

MEDIOAMBIENTE EN IBEROAMÉRICA

Visión desde la Física y la Química en los albores del Siglo XXI

Juan F. Gallardo Lancho
(Editor y coordinador)



**Sociedad Iberoamericana
de Física y Química Ambiental**



II-B

Tomo II

MEDIO AMBIENTE EN IBEROAMERICA

IV CONGRESO IBEROAMERICANO DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

(IV C.i.F.yQ.A.)

Cáceres (España)

Mayo (2006)

TOMO II-B

**Sociedad Iberoamericana
de Física y Química Ambiental**

<www.sifyqa.org.es>

Juan F. Gallardo Lancho
(Editor y Coordinador)

Juan F. Gallardo Lancho
(compilador)

APOYO TÉCNICO:

Lorena Alonso López

(Becaria CSIC)

Jesús Hernández Pombero

(Técnico CSIC)

© SiFyQA www.sifyqa.org.es.

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS.

PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DE ESTA
OBRA POR CUALQUIER PROCEDIMIENTO, INCLUIDA
LA FOTOCOPIA, SIN PERMISO ESCRITO DEL EDITOR

I.S.B.N.: 978-84-611-0352-2.

Impreso en España

Printed in Spain

Complejo Cultural "San Francisco".
Diputación Provincial de Cáceres.
CÁCERES (España)

Imprenta:

Diputación Provincial de Badajoz.

BADAJOS (España).

Sección IV. Ciclo y captura de C en Iberoamérica

AMEZQUITA, M. ^a C., E. MURGUEITIO, M. IBRAHIM y B. L. RAMÍREZ: Captura de carbono en sistemas de pasturas y silvopastoriles en cuatro ecosistemas de Iberoamérica tropical	455
ARTAXO, P., T. PAULIQUEVIS, L. V. RIZZO, L. L. LARA, C. PIRES Jr., M. PAIXÃO, S. Lucca: Mudanças climáticas globais e a amazônica	463
BÁEZ, A., J. D. ETCHEVERS, C. HIDALGO y C. PRAT: Emisión de CO ₂ en Tepetates (materiales volcánicos endurecidos) habilitados para la agricultura en Tlaxcala (México)	469
ETCHEVERS, J., A. BÁEZ, C. PRAT y C. HIDALGO: Distribución de C en fragmentos y agregados de materiales volcánicos endurecidos habilitados para la agricultura	477
FONSECA, F., A. MARTINS, T. DE FIGUEIREDO, A. GUERRA y C. NOGUEIRA: Avaliação do efeito de operações de preparação do terreno no armazenamento e distribuição de carbono em jovens povoamentos florestais	487
FRANCO MAASS, S.: Estimación de C almacenado en el bosque templado de un parque nacional de México.....	497
HERNÁNDEZ, G., I. IZQUIERDO, M. M. ALGUACIL, F. CARAVACA y A. ROLDÁN: Captura de carbono e indicadores de la rehabilitación edáfica de áreas degradadas por la minería en Moa (Cuba)	505
LEMOS DE SOUSA, M. J.: CO ₂ sequestration in coal seams: Are iberian pilot projects feasible?	515
VALDÉS-VELARDE, E., J. I. VALDÉS-HERNÁNDEZ, J. F. GALLARDO LANCHO, V. M. ORDAZ-CHAPARRO y J. PÉREZ-NIETO: El C edáfico en manglares de Nayarit (México).....	519

CAPTURA DE C EN DE CUATRO ECOSISTEMAS DE PASTOS Y SILVOPASTORILES DE IBEROAMERICA TROPICAL

María Cristina Amézquita, Enrique Murgueitio, Muhammad Ibrahim y Bertha L. Ramírez

Proyecto Captura de Carbono Cooperación Holandesa CO-010402, CIPAV-Universidad de la Amazonía-CIAT-CATIE-Universidad de Wageningen. Dirección de correspondencia: Parque Científico de CIAT, Aptdo. A. # 67-13, Cali (Colombia). m.amezquita@cgiar.org

Palabras Claves: Iberoamérica, trópico, carbono, pasturas, sistemas silvopastoriles

C sequestration in four ecosystems of prairies and Silvopastoral in Tropical Latin-America

Abstract

This research aims at identifying pasture and silvopastoral systems that provide economically attractive solutions to the farmer and offer environmental services, particularly recovery of degraded areas and C sequestration, in four tropical ecosystems of Iberoamérica vulnerable to climate change. Soil C stocks, C contents in biomass, and socio-economic indicators were evaluated. Four-year research results show that improved and well-managed pasture and silvopastoral systems represent solutions for the recovery of degraded areas as C-improved systems.

Introducción

La deforestación del bosque nativo y la conversión final de estas áreas en pasturas representa el más importante cambio en el uso del suelo en Iberoamérica Tropical (IT) en los últimos 50 años (Kaimowitz, 1996). El 77% del área agrícola de IT está hoy en pasturas (FAO, 2002). Por manejo inadecuado, más del 60% de estas tierras se encuentra en severo estado de degradación (CIAT, 1999-2005). Los sistemas de pasturas y silvopastoriles mejorados y bien manejados representan una importante alternativa de recuperación de áreas degradadas, son una actividad económica viable para el productor (Toledo, 1985) y como lo sugiere la literatura reciente, muestran un alto potencial de captura de C (Veldkamp, 1994). Los acuerdos del Protocolo de Kyoto (UNFCCC COP3, 1997) y subsiguientes de las Naciones Unidas (UNFCCC COP's 4-10, 1998-2004) podrían sugerir la reforestación de áreas que hoy se encuentran en pasturas degradadas, lo cual tendría implicaciones negativas sobre la producción económica y el bienestar social de los productores de IT, especialmente los medianos y pequeños. Es por tanto necesario encontrar alternativas sostenibles que combinen el alivio de la pobreza con producción económica y con oferta de servicios ambientales, en particular captura de C.

Objetivo

Este artículo presenta resultados de 4 años de investigación sobre la evaluación de acumulación de C en suelo y biomasa en una gama de sistemas de pasturas y silvopastoriles tropicales, comparándolos con bosque nativo (control positivo) y pastura degradada (control negativo) en cuatro ecosistemas de IT susceptibles a los efectos adversos del cambio climático: Laderas Andinas erosionadas, Colombia; Bosque Tropical Húmedo, Amazonía, Colombia; Bosque Tropical Subhúmedo, costa Pacífica de Costa Rica; y Bosque Tropical Húmedo, costa Atlántica de Costa Rica. El propósito de nuestra investigación es identificar, en cada ecosistema, sistemas de pasturas y silvopastoriles que representen una alternativa económicamente viable para el productor y que sean ambientalmente benéficos, contribuyendo a la recuperación de áreas degradadas y a la captura de C. En publicaciones anteriores (Amézquita *et al.*, 2003; Amézquita *et al.*, 2004; Buurman *et al.*, 2004; Llanderal and Ibrahim, 2004; Amézquita *et al.*, 2005 a, b, c) hemos reportado resultados parciales que se complementan con el presente artículo.

Metodología

Sitios experimentales.- La investigación de campo se realizó en fincas de productores en sitios representativos de cada ecosistema estudiado. En el ecosistema de Laderas Andinas erosionadas, Colombia, los sitios fueron Dovio (1900 m s.n.m., 1043 mm a⁻¹, 18,5 °C de temperatura media anual, pendientes entre 45-65 %, suelos medianamente ácidos con pH de 5,2-6,2 y pobres) y Dagua (1350 m.s.n.m., 1100 mm a⁻¹, 21,5 °C de temperatura media anual, pendientes entre 25-45 %, suelos ácidos con pH de 5,0-5,8 y pobres). En el ecosistema de Bosque Tropical Húmedo, Amazonía, Colombia, las evaluaciones se realizaron en dos sitios de diferente topografía: finca “La Guajira” (topografía plana,

400 m.s.n.m., 4500 mm a⁻¹, 32 °C de temperatura media, suelos muy ácidos con pH de 4,0-4.6 y pobres) y finca “Pekín” (topografía pendiente suave, con pendientes <10%, 258 m s.n.m., 4500 mm a⁻¹, 32 °C de temperatura media anual, suelos muy ácidos con pH de 4,0-4.6 y pobres). En el ecosistema Bosque Tropical Húmedo, Costa Rica, las evaluaciones se realizaron en Esparza (200 m s.n.m., 3500 mm a⁻¹, 29 °C de temperatura media anual, suelos menos ácidos que los de Amazonía con pH de 5,0-5.6 y pobres). Y en el ecosistema Bosque Tropical Subhúmedo, Costa Rica, las evaluaciones se realizaron en Pocora (200 m s.n.m., 2500 mm a⁻¹ con 5-6 meses de sequía, 27 °C de temperatura media anual, suelos similares a los de Esparza).

Evaluación de C.- Las evaluaciones de acumulación de C en suelo y biomasa se hicieron en sistemas de pasturas y silvopastoriles ya establecidos (de 10-20 años) en fincas ganaderas comerciales productivas. Para lograr estimaciones precisas se empleó un diseño muestral que controló las principales fuentes de variación en la captura de C (condiciones del sitio --altura, temperatura, precipitación, pendiente, tipo de suelo--; uso actual del suelo; historia de uso). Se utilizaron dos replicas espaciales/sistema, 12 puntos muestrales /replicación espacial/sistema y cuatro profundidades de suelo (0-10, 10-20, 20-40 y 40-100 cm). En cada punto muestral/profundidad se midió densidad aparente, textura, pH, C total, C oxidable, N total, P y CIC según métodos analíticos internacionales (USAD, 1996). El C total en raíces finas, raíces gruesas, biomasa aérea de pastura y de árboles se estimó siguiendo la metodología de CATIE y Universidad de Guelph (2000) para estimación de C en sistemas silvopastoriles, multiplicando la materia seca/ha de cada componente por los factores 0.35 (para estimar C en la pastura) y 0.42 (para estimar C en raíces y biomasa aérea en sistemas silvopastoriles). Para comparar estadísticamente el nivel de C en el suelo entre los diferentes sistemas, se corrigieron los contenidos de C por densidad aparente y se ajustaron a un peso fijo de suelo utilizando como valor de referencia el punto muestral de peso mínimo en cada ecosistema (Ellert *et al.*, 2002; Buurman *et al.*, 2004).

