

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS MEDIANTE EXPERIENCIAS EN COLUMNAS

BELTRAN, J., MORELL, I. y HERNANDEZ, F.

*Grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales
Departamento de Ciencias Experimentales. Universidad Jaume I. Castellón*

Introducción

Además de los procedimientos en *batch*, mediante los cuales se obtienen las isothermas de adsorción una vez alcanzado el equilibrio (Beltrán *et al.*, 1995), es posible realizar el estudio de los procesos de adsorción mediante experimentos en columna en condiciones reales de flujo (situación de no equilibrio), que se asemejan más a las condiciones de la zona no saturada. Los flujos utilizados en dichos estudios son del orden de 1-100 ml·h⁻¹ (13-1300 mm·h⁻¹, en una columna de 0.8 cm² de sección), que, aunque más elevados que los flujos normales en la ZNS para suelos arcillo-arenosos (aprox. 0.2-0.8 mm·h⁻¹), están limitados por los equipos de bombeo utilizados (bombas HPLC o de FPLC). De cualquier forma, ambos procedimientos de determinación de los coeficientes de adsorción son complementarios, y se puede considerar que los experimentos en *batch* son un caso particular de los procedimientos en columna con flujo nulo.

Beltrán (1995) describe el procedimiento para la determinación de los coeficientes de adsorción en suelo (K_d), basado en experimentos en *batch* en condiciones de equilibrio. Sin embargo, numerosos estudios de campo y laboratorio indican que, en muchas ocasiones, el tiempo de residencia de un soluto en una zona determinada de suelo no permite alcanzar dicho equilibrio, de manera que las condiciones de no equilibrio rigen esencialmente los procesos de adsorción durante el transporte a través de la ZNS. Además, los procedimientos en *batch* utilizan relaciones agua-suelo muy elevadas (y poco reales), junto con operaciones físicas tales como agitación (a menudo intensa) y centrifugación. Una agitación vigorosa de la suspensión de suelo puede, según algunos autores, producir cambios en las características de la superficie del suelo.

Todo ello conduce a que, en los últimos años, se tienda a la utilización de procedimientos en flujo, ya que proporcionan una mejor representación del transporte de solutos en condiciones de campo.

Antes de realizar las experiencias de adsorción en columna es necesario determinar los coeficientes de adsorción en *batch* para los compuestos estudiados en los diferentes suelos, con el fin de diseñar las

experiencias y ajustar las condiciones de flujo, concentración de pesticida y tamaño de columna de suelo. Con este fin, se llevaron a cabo experimentos en *batch* para atrazina, simazina y glifosato en cinco suelos tomados en la zona de Gnangara Mound en Perth (Western Australia). Las características físico-químicas de los suelos empleados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Características físico-químicas de los suelos utilizados en los experimentos de adsorción en columna. Suelos obtenidos en Gnangara Mound, Perth (Western Australia).

SUELO	Prof (cm)	Humedad (%)	pH ¹	OC (%) ²	Al/Ti	Fe/Ti
HS Ap	0-5	0.4	5.56	0.9	240.8	30.6
HS B	120-140	2.2	5.54	0.1	189.2	28.6
LS Ap	0-20	0.7	3.35	2.9	14.2	1.2
LS A2	120	1.5	3.34	0.3	5.1	1.8
LS Bh	200	8.8	3.26	0.4	8.9	1.8

¹ pH determinado en una suspensión 1:1 con CaCl₂ 0.01 M

² Porcentaje de carbono orgánico

El diseño experimental utilizado fue similar al indicado en el estudio de coeficientes de adsorción de los pesticidas OP y OC en suelos de la parcela experimental (Beltrán *et al.*, 1995). Las concentraciones empleadas en dichos experimentos fueron 50, 100, 300 y 1000 ng·ml⁻¹ para triazinas, y 50, 200, 1000 y 5000 ng·ml⁻¹ para glifosato. La relación suelo/agua empleada fue de 1/2 (25 g de suelo y 50 ml de disolución de los pesticidas, en CaCl₂ 0.0005M).

Los coeficientes de adsorción (K_d) para los pesticidas y algunos de sus productos de degradación en los suelos estudiados, obtenidos mediante agitación en *batch*, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Coeficientes de adsorción (K_d), K_{oc} y constantes de Freundlich para los herbicidas estudiados y productos de degradación obtenidos mediante experimentos en *batch*.

