ajuste al modelo de isoterma lineal

Este modelo, como su nombre indica, presenta una relación lineal y directa entre la cantidad de soluto adsorbida y su concentración en equilibrio, siendo su ecuación $X = K_d \cdot C_e$, 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 10, se presentan los valores obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales correspondientes al primer tramo de la isoterma de adsorción de las diferentes muestras, junto con los correspondientes coeficientes de correlación, los cuales fueron en todos los casos superiores a 0,990.

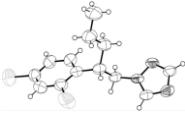
Tabla 10. Valores obtenidos del ajuste al modelo de isoterma lineal

Suelo	K_d (L/kg)	r
S1	8,0	0,997
S1-5	10,0	0,994
S1-15	13,0	0,990
S2	6,0	0,998
S2-5	7,0	0,994
S2-15	9,0	0,998



*"Efecto de la utilización de arcilla como enmienda
frente a la contaminación potencial por penconazol en suelos argelinos"*

Los valores obtenidos para el parámetro K_d ponen de manifiesto cómo a medida que aumenta la cantidad de arcilla empleada en la enmienda, la adsorción de penconazol es mayor, confirmando lo ya indicado en la discusión anterior.



4. EVALUACIÓN DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DE PENCONAZOL EN EL SUELO

Para la evaluación del transporte ambiental de un contaminante se utilizan modelos matemáticos complejos, que dan información detallada de lo que le va a pasar al compuesto una vez que es liberado al medio ambiente, pero que en muchas ocasiones son difíciles de calcular o no se cuenta con datos suficientes.

Existe la posibilidad de utilizar los denominados *índices o indicadores de transporte ambiental*, que, si bien simplifican mucho la realidad, pueden ser útiles para exámenes aproximativos.

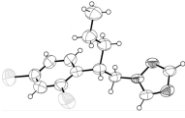
En el caso de los plaguicidas y su relación con las aguas subterráneas, se utilizan una serie de índices para determinar su potencial de lixiviación a través del suelo, y por consiguiente, el potencial de contaminación de los acuíferos. Aunque existen modelos complejos que hacen uso de información relativa al propio plaguicida y al medio que lo contiene, también hay modelos sencillos que se basan en parámetros físico-químicos del propio plaguicida. Este es el caso del modelo propuestos por Gustafson (1989), que define el índice de Ubicuidad en Agua Subterránea (GUS) a partir del tiempo de vida media del plaguicida ($T_{1/2}$) y del coeficiente de adsorción en suelos (K_{OC}) (Gustafson, 1989).

$$\text{GUS} = \text{Log} (T_{1/2}) \cdot (4 - \text{Log}K_{OC}) \quad [3]$$

A partir de este índice los plaguicidas se pueden clasificar atendiendo a su movilidad, tal y como se presenta en la Tabla 11.

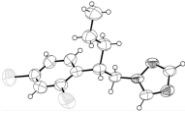
Tabla 11. Clasificación de los plaguicidas en función del índice de GUS

Índice de GUS	Clasificación
< 1,8	Baja movilidad
1,8 - 2,8	Movilidad media
> 2,8	Alta movilidad



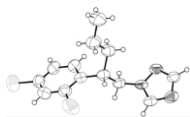
Teniendo en cuenta lo indicado, procedimos a calcular el índice de GUS para el penconazol utilizando para ello por un lado, el valor de $T_{1/2}$ típico en suelo (Agriculture & Environment Research Unit, 2011, FOOTPRINT, 2011), y por otro, el logaritmo del valor medio obtenido a partir de los K_{OC} determinados en los dos suelos estudiados. El índice de GUS obtenido resultó ser de 4,51 lo que nos indica que el penconazol presenta una alta movilidad.

Si tenemos en cuenta que al evaluar el potencial contaminante de un plaguicida es necesario también considerar conjuntamente su vida media y su coeficiente de adsorción, dado que el penconazol posee un valor de K_{OC} relativamente pequeño y un valor de vida media elevado, podemos inferir que este plaguicida que además se aplica directamente al suelo, presenta una importante amenaza para el medioambiente dado su alto potencial de lixiviación. Ahora bien, hay que señalar que la enmienda mediante la adición de arcilla, y en alto porcentaje, podría ser un método económico y nada engorroso para paliar el proceso de lixiviación.