Evaluaciones Socio-económicas con productores.- El beneficio económico de invertir en sistemas mejorados de pasturas y silvopastoriles mejorados se evaluó a través de encuestas y talleres con productores. No presentamos en el este artículo los resultados de dicha investigación.

Resultados

Los cuadros 1-3 presentan las medias de acumulación de C en el suelo (ajustadas a un peso fijo de suelo), C en biomasa de la pastura, C en raíces finas, C en raíces gruesas, troncos y hojas, y C en el sistema total, junto con el % que el C de cada componente representa del C total del sistema en cada uso del suelo. Se muestran los resultados por ecosistema: Laderas Andinas, Colombia (cuadro 1) Bosque Tropical Húmedo, Amazonía, Colombia (cuadro 2) y Bosque Tropical Húmedo, Costa Rica (cuadro 3). Los cuadros muestran estadísticas descriptivas globales (N, media, CV %, Lsd₁₀) y resultados de la comparación estadística de C en el suelo entre los diferentes sistemas.

Los datos muestran que el C acumulado en el suelo representa del total de C acumulado en el sistema entre 95 y 98% en sistemas de pasturas (cuadros 1-3) y un 90% en un sistema silvopastoril de *Acacia mangium* + *Arachis pintoi* (cuadro 3). El C acumulado en raíces gruesas, troncos y hojas en el sistema silvopastoril de *A. mangium* + *A. pintoi* representa el 7% del total del sistema (cuadro 3). El C acumulado en raíces finas en sistemas de pasturas representa entre 3 y 8%, y el acumulado en la biomasa de la pastura entre 0,5 y 2,1% (cuadros 1-3). Según FAO (2001) el C en el suelo en un bosque tropical representa el 48% del C total acumulado por el sistema (suelo + biomasa). Utilizando este porcentaje, el bosque nativo muestra el mayor nivel de acumulación total de C con respecto a los demás usos del suelo (cuadros 1-3). Sin embargo, al considerar C en el suelo, se ven diferencias entre ecosistemas.

Los datos de Laderas Andinas, Colombia (cuadro 1) sugieren que en sitios de mayor altitud, menor temperatura, alta pendiente y suelos relativamente más fértiles, el bosque muestra los mayores niveles de C acumulado en el suelo (231, 186 y 155 t ha⁻¹ 1 m-eq., en sitios 1 y 2) siendo estas medias estadísticamente superiores a las de una pastura mejorada de *Brachiaria decumbens* (147 y 136 t ha⁻¹ 1 m-eq., en sitios 1 y 2) las cuales a su vez superan estadísticamente a las de una pastura degradada y un suelo degradado (136 y 97 t ha⁻¹ 1 m-eq., en sitios 1 y 2).

Cuadro 1. Carbono en Suelo y Biomasa en cada Sistema de Uso de Suelo. Laderas Andinas, Colombia¹.

Sitio 1: Dovio

Sistema de Uso del Suelo	C total en el suelo (t ha ⁻¹ 1 m-eq)	%	C total en la pastura (t ha ⁻¹)	%	C total en raíces finas (t ha ⁻¹)	%	C total en raíces gr. troncos y hojas (t ha ⁻¹)	%	C total en el sistema (t ha ⁻¹)
Bosque nativo	231 a ²	48,0 ³	-	-	4,6	1,2	244,5	50,8	480,1
<i>B. decumbens</i>	147 b	97,2	0,9	0,6	3,3	2,2	-	-	151,2
Banco forrajero	131 c	95,1	-	-	4,3	3,1	2,5	1,8	137,8
Pastura degradada	136 c	96,5	0,5	0,4	3,9	2,8	0,6	0,3	141,0
N (ptos muestr/sist)	24		40		24		8		
Media, CV(%), Lsd ₁₀	161, 20, 18								

Sitio 2: Dagua

Sistema de Uso del Suelo	C total en el suelo (t ha ⁻¹ 1 m-eq)	%	C total en la pastura (t ha ⁻¹)	%	C total en raíces finas (t ha ⁻¹)	%	C total en raíces gr. troncos y hojas (t ha ⁻¹)	%	C total en el sistema (t ha ⁻¹)
Bosque-40 años	186 a ²	48,0 ³	-	-	2,6	0,9	198,0	51,1	386,6
Bosque-15 años	155 ab	48,0 ³	-	-	2,2	0,9	165,0	51,1	322,2
Reg nat past degr	142 b	97,1	0,5	0,3	3,2	2,2	0,6	0,4	146,3
<i>B. decumbens</i>	136 b	93,7	0,8	0,6	8,3	5,7	-	-	145,1
Banco forrajero	90 c	94,7	-	-	2,5	2,6	2,6	2,7	95,1
Suelo degradado	97 c	98,4	-	-	1,6	1,6	-	-	98,6
N (ptos muestr./sist)	24		40		24		8		
Media, CV(%), Lsd ₁₀	135, 25, 30								

¹ Resultados 2002-2005 Proyecto "Captura de Carbono - Cooperación Holandesa CO-010402", Publicación Interna no. 14 (Junio 2005).

² Medias con letras distintas difieren estadísticamente con una probabilidad de error del 0.10.

³ Ante ausencia de información propia se usó el % citado por FAO (2001) para bosques tropicales de América.

Los datos de Bosque Tropical Húmedo, Amazonía, Colombia (cuadro 2) y de Bosque Tropical Húmedo, Costa Rica (Cuadro 3) muestran una situación diferente al de Laderas Andinas en lo referente a niveles de C acumulado en el suelo. En la Amazonía plana, caracterizada por sitios bajos, cálidos, húmedos, de suelos extremadamente ácidos y pobres con una tasa alta de reciclaje de nutrientes, los sistemas mejorados de pasturas de *Brachiaria humidicola* en monocultivo, *Brachiaria humidicola* + leguminosas nativas, *Brachiaria decumbens* en monocultivo y *Brachiaria decumbens*+leguminosas nativas, muestran niveles de C en el suelo (144, 138, 128, 124 t ha⁻¹ 1 m-eq) estadísticamente superiores a los del bosque nativo (107 t ha⁻¹ 1m-eq). En la Amazonía de pendiente suave los sistemas mejorados de pasturas muestran niveles de C en el suelo (172 y 159 t ha⁻¹ -1 m-eq.) estadísticamente superiores a los encontrados en una pastura degradada (129 t ha⁻¹ -1m-eq.). En el Bosque Tropical Húmedo, Costa Rica (cuadro 3) en sitios bajos, cálidos, de suelos ácidos y pobres, los sistemas mejorados de pasturas y silvopatoriles de *Brachiaria brizantha* + *Arachis pintoi*, *I. ciliare*, *Acacia mangium* + *Arachis pintoi*, y *Brachiaria brizantha* en monocultivo, muestran niveles de acumulación de C en el suelo (181, 170, 165, 138 t ha⁻¹, referido a -1,00 m) estadísticamente superiores a los del bosque nativo (134 t ha⁻¹, referido a -1,00 m) y a los de una pastura degradada (95 t ha⁻¹ considerando -1,00 m).

Cuadro 2. Carbono en Suelo y Biomasa. Bosque Tropical Húmedo, Amazonía. Colombia¹
Sitio 1: Finca “La Guajira”, topografía plana

Sistema de Uso del Suelo	C total en el suelo (t ha ⁻¹ 1m-eq)	%	C total en la pastura (t ha ⁻¹)	%	C total raíces finas (t ha ⁻¹)	%	C total raíces gr. troncos y hojas (t ha ⁻¹)	%	C total en el sistema (t ha ⁻¹)
<i>B. humidicola</i>	144 a ²	95,5	1,9	1,3	4,9	3,2	-	-	150,8
<i>B. humidicola</i> + leg	138 b	94,8	2,1	1,4	5,5	3,8	-	-	145,6
Reg. nat. past. degr.	134 b	97,3	1,3	0,9	2,4	1,7	-	-	137,7
<i>B. decumbens</i> + leg	128 c	96,7	1,2	0,9	3,2	2,4	-	-	132,4
<i>B. decumbens</i>	124 c	97,7	1,1	0,9	1,8	1,4	-	-	126,9
Bosque nativo	107 d	48,0 ³	-	-	-	-	115,9	52,0	222,9
N (ptos muestr/sist)	27		45		27				
Media, CV(%), Lsd ₁₀	129, 10, 5								

Sitio 2: Finca “Pekín”, topografía pendiente suave

Sistema de Uso del Suelo	C total en el suelo (t ha ⁻¹ 1m-eq)	%	C total en la pastura (t ha ⁻¹)	%	C total en raíces finas (t ha ⁻¹)	%	C total raíz gr. troncos y hojas (t ha ⁻¹)	%	C total en el sistema (t ha ⁻¹)
Bosque nativo	181a ²	48,0 ³	-	-	-	-	196,1	52,0	377,1
<i>B. decumbens</i> + leg	172b	98,1	0,9	0,5	2,4	1,4	-	-	175,3
<i>B. humidicola</i>	159 c	96,6	1,1	0,7	4,5	2,7	-	-	164,6
Pastura degradada	129 d	97,4	0,9	0,7	2,6	1,9	-	-	132,5
N (ptos muestr/sist)	27		45		27				
Media, CV(%), Lsd ₁₀	144, 11, 7								