	SIMAZINA			ATRAZINA			GLIFOSATO		
	K _d	K _{oc}	K _F	K _d	K _{oc}	K _F	K _d	K _{oc}	K _F
HS Ap	9.7	1089.9	18.7	7.0	786.5	9.8	196.7	22101	406.0
HS B	0.4	307.7	0.4	0.5	384.6	0.5	1814.0	1.4 x 10 ⁶	-
LS Ap	95.9	3318.3	239.0	88.6	3065.7	230.0	1.7	58.8	6.8
LS A2	1.2	413.8	1.4	1.6	551.7	2.4	1.1	379.3	3.1
LS Bh	2.0	555.6	2.3	2.4	666.7	3.2	1.2	333.3	3.8

	DESETIL ATRAZINA		AMPA	
	K _d	K _{oc}	K _d	K _{oc}
HS Ap	8.1	910	70.1	7876
HS B	0.3	231	95.6	73538
LS Ap	137	4740	11.1	384
LS A2	0.6	207	2.1	724
LS Bh	1.9	528	4.7	1306

Una vez obtenidos los coeficientes de adsorción en *batch* (K_d), se diseñaron los experimentos de adsorción en columna. El montaje experimental utilizado se muestra en la figura 1 y está basado en el utilizado por Kookana *et al.* (1992) para el estudio de los procesos de adsorción del ion fosfato en suelos.

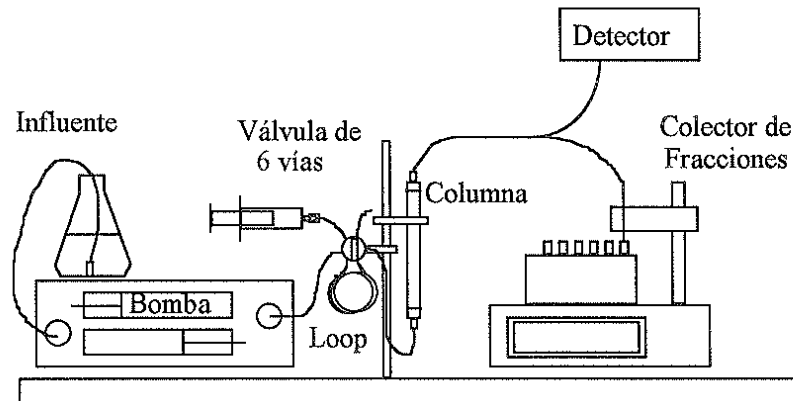


Figura 1. Montaje experimental para la realización de los experimentos de adsorción en columna.

Las diferentes columnas se prepararon empaquetando el suelo en la columna utilizando un Vortex y compactando con una varilla metálica. El empaquetamiento de la columna es importante, ya que de ello depende la existencia de canales o vías preferenciales en el interior, que pueden conducir a resultados poco fiables, que se traducirían en valores de K_d menores que el valor real. El suelo utilizado para rellenar las columnas fue previamente secado a temperatura ambiente y tamizado a 2 mm.

Determinación del volumen de poro de las columnas. Calidad del empaquetamiento

Para comprobar la calidad del empaquetamiento es necesario determinar el volumen de poro de la columna. Para ello, una vez rellenada la columna con la muestra de suelo se instala en el sistema indicado en la figura 1 y se acondiciona bombeando una disolución de CaCl_2 0.0005M ($10 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$) de forma que el suelo quede totalmente mojado y se elimine el aire presente en el mismo. A continuación, se realizan inyecciones de CaCl_2 0.00075, 0.001 y 0.0015 M mediante la válvula de 6 vías instalada entre la bomba y la columna. Se conecta la salida de la columna a un detector de conductividad y, a partir de los cromatogramas, se calcula el momento del pico utilizando las ecuaciones:

$$\mu_1 = \frac{\sum_i c_i t_i}{\sum_i c_i} \quad \mu_k = \frac{\sum_i c_i (t_i - t_0)^k}{\sum_i c_i}$$

donde c_i representa la altura de la abscisa en el punto t_i y t_0 corresponde al primer momento m_1 .