*"Efecto de la utilización de arcilla como enmienda
frente a la contaminación potencial por penconazol en suelos argelinos"*

PARTE III. CONCLUSIONES



5. CONCLUSIONES

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

5.1. Caracterización físico-química de los adsorbentes

Suelos S1 y S2

i) Tanto el suelo S1 originario de Messerghine como el suelo S₂ procedente de la zona de Bouyakour-Boutlelis, son de textura arenosa-franco. Ambos presentan un bajo contenido en materia orgánica con bajo grado de mineralización y valores de conductividad bajos.

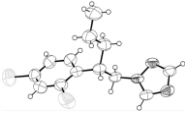
ii) Los valores de pH obtenidos junto con el elevado contenido en carbonatos en ambos suelos, nos permite señalar que, para el caso del S1 el tipo de carbonato dominante es el cálcico, mientras que para el S2 el carbonato dominante sería el sódico.

iii) Los suelos estudiados presentan una C.C.C. bastante baja, lo que es normal en suelos que contienen un bajo porcentaje de fracción arcilla y materia orgánica. De igual forma, el bajo valor de la acidez de cambio señaló un alto porcentaje de saturación en bases.

iv) En cuanto al valor de superficie específica, señalar que el suelo S2 presenta una superficie específica mayor que el S1, lo que se debe a una mayor presencia de la fracción arcilla.

5.2. Estudio del proceso de adsorción de penconazol

i) Las experiencias de adsorción de penconazol sobre los suelos originales mostraron que éstos presentaban una baja capacidad de retención, que aumentó con la adición de la arcilla de Maghnia.



ii) Las isotermas de adsorción de penconazol sobre los diferentes adsorbentes pueden ser clasificadas como del tipo S de la clasificación de Giles para los suelos originales, con tendencia a pasar a tipo C a medida que aumenta el porcentaje de arcilla en la muestra de suelo. Esto último indica que existe una partición constante de las moléculas de penconazol entre la disolución y el adsorbente.

iii) La adición de arcilla produce un incremento de la capacidad de adsorción de los dos suelos argelinos, siendo este incremento mayor a medida que lo es el porcentaje de arcilla empleado en la enmienda. Así, las muestras con un porcentaje de arcilla del 15% (S1-15 y S2-15) son las que presentan una capacidad de adsorción de penconazol más alta, del orden de 10 veces superior a la de los respectivos suelos originales.

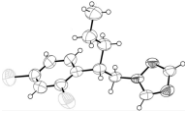
iv) En relación con el potencial contaminante del penconazol en el medio hídrico, el índice de GUS obtenido (4,51), nos indicó que este plaguicida presenta una alta movilidad y por tanto una gran tendencia a la lixiviación, pudiendo alcanzar de esta forma los acuíferos subterráneos.

v) La enmienda mediante la adición de arcilla y en alto porcentaje, en suelos con características como los aquí estudiados, podría ser un método económico y nada engorroso para paliar el proceso de contaminación por lixiviación potencial de plaguicidas de naturaleza similar al penconazol.

5.3 Competencias adquiridas y grado de adquisición

Durante la realización del Máster y del TFM he adquirido competencias de un carácter comprensivo, analítico y argumentativo que han favorecido mi nivel de apropiación y construcción de conceptos tanto en el ámbito académico como en mi desarrollo profesional.

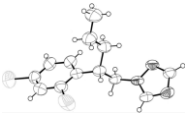
El trabajo en el laboratorio ha fortalecido mi capacidad de aplicar los conceptos teóricos en un nivel práctico, así como adquirir destrezas en el manejo y funcionamiento tanto del material como de los equipos, conjuntamente he mejorado mis conocimientos sobre las técnicas cromatográficas vistas en el curso, en concreto en la cromatografía de líquidos, gracias a la utilización de un equipo HPLC en las distintas experiencias de adsorción que he llevado a cabo.



Simultáneamente, la realización de la caracterización físico-química de los suelos, utilizando las técnicas indicadas, han contribuido a reforzar mis conocimientos teóricos, especialmente los adquiridos en los cursos de "Contaminación y remediación de suelos" y "Formulaciones de plaguicidas. Liberación controlada" además de mejorar mi comprensión de estas técnicas en la interpretación de los resultados obtenidos.

El manejo de bibliografía en otro idioma, de distintas bases de datos y de revistas científicas, el tratamiento de datos y la elaboración de la presente memoria, han acentuado mi capacidad para acceder por búsquedas electrónicas en bases de datos a literatura científica y técnica, así como consolidar mi habilidad para el manejo de herramientas informáticas y la capacidad para comprender y organizar pertinentemente la información.