Cuadro 3. Carbono en Suelo y Biomasa en cada Sistema de Uso del Suelo¹
Pocora, Bosque Tropical Húmedo, Costa Rica

Sistema de Uso del Suelo	C total en el suelo (t ha ⁻¹ 1m-eq)	%	C total en la pastura (t/ha)	%	C total raíces finas (t/ha)	%	C total en raíces gr. troncos y hojas (t/ha)	%	C total en el sistema (t/ha)
<i>B. brizantha</i> + <i>A. pintoi</i>	181 a ²	98,4	1,5	0,8	1,5	0,8	-	-	184,6
Pastura <i>I. ciliare</i>	170 a	97,5	1,7	1,0	2,8	1,5	-	-	174,8
<i>A. mangium</i> + <i>A. pintoi</i>	165 b	90,0	1,0	0,6	4,4	2,4	12,9	7,0	183,3
<i>B. brizantha</i>	138 c	98,1	1,6	1,1	1,8	0,8	-	-	141,0
Bosque nativo	134 c	48,0 ³	-	-	-	-	145,2	52,0	279,2
Pastura degradada	95 d	95,0	1,6	1,6	3,8	3,4	-	-	100,6
N (ptos muestr/sist)	24		40		24				
Media, CV(%), Lsd ₁₀	150, 24, 14								

¹ Resultados 2002-2005 Proyecto “Captura de Carbono-Cooperación Holandesa CO-010402”, Publicación Interna No. 16 (Diciembre 2005).

² Medias con letras distintas difieren estadísticamente con una probabilidad de error del 0.10.

³ ante ausencia de información propia se usó el % citado por FAO (2001) para bosques tropicales de América.

Los datos obtenidos en los ecosistemas de Bosque Tropical Húmedo de Amazonía, Colombia y de Costa Rica (cuadros 2-3) sugieren que, en sitios bajos, cálidos, húmedos, con suelos ácidos y pobres, con tasas altas de reciclaje de nutrientes, los sistemas de pasturas y silvopastoriles adaptados a éstos ambientes, mejorados y bien manejados por el productor, muestran un papel importante en la recuperación de áreas de pasturas degradadas por su alto potencial de captura de C. Por otra parte, el alto nivel de C acumulado por el bosque nativo en su biomasa de raíces, troncos y hojas permitiría estimar la pérdida potencial de C al talar un bosque nativo en estos ecosistemas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en estos cuatro años de investigación (2002-2005) en los ecosistemas tropicales considerados sugieren: (1) En términos de C acumulado en el sistema total (suelo + biomasa) el bosque nativo presenta los mayores niveles en todos los ecosistemas, seguido por sistemas mejorados de pasturas, silvopastoriles, regeneración natural de pasturas degradadas, y por último por pastura o suelo degradados. En sistemas de pasturas y silvopastoriles, el C acumulado en el suelo representa un altísimo porcentaje del C total del sistema (90% en un sistema silvopastoril de *Acacia mangium*+*Arachis pintoi*, y entre 95-98% en sistemas de pasturas). (2) En términos de C acumulado en el suelo, sin embargo, los sistemas de pasturas y silvopastoriles mejorados y bien manejados muestran niveles comparables o aún mayores que los del bosque nativo, dependiendo de las condiciones climáticas y ambientales del sitio. Nuestra investigación indica que estos sistemas deben ser considerados como alternativas atractivas desde el punto de vista económico y ambiental, en especial por su capacidad de recuperar áreas degradadas y su potencial de captura de C.

Referencias

- Amézquita, M.C., Ibrahim, M., Buurman, P. y Amézquita, E., 2005 a. Carbon Sequestration in Pastures, Silvo-pastoral Systems and Forests in Four Regions of the Latin American Tropics. Published at Special Issue of Journal of Sustainable Forestry, 21 (1): 21-49 .
- Amézquita, M.C., Ibrahim, M., Buurman, P. y Amézquita, E., 2005 b. Carbon Sequestration in Pastures, Silvo-pastoral Systems y Forests in Four Regions of the Latin American Tropics. Published in: Montagnini, F. 2005. (Editor). Environmental Services of Agroforestry Systems. Haworth Press. New York. En prensa.
- Amézquita, M.C., Buurman, P., Murgueitio, E. y Amézquita, E., 2005 c. Carbon Sequestration Potential of Pasture and Silvo-pastoral Systems in the Tropical Andean Hillsides. Published in: Lal, R. *et al.* (Editors). Carbon Sequestration in Soils of Latin America. The Haworth Press, Inc., Binghamton, NY 13904-1580, U.S.A. En prensa.
- Amézquita, M.C., M. Ibrahim y P. Buurman. 2004. Carbon sequestration in pasture, agro-pastoral, and silvo-pastoral systems in the American Tropical Forest Ecosystem. In Proc. 2nd Intl. Congress in Agroforestry Systems, Mérida, Mexico, February 2004: 61-72.
- Amézquita, M.C. 2003. Evaluation and Analysis of Carbon Stocks in Pasture, Agro-pastoral, and Silvo-pastoral Systems in Sub-ecosystems of the American Tropical Forest. En M.C. Amézquita y F. Ruiz (eds). Two-year Project Achievements. Internal Publication no. 9, Carbon Sequestration Project "The Netherlands Cooperation CO-010402", Fourth International Coordination Meeting. December 2003, CIAT, Cali, Colombia.
6. Buurman, P., M. Ibrahim y M.C. Amézquita. 2004. Mitigation of greenhouse gas emissions by silvopastoral systems: optimism and facts. In Proc. 2nd Intl. Congress in Agroforestry Systems, Mérida, Mexico, February 2004.
- CATIE y Guelph, 2000. Evaluaciones de carbono en sistemas silvopastoriles. Publicación interna, Proyecto de Agroforestería Tropical, CATIE.
- CIAT (Centro Internacional de Agricultura Tropical). 1999-2005. Tropical Forages Project Annual Reports. Cali, Colombia.
- Ellert, B.H., H.H. Janzen y T. Entz. 2002. Assessment of a method to measure temporal change in soil carbon storage. Soil Sci. Soc. Am. J. 66:1687-1695.
- FAO. 2002. Food balance sheets. FAO, Roma.
- FAO. 2001. State of the World's Forests. FAO, Roma.
- Kaimowitz, D. 1996. Livestock and deforestation Central America in the 1980s and 1990s: a policy

perspective. Center for International Forestry Research (CIFOR), Special Publication, Jakarta. pp. 88.

- Llenderal, T. y M. Ibrahim. 2004. Biophysical Analysis: Advancement Report Sub-humid and humid Tropical Forest, Costa Rica. In Six-months Report no. 5, Internal Document no. 11, Carbon Sequestration Project The Netherlands Cooperation CO-010402, Cali, Colombia.
- Toledo, J. M. 1985. Pasture development for cattle production in the major ecosystems of the tropical American lowlands. In Proc. of the XV Intl. Grasslands Congress, pp. 74-81. Kyoto, Japan.
- UNFCCC COP10*. 2004. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its tenth session, December 6-17, 2004, Buenos Aires, Argentina.
- UNFCCC COP9*. 2003. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its ninth session, December 1-12, 2003, Milan, Italy.
- UNFCCC COP8*. 2002. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its eighth session, October 23 – November 1, 2002, New Delhi, India.
- UNFCCC COP7*. 2001. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its seventh session, October 29 – November 9, 2001, Marrakech, Morocco.
- UNFCCC COP6*. 2000. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its sixth session, November 13-24, The Hague, The Netherlands.
- UNFCCC COP5*. 1999. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its fifth session, October 25 – November 5, 1999, Bonn, Germany.
- UNFCCC COP4*. 1998. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its fourth session, November 2-13, 1998, Buenos Aires, Argentina.
- UNFCCC COP3*. 1997. United Nations Framework Convention on Climate Change, Conference of the Parties at its third session, December 1-10, 1997, Kyoto, Japan.
- USDA*. 1996. Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report No. 42, Version 3, United States Department of Agriculture, Washington D. C., U.S.A., 693 pp.
- Veldkamp, E. 1994. Organic carbon turnover in three tropical soils under pasture after deforestation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 175-180.

MUDANÇAS CLIMÁTICAS GLOBAIS E A AMAZÔNIA

Paulo Artaxo, Theotonio Pauliquevis, Luciana V. Rizzo, Luciene L. Lara, Carlos Pires Jr., Melina Paixão, Silvia de Lucca

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Rua do Matão, Travessa R, 187, São Paulo 05508-900, S. P., Brasil. artaxo@if.usp.br

Global climate changes and the Amazonia

Abstract

The Amazon region is undergoing a strong land-use change process, with significant forest areas being converted to pasture or croplands. The Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) is analyzing the global change impacts in Amazonia, as well as the processes that are critical for the sustainability of the region. The biomass burning emissions changes the atmospheric chemistry of a significant part of South America, with important effects in the ecosystem. Ozone concentrations increase from the background values of around 12 ppb to values exceeding 100 ppb for large areas. Aerosol concentrations larger than 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ are frequently observed, and aerosol optical thickness of 3-4 at 500 nm is observed. As a result of this very high aerosol loading, the radiation balance is strongly affected, with changes in the diffuse to direct radiation, as well as strong reduction in the radiation flux reaching the ground. The photosynthesis process is altered, with enhancement of the Net Ecosystem Exchange (NEE) for low aerosol loadings, due to the increase in diffuse radiation. For high aerosol loading, up to 60% of the incoming photosynthetic radiation is absorbed, significantly reducing the carbon uptake by the vegetation. The cloud formation mechanisms are strongly affected when the concentration of cloud condensation nuclei changes from 200-300 CCN/cc in the wet season to 5,000-10,000 CCN/cc in the dry season. The cloud droplet radius is reduced from values of 18 to 25 micrometres in the wet season to 5 to 10 micrometres in the dry season, suppressing cloud formation and the occurrence of precipitation for some conditions. The aim of the atmospheric chemistry component of the LBA experiment is to understand these processes and help to build up an environmentally sustainable strategy for the development of the Amazon region.