La forma del pico (gaussiano o no) permite identificar columnas con un empaquetamiento deficiente, que se traduce en picos deformados (sobrecargados, con cola u hombros) o picos dobles (vías preferenciales).

Estas experiencias de determinación del volumen de poro de las columnas se llevaron a cabo con cada una de las columnas preparadas. El tamaño y cantidad de suelo en cada columna se escogió en función de los coeficientes de adsorción obtenidos en los experimentos en *batch*, preparándose las columnas más largas (10 cm) con los suelos que presentaban menor retención de los pesticidas, y las más cortas para los suelos con mayor capacidad de retención, con el fin de no alargar excesivamente los experimentos de adsorción en columna. Las dimensiones de cada columna y cantidad de suelo empleada se muestran en la tabla 3.

Para cada columna se determinaron el primer y segundo momento. A partir del primer momento (t_0) se calculó el volumen de poro de cada columna sin más que transformar el tiempo en volumen mediante el flujo de la bomba (tabla 3). Es necesario corregir el volumen de poro calculado, en función del volumen muerto del sistema (sin columna). Este volumen muerto se determinó utilizando el mismo procedimiento indicado de inyecciones de CaCl_2 de diferentes concentraciones en un sistema sin columna. El valor para el volumen muerto del sistema utilizado fue de 0.51 ml.

El segundo momento del pico (s) es una medida de la calidad del empaquetamiento de la columna y se expresa como una desviación estándar (tabla 3).

Tabla 3. Características de las columnas de suelo utilizadas en los experimentos de adsorción. Volumen de poro.

Suelo	Masa (g)	Longitud (mm)	Volumen de poro (ml)	s	Densidad aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
HS Ap	13.7	111	3.68	4.0	1.57
HS B	1.53	10	0.51	1.5	1.94
LS Ap	1.34	10	0.61	1.9	1.71
LS A2	15.7	111	3.14	1.9	1.83

Experimentos de adsorción en columna

El siguiente paso fue la realización de las experiencias de adsorción de los pesticidas en cada una de las columnas preparadas. Dichas experiencias se llevaron a cabo mediante la obtención de las denominadas curvas de ruptura (*break through curves*).

El montaje experimental, fue similar al indicado anteriormente (figura 1) prescindiendo de la válvula de 6 vías y del detector, y conectando directamente la salida de la bomba a la parte inferior de la columna y la salida de la misma (parte superior) al colector de fracciones. La fase móvil (o influente) utilizada fue una disolución de atrazina, simazina y glifosato en

CaCl₂ 0.0005M. Se recogieron fracciones de efluente a intervalos regulares (correspondientes a un volumen de poro) que fueron analizadas por HPLC. Se tomaron y analizaron fracciones hasta que se completó la curva de adsorción (momento en que la concentración del efluente alcanza el valor del influente). Llegado este punto, se sustituyó el influente conteniendo pesticidas por una disolución de CaCl₂ 0.0005M, obteniéndose de este modo la curva de desorción.

Tabla 4. Diseño de las experiencias de adsorción en cada una de la columnas.

	Atrazina	Simazina	Glifosato
LS A2	$C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 1 ml·h ⁻¹ 10 ml·h ⁻¹	$C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 1 ml·h ⁻¹ 10 ml·h ⁻¹	$C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 1 ml·h ⁻¹ 10 ml·h ⁻¹
HS B			$C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 10 ml·h ⁻¹ 100 ml·h ⁻¹
HS Ap	$C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 1 ml·h ⁻¹ 10 ml·h ⁻¹	$C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 1 ml·h ⁻¹ 10 ml·h ⁻¹	
LS Ap	$C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 1 ml·h ⁻¹ 10 ml·h ⁻¹	$C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 1 ml·h ⁻¹ 10 ml·h ⁻¹	

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando flujos de 1 y 10 ml·h⁻¹ (excepto para glifosato en el suelo HS B, que debido al elevado valor de K_d necesitó flujos más altos de 10 y 100 ml·h⁻¹). En la tabla 4 se muestran las condiciones experimentales para cada una de las columnas preparadas, indicándose la concentración inicial y los flujos empleados.