Por último indicar que la interpretación y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo, con la ayuda y consejo de mis tutoras, me ha proporcionado nuevas herramientas para realizar un trabajo en el laboratorio más metódico y sistemático. Además de ayudarme a mejorar mis conocimientos teóricos de química en general, me ha servido para afianzar los conceptos fundamentales necesarios para la comprensión de todo lo relacionado con el suelo, sus propiedades y su potencial contaminación, a la vez que me han permitido conocer de cerca los pasos preliminares para estudiar posibles métodos de remediación mediante el uso de materiales naturales.

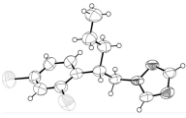


6. PROPUESTA DE CONTINUACIÓN

Como es bien sabido, existen muchas variables que condicionan el movimiento de un plaguicida hacia las zonas profundas del suelo. La complejidad de este hecho es lo que ha conducido a la diferencia existente entre datos estimados de lixiviado de plaguicidas y los valores reales observados.

Por esta razón, y con el fin de conocer en mayor profundidad la influencia que pueda presentar la enmienda en los suelos argelinos estudiados en lo que se refiere al proceso de adsorción de penconazol, consideramos necesario completar el estudio con los siguientes análisis:

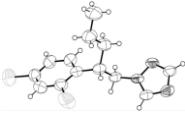
-  Caracterización físico-química completa de los suelos enmendados.
-  Estudio del proceso de adsorción de penconazol sobre los suelos originales enmendados con porcentajes de arcilla superiores a los empleados en este trabajo.
-  Estudio del proceso de desorción de penconazol en medio acuoso.
-  Estudio en régimen dinámico de la adsorción de penconazol sobre los suelos enmendados.
-  Estudio del proceso de adsorción de penconazol en suelos enmendados con diferentes porcentajes de materia orgánica.



7. BIBLIOGRAFÍA

1. **Agriculture & Environment Research Unit.** *"Pesticide Properties DataBase (PPDB)"* [Internet] University of Hertfordshire, United Kingdom [actualizada agosto de 2011, acceso febrero de 2011].

[\[http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm\]](http://sitem.herts.ac.uk/aeru/projects/ppdb/index.htm)
2. **Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.** *"Adsorption of gases in multimolecular layers."* J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
3. **Carrizosa M.J., Calderon M.J., Hermosín M.C., and Cornejo J.;** *"Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone"* Sci. Total Environ. 247, 285-293, (2000).
4. **Carson, R.L.;** *"Silent Spring, Riverside Press"*, Cambridge, MA, USA. (1962).
5. **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).
6. **Celis R., Koskinen W.C., Hermosín M.c., Cornejo J.;** *"Sorption and desorption of triadimefon by soils and model soil colloids"* J. Agric. Food Chem. 47, 776-781, (1999).
7. **Chen, X., Xia, X.; Wang, X.; Qiao, J.; Chen, H.;** *"A comparative study of sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes"*. Chemosphere, 83 (10), 1313-1319, (2011).
8. **Cornejo J. and Jamet P.;** *"Pesticide/soil interactions: some current research method"* Paris. Institut National de la Recherche Agronomique (INRA). pp 199-205 (2000).



9. **Cruz-Guzmán Alcalá, M.** *"La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales"*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, (2007).

10. **Ediciones Agrotécnicas S.L.** *"Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales"* [Internet] Madrid, España [actualizada junio de 2010, acceso junio de 2011].

[\[http://www.terralia.com/vademecum_de_productos_fitosanitarios_y_nutricionales/index.php?proceso=registro&numero=980\]](http://www.terralia.com/vademecum_de_productos_fitosanitarios_y_nutricionales/index.php?proceso=registro&numero=980).

11. **FAO;** *"Saline soils and their management"* [Internet] [actualizada 2010, acceso febrero de 2011]

[\[http://www.fao.org/docrep/x5871e/x5871e04.htm\]](http://www.fao.org/docrep/x5871e/x5871e04.htm)

12. **FAOSTAT;** *"Series cronológicas y de datos con relación a la alimentación y la agricultura"* [Internet] FAO [actualizada agosto de 2011, acceso septiembre de 2011].

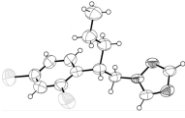
13. **Ferreira J.A., Martín- Neto L., Vaz C.M.P. and Regitano J.B** *"Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian Oxisol"*. J. Environ. Qual. 31, 1665-1670, (2002).