Key words: Amazonia, aerosols, rainfall, atmospheric chemistry, greenhouse gases, ozone.

Introdução

A região Amazônica tem sofrido nas últimas décadas significativa mudança no padrão de uso do solo, através de intenso processo de ocupação humana (Nobre et al., 1996). Estas alterações no uso do solo são responsáveis por emissões significativas de gases traço e partículas de aerossóis para a atmosfera, através das queimadas, tanto de áreas de pastagem quanto de floresta primária (Artaxo et al., 1990, 1998, 2002), que são objeto de estudo da componente de química atmosférica do LBA - Experimento de Grande Escala da Biosfera e Atmosfera da Amazônia (Nobre, 1996). Além das emissões de queimadas, a floresta Amazônica, por sua localização tropical e seu intenso metabolismo é uma fonte natural importante de gases traço, aerossóis e vapor de água para atmosfera global (Andreae e Crutzen, 1997). A intensa atividade convectiva lança estes constituintes atmosféricos a grandes altitudes, onde podem ser transportados de modo eficiente a longa distância. A região Amazônica é uma das fontes principais naturais de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera global, com significativas emissões de hidrocarbonetos como isopreno e terpenos, além de uma grande variedade de compostos oxigenados. A grande disponibilidade de radiação solar e a grande quantidade de vapor de água na atmosfera são características que favorecem uma alta reatividade química atmosférica na região tropical (Andreae e Crutzen, 1997). A floresta fornece a maior parte das partículas que atuam como núcleo de condensação de nuvens (NCN), efetivamente controlando os mecanismos de formação de nuvens e precipitação (Artaxo et al., 2003).

A composição química da atmosfera amazônica sofre grandes mudanças na época da seca, devido às emissões de gases traço e partículas de aerossóis provenientes de queimadas de pastagens e floresta. A intensa atividade de desflorestamento e conseqüente emissão de gases e partículas decorrentes das queimadas durante a estação seca têm implicações importantes a nível local, regional e global (Artaxo et al., 1998, 2002). As queimadas são uma significativa fonte de vários gases de “efeito

estufa” como CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ e N₂O (óxido nitroso). Também contribuem com emissões significativas de CO, NO₂ (dióxido de nitrogênio), HCNM (Hidrocarbonetos não metano) cloreto e brometo de metila, compostos orgânicos voláteis (VOCs) e dezenas de outros gases. De particular importância sobre as características químicas e radiativas são as emissões de precursores de O₃, gás formado através de reações fotoquímicas a partir de emissões de queimadas. As emissões de gases precursores da formação de ozônio pelas queimadas fazem com que as concentrações deste importante gás atinjam níveis que podem ser danosos à floresta não queimada, a milhares de quilômetros das áreas, pois o ozônio é fitotóxico, danificando os estômatos das folhas. O transporte à longa distância de gases traços e partículas de aerossol seguem o padrão de circulação atmosférica, fazendo com que as emissões da floresta amazônica saiam do continente Sul-Americano por duas vias principais: o Oceano Pacífico tropical e o oceano Atlântico Sul.

O papel das partículas de aerossóis no balanço de radiação atmosférica na Amazônia

Entender o papel das partículas de aerossóis emitidas naturalmente pela floresta amazônica na regulação dos mecanismos de produção de nuvens e do balanço radiativo atmosférico tem sido uma tarefa prioritária da componente de química atmosférica do LBA. Diversos experimentos em grande escala foram realizados em Rondônia e Manaus (Artaxo et al., 2002). Na estação chuvosa, onde predominam as emissões naturais antropogênicas, a concentração de partículas de aerossóis é da ordem de 10 a 15 µg m⁻³, com uma concentração em termos de número da ordem de 100 a 300 partículas por cm⁻³. Na estação seca, por causa das emissões de queimadas, a concentração em massa sobe para cerca de 300 a 600 µg m⁻³, enquanto que o número de partículas sobe para 15.000 a 30.000 partículas por cm⁻³. A maioria das partículas biogênicas encontra-se na fração grossa, com diâmetros maiores que 2 µm, e tem como constituição principalmente fungos, esporos, fragmentos de folhas, bactérias, em uma enorme variedade de partículas. A maior parte das partículas são orgânicas, com traços de potássio, cálcio, magnésio, enxofre, fósforo, zinco e outros elementos (Artaxo et al., 1990). Elas também são solúveis em água, o que explica suas propriedades de nucleação de nuvens, atuando eficientemente como núcleo de condensação de nuvens. A **Fig. 1** apresenta a concentração de partículas de aerossóis em Alta Floresta, norte do estado do Mato Grosso, de 1992 a 2002. Observam-se concentrações muito reduzidas de partículas na estação chuvosa, (da ordem de 10 a 15 µg/m³) enquanto no período de agosto a outubro, concentrações altíssimas são observadas (maiores que 100 µg/m³). Estas altas concentrações têm efeito importante sobre a saúde da população da região amazônica, com o aumento da incidência de doenças respiratórias. Também tem efeitos importantes no balanço de radiação atmosférico, atenuando até 70% da radiação incidente, afetando o funcionamento do ecossistema amazônico. Eventualmente este efeito se estende fora da região amazônica, devido ao transporte a longa distância da pluma de partículas. A região dos Andes e o sul da América do sul são regiões particularmente afetadas por este transporte a longa distância, de acordo com estudos do INPE/CPTEC.

O experimento LBA está operando uma rede de fotômetros solares em parceria com a NASA, que mede continuamente a chamada espessura ótica de aerossóis, que expressa a quantidade total de partículas da coluna atmosférica integrada. A **Fig. 2** apresenta a série temporal da espessura ótica de aerossóis para Rondônia, para o comprimento de onda de 550 nanômetros mostrando um impacto significativo da quantidade de aerossóis no balanço radiativo.

A força radiativa direta dos aerossóis na superfície foi calculada no espectro solar com o programa de transferência radiativa SBDART. O fluxo solar total descendente na superfície (W/m²) foi calculado, assumindo uma profundidade ótica dos aerossóis de ‘background’ de 0.10 para o comprimento de onda de 550 nm, baseado em medidas de climatologia da rede AERONET. Para profundidade ótica de 1, por exemplo, a força radiativa correspondente pode ser tão alta quanto -127 Wm⁻². Para uma espessura ótica de aerossóis da ordem de 2.5 a 3, a redução do fluxo de radiação na superfície pode ser de 250 watts m⁻². A redução no fluxo fotossintético (radiação PAR) pode ser da ordem de 70%, afetando a produtividade primária da floresta Amazônica. Esta espessa coluna de aerossóis também aumenta a fração de radiação difusa na atmosfera. A vegetação utiliza de modo mais eficiente a radiação difusa para a realização da fotossíntese, fato que balança em parte os efeitos da redução do fluxo direto de radiação. Certamente na maior parte da região amazônica, o efeito da redução do fluxo solar pela absorção das partículas de aerossóis e o aumento da radiação difusa ocorrem durante

o período de queimadas (agosto a novembro), e tem efeitos significativos no funcionamento do ecossistema Amazônico.

Figura 1 - Concentração de partículas de aerossóis inaláveis (PM₁₀) em Alta Floresta, norte do estado do Mato Grosso, de Agosto de 1992 a Setembro de 2003.

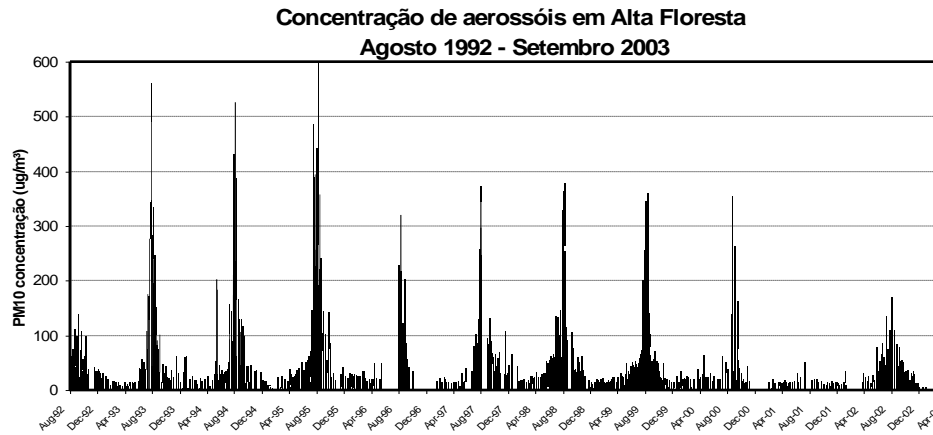
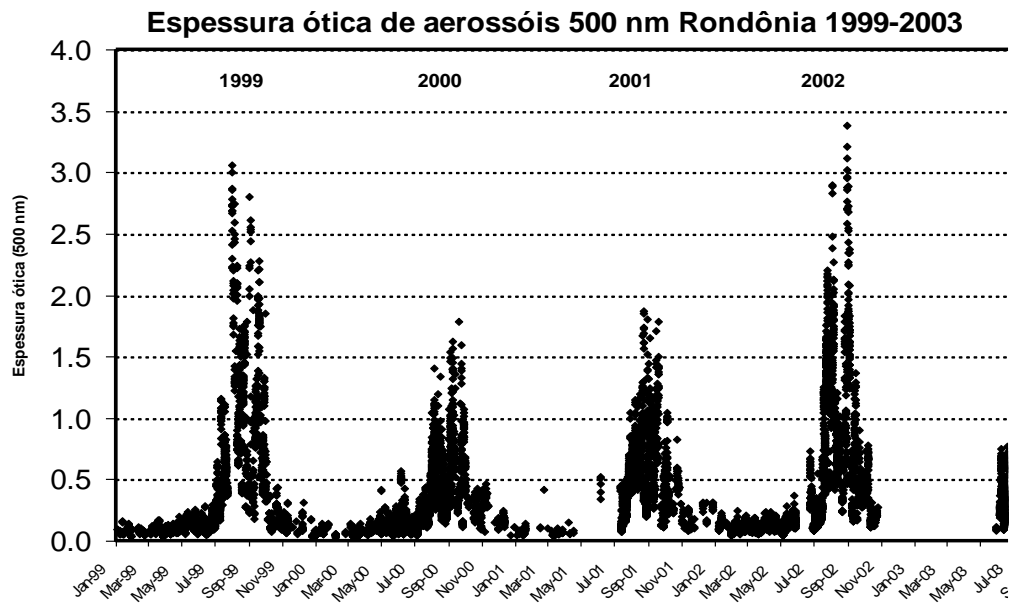