En las figuras 2-4 se muestran las curvas de ruptura, tanto de adsorción como de desorción, obtenidas en los experimentos realizados con atrazina en las diferentes muestras de suelo. Las figuras 5-7 muestran las curvas obtenidas para la simazina y, finalmente, las figuras 8-9 muestran las curvas para el glifosato.

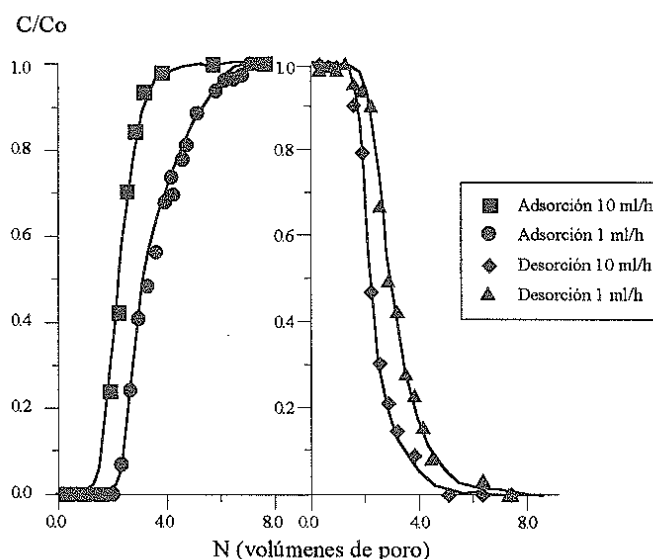


Figura 2. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para atrazina en el suelo LS A2. Concentración inicial 50 ng·ml⁻¹.

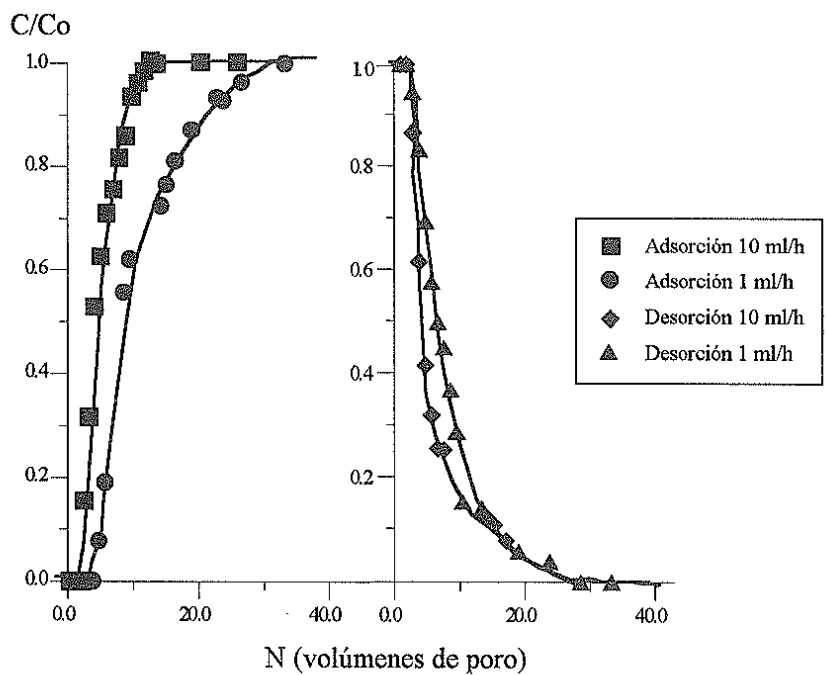


Figura 3. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para atrazina en el suelo HS Ap. Concentración inicial 50 ng.ml^{-1} .