14. **FOOTPRINT** *"The FOOTPRINT pesticide properties database"*. [Internet] University of Hertfordshire [actualizada agosto de 2010, acceso febrero de 2011].

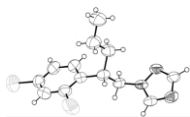
[\[http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/\]](http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/)

15. **Giles C.H., MacEvan T.H., Nakhwa S.N., and Smith D.,** *"Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurements of specific surface area of solids"*. J. Chem.Soc. 111; 3973-3993, (1960).

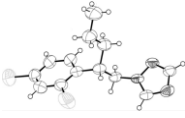
16. **Gómez, L., García, A., López, J. de D., and Navarrete, A.;** *"Adsorption of 2,4,5- T by active carbons from aqueous solution."* J. Chem. Tech. Biotechnol., 38, 1-13, (1987).



17. **Gustafson, D.I.**; "Groundwater Ubiquity Score: A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability *Environmental Toxicology and Chemistry*", 8, pp. 339-357, (1989).
18. **Holland, J.M., Frampton, G.K., Zilgy, T. and Wratten, S.D.**; "Arable acronyms analyse—a review of integrated arable farming systems research in Western Europe". *Ann. Appl. Biol.*, 125, 399-438, (1994).
19. **Jaynes W.F. and Vance G.F** "BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes". *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 1742-1749, (1996).
20. **Jury, W.A., Gardner, W.R., and Gardner, W.H**; "Soil Physics" John Wiley and Sons, Inc. New York. 328 p (1991).
21. **Lehmann M., Zouboulis A.I. and Matis K.A.**; "Removal of metal ions from diluted aqueous solutions a comparative study of inorganic sorbent materials" *Chemosphere* 39, 881-892, (1999).
22. **López, J. de D., Valenzuela, C., Jiménez, A. and Ramírez, A.**; "Retención de lauril-aril-sulfonato-sódico (*l.a.s.*) por un carbón activo." *An. Quim.*, 75, 186-190, (1979).
23. **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).
24. **McCarthy J.F. and Zachara J.M.**; "Subsurface transport of contaminants". *Environ. Sci. Technol.* 23, 496-502, (1989).
25. **Mercier L. and Pinnavaia T.J.**; "Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg^{2+} uptake" *Environ. Sci. Technol.* 32, 2749-2754, (1998).



26. **Natural Resources Conservation Service:** "Soil texture calculator". [Internet] Departamento de Agricultura de Estados Unidos [actualizada agosto de 2010, acceso febrero de 2011].
- [\[http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/\]](http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/)
27. **Navarro, S., Navarro, G;** "Temas de química agrícola". Editorial Academia, S.L. León, (1984).
28. **Pimentel, D.;** "Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics". J. Agric. Environ. Ethics, 8, 17-29, (1995).
29. **Porta, J., López-Acevedo, M.;** "Agenda de campo de suelos. Información de suelos para la agricultura y el medio ambiente" Ed. Mundi-Prensa (2005).
30. **Primo Yúfera E. y Carrasco Dorrien J.M.:** "Química Agrícola I Suelos y Fertilizantes". Editorial Alhambra (1981).
31. **Scarpato, A.; Romanelli, G.; Galgani, F.; Andral, B.; Amici, M.; Giordano, P.; Caixach, J.; Calvo, M.; Campillo, J.A.; Albadalejo, J.B.; Cento, A.; Benbrahim, S.; Sammari, C.; Deudero, S.; Boulahdid, M.; and Giovanardi, F.** "Western Mediterranean coastal waters - Monitoring PCBs and pesticides accumulation in *Mytilus galloprovincialis* by active mussel watching: The Mytilos project" J. Environ. Monit., 12, 924-935, (2010).
32. **Valenzuela, C.; García, A., and Bernalte, A.;** "Retención de *o*,*o*-dimetil, *s*-(2,metilamino-2,oxoetil) ditiofosfato (dimetoato) por vermiculitas homoiónicas.III. Aspectos termodinámicos." Ana. Quim., 83, 115-119, (1987).
33. **Yang, W.; Wang, L.; Lin, S.; Yang, J.; Wang, H.** "Study on manufacture of the novel modified bentonite and its adsorption properties of Cr(VI)". Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 23(6), 1004-1008, (2007).
-



34. Zhang R.D., Krzyszowska-Waitkus A.J., Vance, G.F. and Qi J.; *"Pesticide transport in field soils"* Adv. Environ. Res. 4, 59-68, (2000).