Figura 2 – Espessura ótica de aerossóis em Rondônia, para o período de 1999 a 2003, para o comprimento de onda de 500 nanômetros, obtida com o fotômetro solar da rede AERONET da NASA em operação no LBA.



O papel das partículas de aerossóis como núcleos de condensação de nuvens na Amazônia

As partículas de aerossóis são intimamente ligadas ao ciclo hidrológico porque elas constituem os núcleos de condensação de nuvens, que juntamente com o vapor de água constituem as gotículas de nuvens (Clayes et al., 2004, Roberts et al., 2001). Os NCN são partículas microscópicas de aerossol, que têm propriedades de condensar água em sua superfície. Cerca de 60 a 80% das partículas naturais de aerossóis na Amazônia atuam como NCN. A diferença na concentração de NCN da estação chuvosa para a estação seca (de cerca de 200 para 20.000 partículas por cm⁻³) em grandes áreas da Amazônia faz com que as propriedades microfísicas de nuvens sejam profundamente alteradas. Uma vez a gota formada, ela começa a crescer através de uma série de mecanismos físicos. Entre o momento em que a

gotinha começa seu processo de crescimento com um diâmetro típico de 20 micrometros até a sua chegada ao chão, como gota de chuva, com um diâmetro típico de 1 a 2 milímetros, muita coisa pode acontecer. As correntes de ar ascendente dentro de uma nuvem se originam de ar aquecido pelo contato com o chão quente durante o dia. Essas correntes de ar sustentam as gotas de chuva dentro da nuvem enquanto as gotas são pequenas. Mas à medida que essas gotas crescem vai ficando mais difícil sustentá-las e eventualmente elas caem como chuva. As gotas crescem por condensação do vapor d'água e, de forma mais eficiente, pelo choque com outras gotinhas menores que vão se agregando à gota maior e aumentando seu volume. Nesse momento, ocorre um papel importante da quantidade de aerossóis, e em particular dos NCN. Se o ambiente é relativamente limpo, não poluído, há poucos NCN. Na disputa pelo vapor d'água existente, se houver alguns NCN relativamente grandes ou solúveis em água, estes vão crescer rapidamente, colidir com os menores e cair como chuva. A nuvem não tem muito tempo para crescer chegando no máximo a alturas de 4 ou 5 km. Caso a atmosfera esteja poluída, com um número muito grande de NCN, como na época de queimadas, a disputa pelo vapor d'água disponível aumenta, as gotas crescem pouco e devagar enquanto a nuvem vai crescendo. Muitas vezes essas nuvens nem chegam a chover, as gotas evaporam e a água, junto com os aerossóis, não retorna ao chão, mas é levada pelos ventos a outros locais. As chuvas de nuvens rasas na estação chuvosa, por outro lado, devolvem o vapor de água à superfície praticamente no mesmo lugar em que foram gerados pela floresta. Por esta razão, pesquisadores desenvolveram o conceito de que a Amazônia durante a estação chuvosa, consiste em um "oceano verde", com estrutura de nuvens que não lembram áreas continentais, mas áreas oceânicas. As nuvens profundas são carregadas pelos ventos mais fortes de altitude e viajam até centenas de quilômetros para longe de seu local de origem, exportando os NCN dentro das gotas de chuva. Esta supressão de precipitação pode ter impactos importantes no funcionamento do ecossistema Amazônico e também em regiões fora da Amazônia.

Estamos observando alterações profundas no ecossistema amazônico, com conseqüências que ainda são difíceis de prever. Vários trabalhos têm modelado o efeito das mudanças globais na Amazônia, prevendo um "colapso" da floresta em 50 a 100 anos, com uma redução drástica da precipitação e a perda de carbono armazenado no solo, e a savanização da floresta. Estes cenários fornecem um panorama negativo, que a ciência pode auxiliar a reverter.

Referencias

- Andreae, M. O., e P. J. Crutzen, Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052-1058, 1997.
- Artaxo, P.; Maenhaut, W.; Storms, H.; e Van Grieken, R.; "Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season", *Journal of Geophysical Research*, 95, D10, 16971-16985, 1990.
- Artaxo, P., F. Gerab, M. A. Yamasoe, J. V. Martins, Fine Mode Aerosol Composition in Three Long Term Atmospheric Monitoring Sampling Stations in the Amazon Basin. *Journal of Geophysical Research*, 99, D11, 22857-22868, 1994.
- Artaxo, P., e H-C Hansson, Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, 29, No. 3, pp. 393-402, 1995.
- Artaxo, P., E. T. Fernandes, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, P. V. Hobbs, W. Maenhaut, K. M. Longo, e A. Castanho. Large Scale Aerosol Source Apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 103, D24, 31837-31848, 1998.
- Artaxo, P., J. V. Martins, M. A. Yamasoe, A. S. Procópio, T. M. Pauliquevis, M. O. Andreae, P. Guyon, L. V. Gatti, e A. M. Cordova. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia. *Journal of Geophysical Research*, 107, D20, 8081 - 8095, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.
- Artaxo, P., M. A. F. Silva-Dias, M. O. Andreae, O mecanismo da floresta para fazer chover. *Scientific American Brasil*, Ano 1, 11, 38-45, Abril de 2003.

- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo, W. Maenhaut. Formation of secondary organic aerosols through photo-oxidation of isoprene. *Science*, Vol 303, 1173 - 1176, 2004.
- Kaufman, Y., et al., The Smoke Cloud and Radiation Experiment in Brazil (SCAR-B). *Journal of Geophysical Research*, 103, D24, 31783-31808, 1998.
- Nobre, C., et al., 1996. The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). LBA - Plano experimental conciso. INPE, C. Paulista, SP, Brazil.
- Roberts, G. C., M. O. Andreae, J. Zhou e P. Artaxo, Cloud condensation nuclei in the Amazon basin: "marine conditions over a continent?", *Geophysical Research Letters*, Vol. 28, N. 14, 2807-2810, 2001.

EMISIÓN DE CO₂ EN TEPETATES (MATERIALES VOLCÁNICOS ENDURECIDOS) HABILITADOS PARA LA AGRICULTURA EN TLAXCALA, MÉXICO

Aurelio Báez¹, Jorge D. Etchevers¹, Claudia Hidalgo¹ y Christian Prat²

¹Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo 56230, Montecillo, Estado de México.

²IRD. BP 34093 Montpellier, Cedex 05. Francia. hidalgo@colpos.mx.

Emission of CO₂ in Tepetates (volcanics endured materials) Habilitated for the Agriculture in Tlaxcala, Mexico

Abstract

The terrestrial substrates act as regulators of the global C cycle in the Earth and serve as storage systems. The soil C is considered a natural sink for atmospheric CO₂ and can help to mitigate the anthropogenic additions of this gas to the atmosphere. Soil C is approximately twice the C in the aboveground biomass plus the atmosphere. Agricultural soils and agricultural practices are important contributor of CO₂ to the atmosphere. In the Mexican Transversal Belt there exist a particular type of formation called tepetates (hardened horizons derived from volcanic tuff) that are conditioned for cropping. They are low in of C, N and P in their natural condition and cannot hold vegetation because these situation as well as because inadequate physical conditions but can be ameliorated by breaking down the hardened layer and appropriate agronomic practices (addition of organic matter, fertilizer, rotation). The ameliorated tepetate constitutes a potential storage for atmospheric C but also a potential emitter of CO₂. The objective of the present work was to quantify the CO₂ emission rate (TEC) of tepetates managed under different system and its relationship to the soil volumetric moisture (HV). The lower TEC were found in the management systems that accumulate low carbon in the ground. The TEC was higher in the tepetates that had been cropped for longer periods and had received periodically organic matter additions than those recently conditioned and without organic matter addition. The higher TEC were related to higher soil moisture reached during the rainy season and vice versa (r ranges from 0.77 to 0.90).