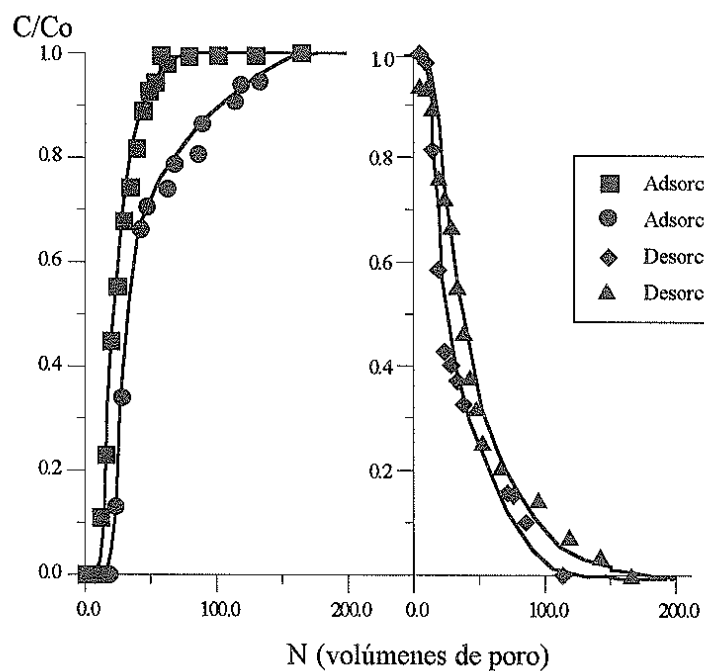


Figura 4. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para atrazina en el suelo LS Ap. Concentración inicial 50 ng.ml^{-1} .

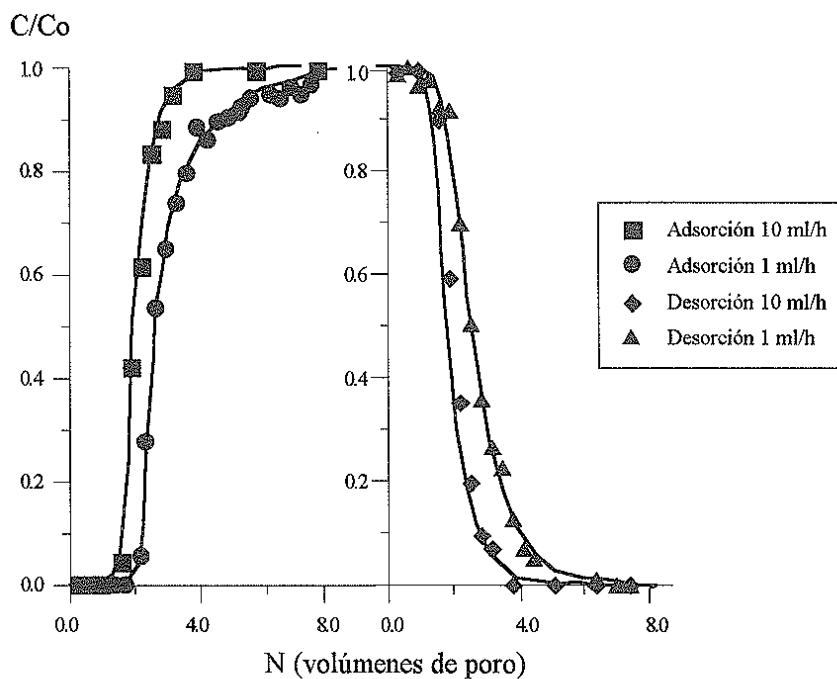


Figura 5. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para simazina en el suelo LS A2. Concentración inicial 50 ng.ml^{-1} .

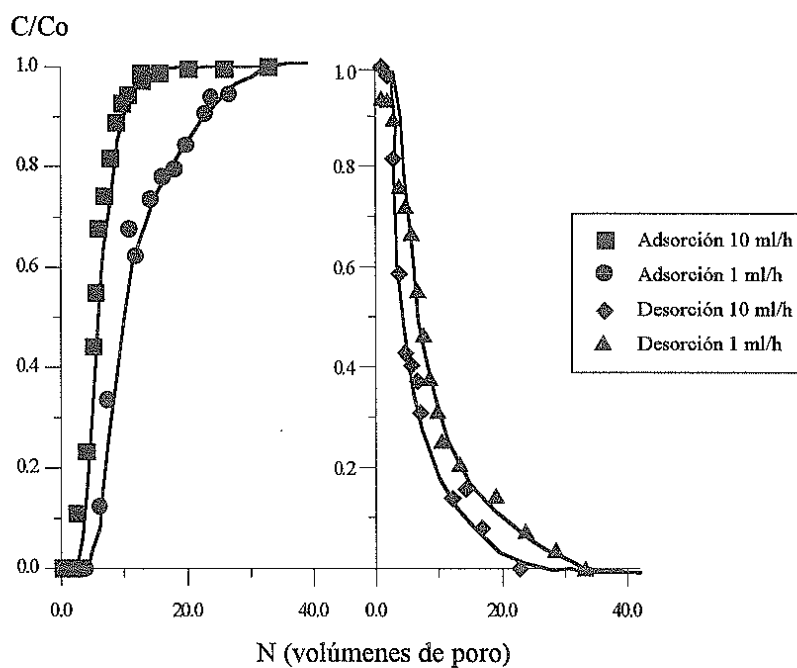


Figura 6. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para simazina en el suelo HS Ap. Concentración inicial 50 ng.ml^{-1} .

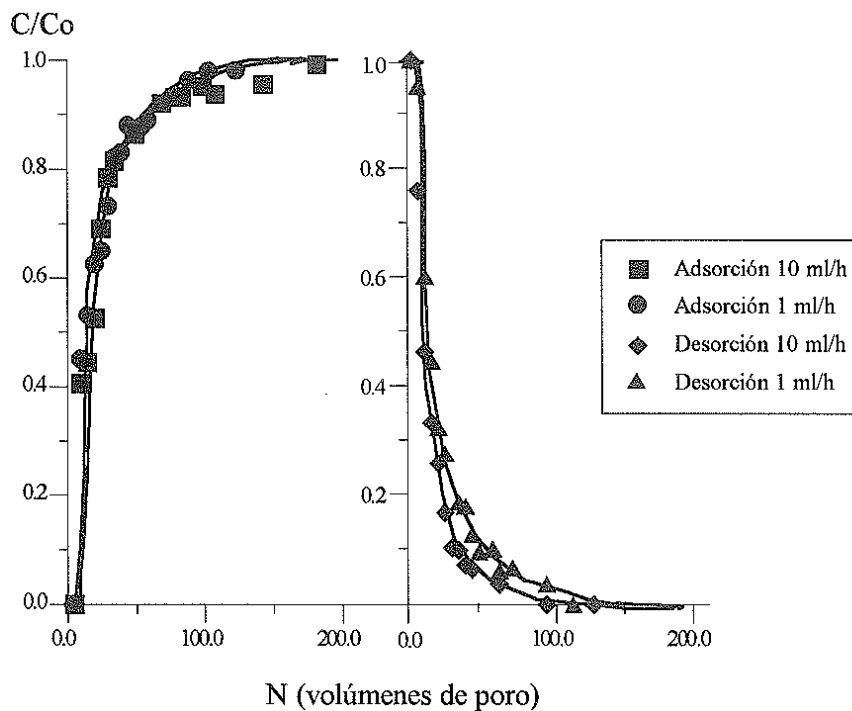


Figura 7. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para simazina en el suelo LS Ap. Concentración inicial $50 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$.

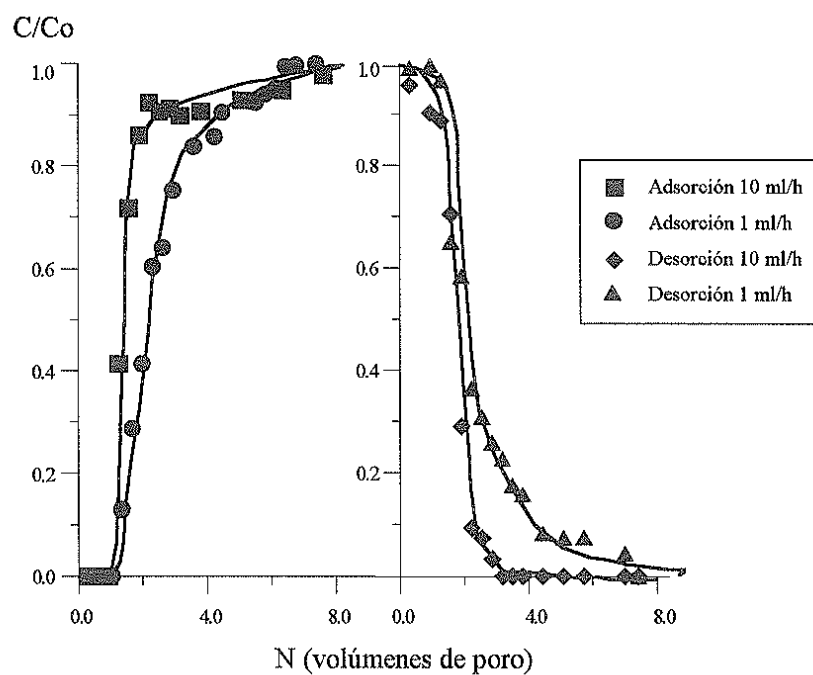


Figura 8. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para glifosato en el suelo LS A2. Concentración inicial $50 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$.