Resumen

Los sustratos terrestres que sostienen vegetación, particularmente el suelo, actúan como reguladores del ciclo global del C en el planeta. Éstos constituyen almacenes de C que podrían ayudar a amortiguar el impacto del cambio climático global causado por las emisiones de CO₂ antropógenas. La reserva de C en los suelos del mundo es más del doble que la que se hay en la atmósfera y en la vegetación, juntas. Sin embargo, el impacto que ha tenido la agricultura sobre éstos ha ocasionado un aumento en el flujo de este gas de invernadero a la atmósfera. En las laderas y piedemonte, los suelos además de lo anterior son susceptibles al deterioro por la erosión hídrica. En México, en el Eje Neovolcánico Transversal (ENT), esta última ha ocasionado el afloramiento de bastas áreas de tepetates, las cuales son capas de tobas volcánicas endurecidas que cubren más de 30 000 km² en el ENT, una zona densamente poblada. Al roturar los tepetates y acondicionarlos, es posible convertirlos en tierras de cultivo, sin embargo, estos materiales sólo contienen trazas de C, N y P, por lo que presentan limitantes físicas, químicas y biológicas para el desarrollo de las plantas. El acondicionamiento de los tepetates los convierte en un almacén potencial para el C, pero la tasa de acumulación es muy baja. Las prácticas agronómicas influyen de manera determinante en el secuestro de carbono. El propósito de esta evaluación fue estudiar el flujo de CO₂ en tepetates cultivados con diversos sistemas de manejo, en contraste con algunos ecosistemas naturales. Se midió la tasa de emisión de CO₂ (TEC) y la humedad volumétrica (HV). Los resultados globales de TEC muestran que es más baja donde hay menos carbono. La TEC aumentó paulatinamente con los años de cultivo y fue mayor en los sistemas agrícolas donde se adicionó C exterior al sistema. La TEC aumenta en los meses mayor humedad del suelo y es mínima en los meses secos. La HV se relaciona positivamente con la TEC con "r" que van de 0.77 a 0.90.

Palabras Claves: Suelos volcánicos, rehabilitación, horizontes endurecidos.

Introducción

Los sustratos terrestres, particularmente el suelo, son parte fundamental de los ecosistemas y agroecosistemas. Éstos son uno de los principales reguladores del ciclo global del carbono en el planeta (Rosenzweig y Hillel, 2000), porque ahí se mineralizan constantemente residuos de plantas, animales y todo tipo de materiales orgánicos. El flujo de gases de invernadero en los sustratos terrestres a la atmósfera, principalmente CO₂, es un proceso dinámico que influye determinantemente en las condiciones climáticas del orbe. Se ha estimado que la reserva de C en los suelos del mundo es más del doble que la que se encuentra en la atmósfera y en la vegetación, juntas (Swift, 2001). El suelo y los

sustratos habilitados para la agricultura pueden contribuir a disminuir el impacto del cambio climático global ocasionado por las emisiones de CO₂ que provocan las actividades humanas. Sin embargo, las prácticas de manejo agrícola a las que se someten los suelos, desde que el hombre practica la agricultura (arado), han ocasionado un aumento en el flujo de este gas de invernadero a la atmósfera y una consecuente disminución de la reserva de carbono de este, porque la remoción del suelo favorece la mineralización y oxidación de la materia orgánica (MO). En las laderas y los piedemontes, los suelos además de la pérdida de MO son susceptibles al deterioro por la erosión hídrica. En México, en el Eje Neovolcánico Transversal (ENT), esa ha ocasionado el afloramiento de bastas áreas de *tepetate*. Los *tepetates* son capas de tobas volcánicas endurecidas por procesos geológicos o pedológicos (Miehlich, 1992; Etchevers *et al.*, 2004), que se ubican principalmente ENT, en el piedemonte, entre 1800 y 3400 m de altitud (Quantin *et al.*, 1993). En el ENT cubren más de 30 000 km² (Zebrowski, 1992), una zona densamente poblada. Al roturar los *tepetates* y acondicionarlos se pueden convertir en tierras de cultivo, sin embargo, sólo contienen trazas de C, N y P por lo que presentan limitantes físicas, químicas y biológicas para el establecimiento de plantas (Etchevers *et al.*, 1992). El acondicionamiento de los *tepetates* los convierte en un almacén potencial para el C, pero la tasa de acumulación es muy baja (Báez *et al.*, 2002). Las prácticas agronómicas influyen de manera determinante en el secuestro de carbono. El propósito de esta evaluación es estudiar tasa de emisión de CO₂ (TEC) en *tepetates* habilitados para la producción agrícola, manejados con varios sistemas alternativos, y contrastarla con algunos ecosistemas naturales.

Materiales y Métodos

El experimento se realizó en la vertiente oriental del ENT, en la comunidad de Santiago de Tlalpan, Tlaxcala, (19° 20' de LN y 98° 20' de LO, con 2600 m de altitud). La zona de estudio presenta un clima templado subhúmedo: C(w1) (w). La temperatura media anual es de 14 °C, con una máxima de 19 °C y una mínima de -2 °C. La precipitación media anual es de 543 mm, concentrada principalmente en verano, pero con una distribución de las lluvias muy irregular. Se midió la TEC en. (a) un lecho de *tepetate* expuesto (T); (b) en seis parcelas de *tepetates*, pero habilitados hace 16 años y con tres manejos: convencional (como lo hacen los campesinos) (Co), convencional mejorado (con fertilización mineral) (CM) y orgánico (fertilización sólo con composta) (Or) y (c) en dos parcelas de *tepetates* habilitados para la producción agrícola con dos manejos (RCo y ROr). El historial de manejo de estas parcelas se presenta en el Cuadro 1. También se evaluó un pastizal natural (Pn) aledaño a las parcelas experimentales y un matorral con vegetación natural (M).

Para medir la TEC se utilizó un equipo IRGA PP-System (EGM-4) con una cámara especialmente diseñada para suelo. Durante casi 2 años se hicieron mediciones de la TEC. Al mismo tiempo se midió la humedad volumétrica (HV) de 0 a 10 cm en los puntos donde se medía ésta. Se midió la concentración de C de los sustratos evaluados de 0 a 10 cm en muestras compuestas por 20 submuestras, mediante un método de combustión seca (Shimadzu, modelo TOC-5050A). También se registró la precipitación diaria.

Cuadro 1. Parcelas exp. de tepetate cultivado en el ejido de Santiago de Tlalpan, Tlaxcala.

Trat.	Área m ²	dosis de fertilización			Años cultivo	Cultivos			
		2002	2003	2004		2002	2003	2004	2005
CM	1450	60-100-34	23-60-00	90-40-00	16	H+V	A+V	M+F	T
Co	1200	23-00-00	23-00-00	80-00-00	16	H	A	M+F	T
CM	1300	60-100-34	23-60-00	90-40-00	16	H+V	A+V	M+F	T
Or	1400	composta	15t/ha (EF)	1.87 t/ha (ES)	16	H+V+BV	A+V	M+F	T
Co	1240	23-00-00	23-00-00	81-00-00	16	H	A	M+F	T
Or	230	composta	15t/ha (EF)	2.96 t/ha (ES)	16	H+V+BV	A+V	M+F	T
RCo	230	23-46-00	-	81-00-00	4	H	A	M+F	T
ROr	330	23-46-00	15t/ha (EF)	2.62 t/ha (ES)	4	H+V+BV	A+V	M+F	T

Av: avena, BV: barrera viva, C: convencional, CM: convencional mejorado, EF: estiércol fresco, F: frijol, H: haba, O: orgánico V: veza, T: trigo

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan los resultados mensuales de la TEC de los sustratos evaluados durante los dos últimos años de cultivo. La TEC muestra que T, que solamente contiene trazas de C orgánico (Figura 2), tuvo la TEC más baja. Los tratamientos RCo y RO con 4 años de haber sido acondicionadas para el cultivo, mostraron una TEC mayor que el caso anterior. Esta variable aumenta con los años de cultivo y en los sistemas agrícolas orgánicos, donde se adicionó C exterior al sistema. De este modo Or, que es donde se incorporó composta, muestra la mayor TEC de los tepetates cultivados.

Los ecosistemas naturales M y Pn, cuyo suelo tiene una concentración de C mayor de 3%, tuvieron la mayor TEC. La tendencia general muestra que ésta es proporcional a la concentración de C del suelo. La TEC en los sistemas naturales, durante los meses más húmedos, fue de hasta 50 % mayor que en los tepetates cultivados, sin embargo se debe considerar que la tasa de producción de biomasa es mayor en los sistemas naturales, ya que cuentan con vegetación durante todo el año y ésta se incorpora constantemente, en tanto que en los sistemas de producción agrícola se siembra en hileras y se combaten habitualmente las malezas. Estos resultados explican porqué la acumulación de C es muy baja en los tepetates que carecen de vegetación. La oxidación de este elemento es constante y para lograr un incremento importante se requiere de un largo plazo. El retiro de los residuos de cosecha sin duda limita la acumulación de C en los sustratos, con este tipo de manejo. Pero lograr que la tasa de acumulación de C en el suelo sea mayor que la tasa de pérdida del mismo, requiere de una estrategia mejor que la de incorporar residuos orgánicos.

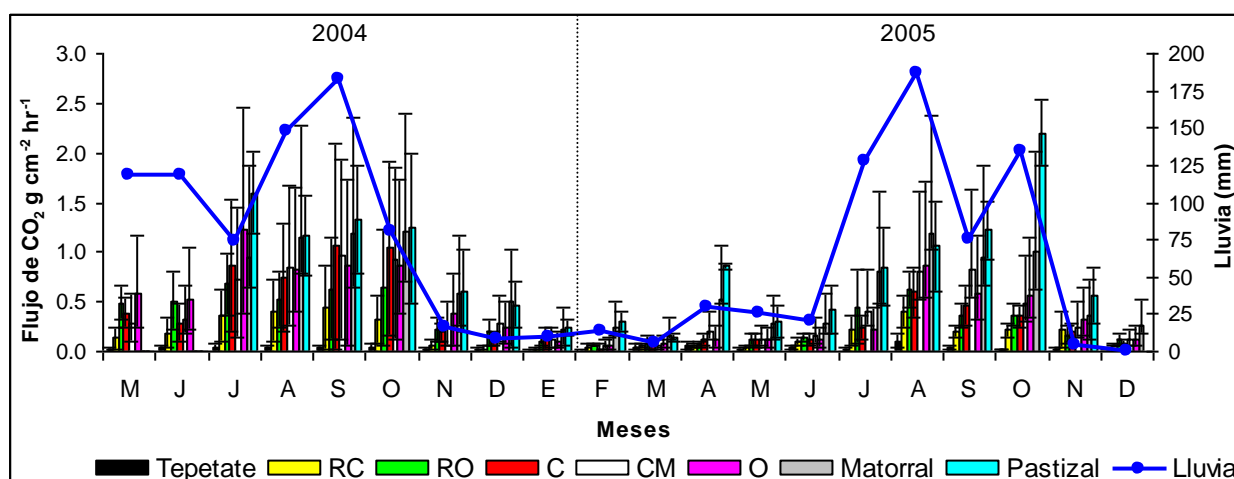


Figura 1. Tasa de emisión de CO₂ global en tepetates acondicionados para la producción agrícola en Tlalpan, Tlaxcala.