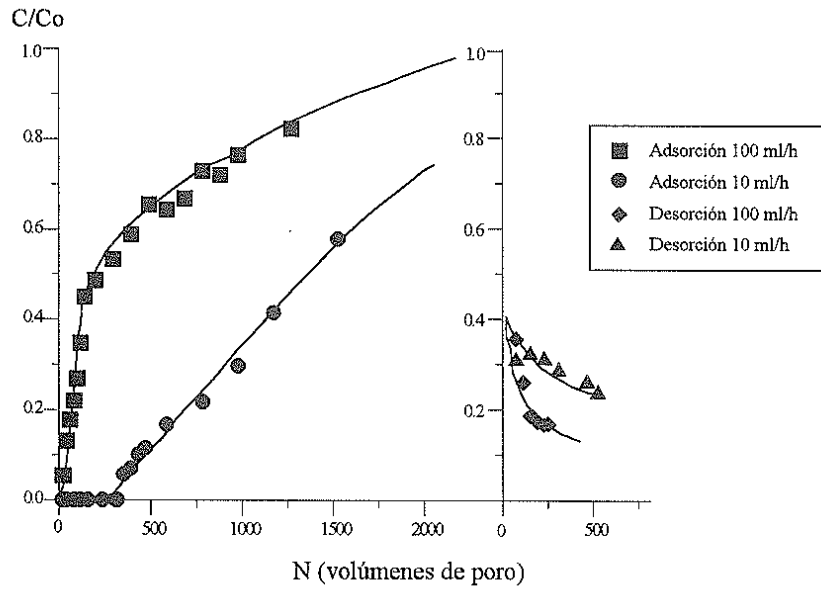


Figura 9. Curvas de ruptura (adsorción y desorción) para glifosato en el suelo HS B. Concentración inicial $100 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

A partir de las curvas de ruptura anteriores se pueden obtener los coeficientes de adsorción (K_d) mediante la integración a lo largo del eje y (C/C_0), desde cero hasta uno, del área comprendida entre la línea correspondiente a 1 volumen de poro y la curva experimental (A_1). El valor calculado corresponde a la cantidad de pesticida en la fase suelo (masa de pesticida adsorbida sobre el suelo). El cociente entre el área calculada y el área correspondiente a un volumen de poro (A_0 , que representa la cantidad de pesticida en disolución), corregido en función del volumen de poro y la masa de suelo, es el coeficiente de adsorción K_d (figura 10):

$$S_D = \frac{A_1}{A_0} \qquad K_d = \frac{S_D \cdot PV}{M}$$

donde PV representa el valor del volumen de poro y M la masa de suelo en la columna.

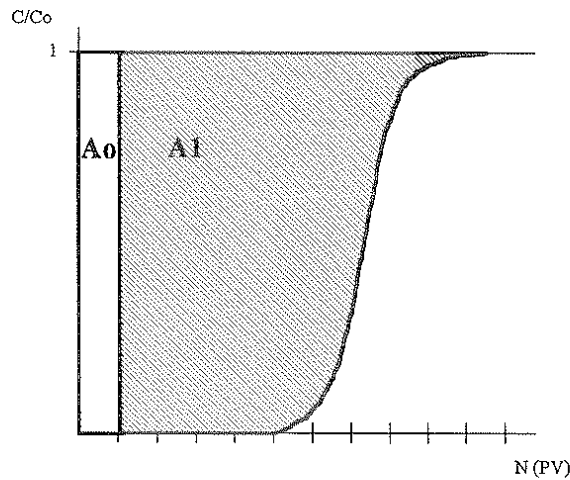


Figura 10. Ejemplo de curva de ruptura y determinación de las áreas correspondientes al cálculo de K_d .

Los resultados obtenidos al calcular los valores de K_d para cada pesticida en los diferentes experimentos de adsorción en columna se muestran en las tablas 5-7, donde se comparan con los K_d obtenidos a partir de los experimentos en *batch*.

Tabla 5. Coeficientes de adsorción (K_d) para atrazina obtenidos mediante experimentos de adsorción en columna. Comparación con los valores de K_d obtenidos mediante experimentos en *batch*.

Suelo	Adsorción			Desorción		
	10 ml·h ⁻¹	1 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹ *	10 ml·h ⁻¹	1 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹
HS Ap	1.6	3.1	4.3	1.4	1.8	-
LS Ap	9.4	9.5	25.0	8.7	11.0	-
LS A2	0.3	0.5	1.2	0.3	0.5	-

* K_d obtenidos mediante experimentos en *batch*, flujo 0 ml/h.

Tabla 6. Coeficientes de adsorción (K_d) para simazina obtenidos mediante experimentos de adsorción en columna. Comparación con los valores de K_d obtenidos mediante experimentos en *batch*.

Suelo	Adsorción			Desorción		
	10 ml·h ⁻¹	1 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹ *	10 ml·h ⁻¹	1 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹
HS Ap	1.7	2.7	4.7	1.5	2.2	-
LS Ap	9.4	10.5	25.3	8.7	9.9	-
LS A2	0.2	0.4	1.0	0.2	0.4	-

* K_d obtenidos mediante experimentos en *batch*, flujo 0 ml/h.

Tabla 7. Coeficientes de adsorción (K_d) para glifosato obtenidos mediante experimentos de adsorción en columna. Comparación con los valores de K_d obtenidos mediante experimentos en *batch*.

Suelo	Adsorción			Desorción		
	10 ml·h ⁻¹	1 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹ *	10 ml·h ⁻¹	1 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹ *
LS A2	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	-
	100 ml·h ⁻¹	10 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹	100 ml·h ⁻¹	10 ml·h ⁻¹	0 ml·h ⁻¹
HS B	190	463	1814	-	-	-

* K_d obtenidos mediante experimentos en *batch*, flujo 0 ml/h.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que el proceso de adsorción está claramente influenciado por el flujo a través del suelo. Los valores de K_d son mayores cuanto menor es el flujo empleado, llegando al extremo en el caso de los estudios en *batch* (flujo 0 ml·h⁻¹) con los valores más altos de K_d . Esta diferencia es mayor en el caso de atrazina y simazina, con valores del orden de 2 veces mayores para los K_d obtenidos mediante experimentos en *batch*.

Por otro lado, se puede indicar que no existen efectos de irreversibilidad en la adsorción en columna, ya que los valores correspondientes a los K_d de desorción son muy similares a los K_d de

adsorción, indicando que el equilibrio es reversible, sin efectos de histéresis apreciables.

El efecto del flujo utilizado es especialmente notable en el caso del glifosato cuando se estudia el suelo HS B, en el que la diferencia entre los valores de K_d estimados (ya que no fue posible determinar los valores exactos debido a la larga duración de los experimentos) es muy elevada, indicando una situación de no equilibrio con una cinética de adsorción lenta.

Los resultados obtenidos muestran la utilidad de los estudios de adsorción en columna como complemento a la determinación de K_d mediante experimentos en *batch*. Además, es posible obtener una aproximación al comportamiento de los pesticidas en el suelo mediante el ajuste de los datos obtenidos en los experimentos en columna a modelos matemáticos de evolución de pesticidas a través de la zona no saturada. Dicha aplicación no se ha considerado ya que el campo que abarca es excesivamente amplio y queda fuera del marco de la presente investigación.

Referencias

- BELTRÁN, J. (1995). Análisis de residuos de plaguicidas seleccionados en suelos y aguas. Estudios de movilidad en la zona no saturada. *Tesis Doctoral. Universidad Jaume I*. 287 pp.
- BELTRÁN, J., HERNÁNDEZ, F. Y MORELL, I. (1995). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en *batch* (*En este mismo volumen*).
- KOOKANA, R., GERRITSE, S. y AYLMOORE, R., L.A.G. (1992). A method for studying nonequilibrium sorption during transport of pesticides in soil. *Soil Science* 154 (4): 344-349.