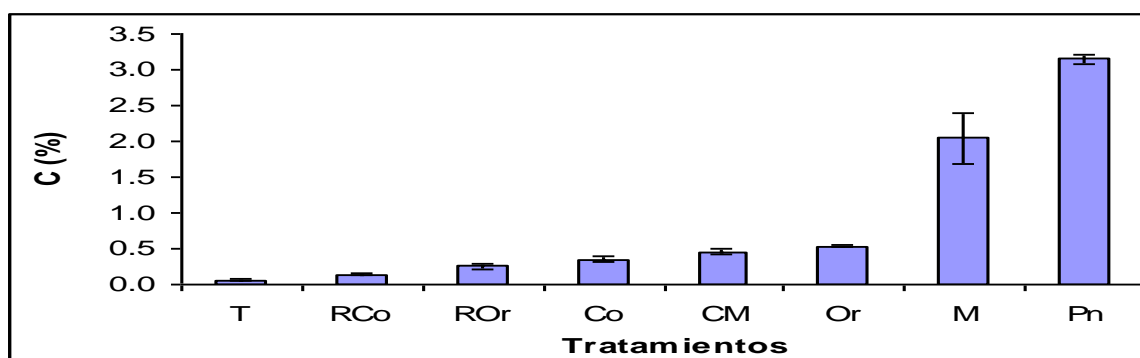
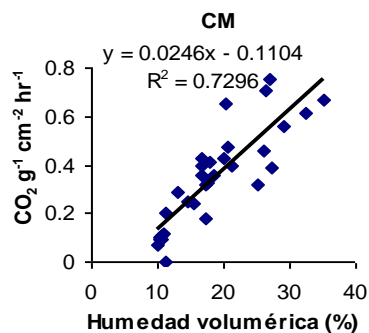
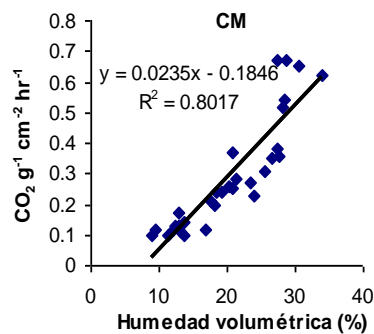
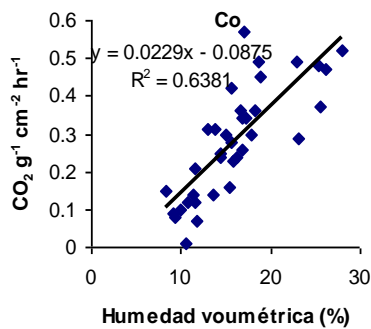
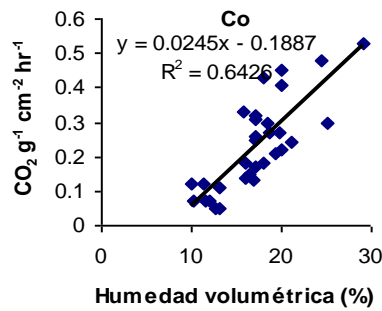
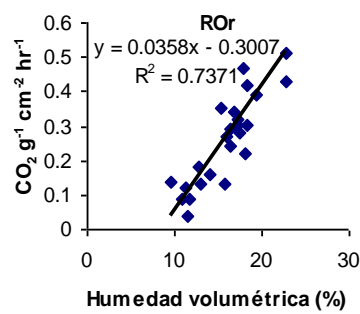
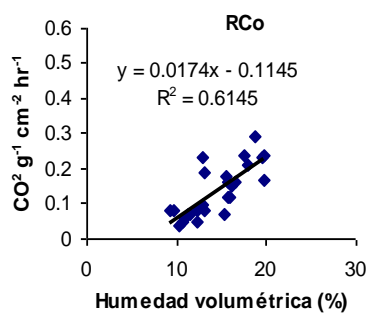


Figura 2. Concentración de C en los sustratos evaluados en Tlalpan, Tlaxcala.

De manera general, se observa que el flujo de CO₂ aumenta o disminuye de acuerdo con el patrón de distribución de las lluvias. Esto indica que la humedad en el suelo es un factor que influye

directamente en esta variable. La TEC se relacionó positivamente con la HV de los tratamientos estudiados (R^2 de 0.6 a 0.8) (Figura 3). Esto se explica porque la humedad favorece la actividad microbiana al interior del suelo, ésta a su vez actúa en la degradación de la materia orgánica del mismo, favoreciendo así el flujo de CO_2 . Cuando los sustratos se encuentran saturados de humedad durante la época de lluvias la TEC alcanza su máximo nivel. Después, con la desecación de los sustratos, ésta disminuye proporcionalmente conforme decrece la humedad en ellos. Pero si ocurre lo contrario, es decir, los sustratos se humedecen después de un periodo de sequía largo, la TEC aumenta. El fenómeno es aparentemente similar a la histéresis que exhiben las ganancias y pérdidas de humedad del suelo. Esto puede explicarse porque después de un período de humedad se favorece la producción de biomasa, quedando expuesta más materia orgánica que se puede degradar al humedecerse el suelo después de un período de sequía largo.



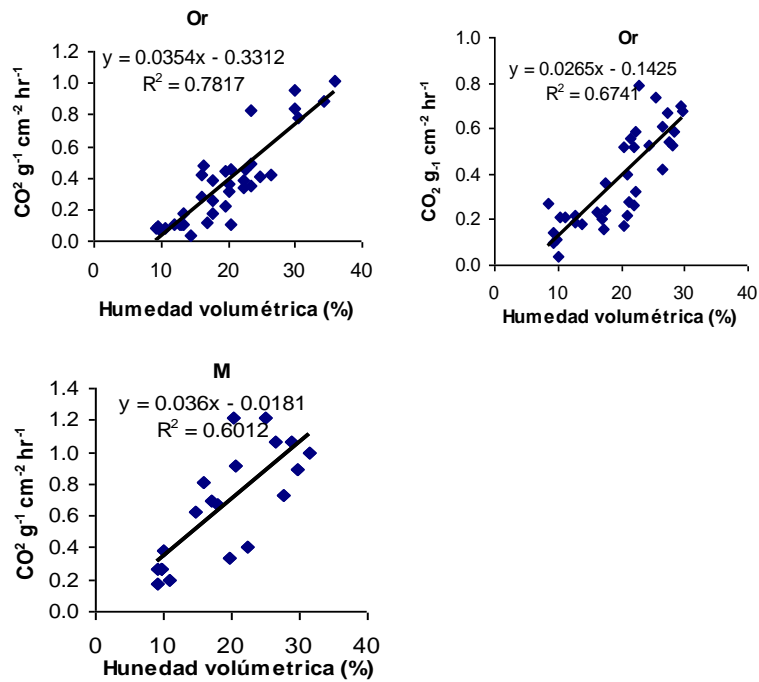


Figura 3. Relación entre la Tasa de emisión de CO₂ y la humedad volumétrica de los sustratos evaluados en Tlalpan, Tlaxcala.

Conclusiones

La TEC aumenta paulatinamente con los años de cultivo en los tepetates habilitados para la agricultura y en los sistemas agrícolas orgánicos, donde se adicionó C exterior al sistema. La TEC se relaciona positivamente con la HV (R^2 de 0.6 a 0.8) y aumenta a medida que aumenta la lluvia y viceversa. A mayor concentración de C en el sustrato, mayor es la TEC. Este C es potencialmente oxidable, por lo que se deben implementar prácticas agrícolas que disminuyan su oxidación, buscando que la tasa de acumulación de C sea mayor que la tasa de emisión.

Literatura Citada

- Báez, P. A., J. Etchevers, C. Hidalgo, C. Prat, V. Ordaz y R. Núñez. 2002. C orgánico en tepetates cultivados de México. *Agrociencia*. 36:643-653.
- Etchevers, B. J. D., R. M. López, C. Zebrowsky y D. Peña. 1992. Fertilidad de los tepetates de la vertiente occidental de la sierra nevada (México). *Terra 10* (Número especial). 379-384.
- Etchevers, B. J. D., C. Hidalgo, C. Prat y P. Quantin. 2004. Tepetates of Mexico. *Encyclopedia of Soil Science*. Dekker, M. (ed.). New York, USA. pp. 1-4.
- Miehlich, G. 1992. Formation and properties of tepetate in the central highlands of Mexico. *Terra 10* (Número especial). 136-144.
- Quantin, P., A. Arias, J. Etchevers, R. Ferrera, K. Olechko, H. Navarro, G. Werner y C. Zebrowski, 1993. Tepetates de México: Caracterización y habilitación para la agricultura. *Terra 11* (Número especial). pp: 11-13.
- Rosenzweig, C. and D. Hillel. 2000. Soil and global climate change: Challenges and opportunities. *Soil Science*. 165:47-56.
- Swift, R. S. 2001. Sequestration of carbon by soil. *Soil Science*. 166:858-871
- Zebrowski, C. 1992. Los suelos volcánicos endurecidos en América Latina. *Terra 10* (Número especial). 15-23.

DISTRIBUCIÓN DE C EN FRAGMENTOS Y AGREGADOS DE MATERIALES VOLCÁNICOS ENDURECIDOS HABILITADOS PARA LA AGRICULTURA

Jorge D. Etchevers B.¹, Aurelio Báez P.¹, Christian Prat² y Claudia Hidalgo M.¹

¹Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo 56230, Montecillo, Estado de México.

²IRD. BP 34093 Montpellier, Cedex 05. Francia. jetchev@colpos.mx.

Palabras Claves: México, suelos volcánicos, tepetate, erosión, agricultura

C distribution in fragments and aggregates of volcanic-indured materials conditioned for agricultural use

Abstract

The tepetates are layers of hardened volcanic tuff quite abundant in the Trans-Mexican Volcanic Belt. Layers of soils commonly cover these layers; nevertheless, the erosion caused by human activities has exposed extended areas of tepetates to the surface. By their hardness and low porosity, tepetates are unproductive for agriculture, but it is possible to turn them into productive agricultural areas by breaking up the hardened layers and by using appropriate agronomic practices. The tepetates contain very small amounts of C, N, P and do not exhibit suitable physical structure for the development of plants. Thus, the conditioned substrate presents low availability of nutrients, low water infiltration and accumulation and restriction for the proliferation of soil organisms. The improvement of these characteristics is closely related to the formation of stable aggregates and the organic accumulation of soil C. The objective of this study is to determine these characteristics in several particle size fractions in tepetates conditioned for agriculture showing various agronomic practices and years of use in agricultural production. The proportion of aggregates increased with the number of years under cropping, reaching 80% of a theoretical maximum after 100 years. The fragments produced by breaking-up the tepetates contained only traces of C, whereas the aggregates showed concentrations 1 to 3 times greater. The organic accumulation of C was greater in particles with smaller size; the variation adjusted well to logarithmic or potential models. The results of this study show that tepetates conditioning and cropping has potential for C storing. The amount of C that can be stored is related to management practices as these affect soil aggregates and soil structure where the C is stored.

Resumen

En el Eje Neovolcánico de México abundan los tepetates, que son capas de tobas volcánicas endurecidas. Se encuentran cubiertas naturalmente por suelo, sin embargo, la erosión provocada por el hombre ha expuesto bastas áreas de tepetate a la superficie. Por su dureza y baja porosidad, los tepetates son improductivos para la agricultura, pero es posible convertirlos en tierras de cultivo mediante roturación y prácticas agronómicas adecuadas. Los tepetates carecen de C, N, P y de una estructura física adecuada para el desarrollo de plantas, por lo cual, el sustrato acondicionado para cultivos presenta limitaciones en nutrientes, en infiltración de agua y en proliferación de organismos del suelo. El mejoramiento de dichas características está relacionado con la formación de agregados estables y la acumulación de C orgánico. El objetivo de este estudio es evaluar estos parámetros en varias fracciones de tamaño de partícula, en tepetates habilitados para la agricultura con diverso manejo y tiempo de cultivo. Los resultados muestran que la proporción de agregados aumentó en función de los años de cultivo, alcanzando 80% después de 100 años; los fragmentos de tepetate generados por la roturación contenían sólo trazas de C, en tanto que los agregados mostraron concentraciones 1 a 3 veces mayores; la acumulación de C orgánico fue mayor en las partículas con menor tamaño, según modelos logarítmicos o potenciales. Los tepetates tienen potencial para almacenar C; sin embargo, la cantidad acumulada se relaciona con el tipo de práctica de cultivo, asociada ésta con la proporción de agregados, parte del sustrato donde verdaderamente se acumula este elemento.

Introducción

En México, en el centro del país, la actividad volcánica del período terciario y cuaternario proyectó una gran diversidad de materiales piroclásticos, que dieron origen a capas de toba parcialmente alteradas y endurecidas por procesos geológicos y pedológicos (Miehlich, 1992; Etchevers *et al.*, 2004). Estas son conocidas localmente como tepetates y tienen relevancia económica y social porque abundan en zonas densamente pobladas. Se ubican principalmente en el Eje Neovolcánico Transversal (ENT), en el piedemonte, entre 1800 y 3400 m de altitud (Quantin *et al.*, 1993). Los tepetates se encuentran naturalmente cubiertos por capas de suelo forestal o agrícola. Sin embargo, en la actualidad el deterioro de este recurso natural es grave, debido a la erosión provocada por el hombre, que ha dejado expuestas extensas superficies de estos materiales. Se ha estimado que más de 11% de la superficie del país presenta algún tipo de tepetate (Guerrero *et al.*, 1992) y en el ENT hay más de 30 000 km² (Zebrowski,

1992). En su condición natural éstos son improductivos, debido a su elevada dureza y baja porosidad, pero pueden ser acondicionados para la agricultura mediante roturación y otras prácticas (Báez *et al.*, 1997; Navarro *et al.*, 1992), contribuyendo a aliviar la demanda de tierras de cultivo. Los tepetates carecen de C orgánico, N y P (Etchevers *et al.*, 1992), por lo cual, el sustrato roturado y acondicionado para el cultivo tiene serias limitaciones de disponibilidad de nutrimentos para las plantas, de infiltración y almacenamiento de agua y de bajas poblaciones de flora y fauna del suelo. Un mejoramiento substancial en las propiedades físicas, químicas y biológicas del sustrato roturado está relacionado con la formación y estabilidad de los agregados. La acumulación de compuestos carbonados de origen biológico que actúan como cementantes al interactuar con la fracción inorgánica del suelo, es un mecanismo natural mediante el cual se forman los agregados (Jastrow y Miller, 1998; Tisdall y Oades, 1982). El tepetate recientemente roturado y acondicionado para el cultivo no contiene agregados, solamente hay fragmentos de diversos tamaños, que carecen prácticamente de C, P y N, elementos esenciales para la vida vegetal. Debido a eso la estructura física del sustrato limita su productividad agrícola. La acumulación de C orgánico y la producción de agregados en los tepetates cultivados, está relacionada con el tipo de manejo agronómico y el tiempo de cultivo. El objetivo de este estudio es evaluar la formación de agregados y la distribución del C en fracciones de agregados y fragmentos de distinto tamaño en tepetates con una amplia gama de años (de 0 a aproximadamente 100 años) de haber sido incorporados a la producción y sometidos a diferentes manejos.

Materiales y métodos

El estudio se realizó con tepetates cultivados, colectados en la cuenca de río Texcoco, Estado de México (98° 45' y 98° 50' de LO y 19° 27' y 19° 32' de LN, entre 2300 y 2900 m de altitud). La región presenta un régimen de humedad ústico a údico, con precipitación de 600 a 900 mm por año, concentrada principalmente en verano (Quantin *et al.*, 1993). En la zona hay una gran diversidad de parcelas con tepetate cultivado, con tiempo de cultivo variable y distintos manejos agronómicos. Mediante encuestas a campesinos se obtuvo información sobre historia de las parcelas, tiempo transcurrido desde la habilitación agrícola de las mismas, tipo de cultivos empleado, manejo de los residuos de cosecha y otros materiales orgánicos. Se seleccionaron 93 parcelas. Los sistemas de manejo fueron agrupados por similitud según el tiempo transcurrido desde su habilitación, erosión, manejo, tipo de rotación, labranza y la adición de residuos orgánicos. Se agruparon en nueve clases arbitrarias (Cuadro 1).

Cuadro 1. Clases de sistemas de manejo en las que se agruparon las parcelas experimentales.

Clases	Parcelas de tepetate	Descripción
I	Recién roturadas	Roturadas con maquinaria pesada, pero se tomaron muestras antes que de fueran cultivadas por primera vez.
II	Erosión fuerte	Sin obras de conservación de suelo y muy deterioradas. Fue muy evidente la presencia de canalillos y cárcavas.
III	Monocultivo	Cultivadas únicamente con maíz (<i>Zea mays</i> L.), trigo (<i>Triticum vulgare</i> L.) y/o cebada (<i>Hordeum vulgare</i> L.), y se retiran los rastrojos.
IV	Leguminosas o poco estiércol	Cultivadas con gramíneas y leguminosas en asociación o rotación, y ocasionalmente se agregó estiércol de vacuno. Se retiran los rastrojos.
V	Labranza cero	Parcelas cultivadas con agapando (<i>Agapanthus africanus</i> Hoffmans), nopal (<i>Opuntia spp</i>) y maguey (<i>Agave spp</i>). Nunca ha sido removido el suelo.
VI	Leguminosas y mucho estiércol	Se han cultivado gramíneas y leguminosas en asociación o por rotación, y frecuentemente se agregó estiércol de vacuno. Se retiran los rastrojos.
VII	Invernadero	Parcelas tratadas como cama invernadero, donde se cultivan plantas de ornato, se incorporan abonos orgánicos y se utiliza el riego.
VIII	Labranza cero, estiércol y riego	Parcelas cultivadas con agapando (<i>Agapanthus africanus</i> Hoffmans), ciruelo (<i>Prunus domestica</i> L.), peral (<i>Pyrus communis</i> L.) y plantas medicinales. Se agrega ocasionalmente estiércol de vacuno y se utiliza el riego.
IX	Invernadero con manejo intensivo	Igual que la clase VII, pero además se incorporó al suelo madera descompuesta, molida, como abono orgánico, y su uso fue más intensivo.

Se tomaron, para el análisis de C total, muestras compuestas de 22 submuestras (0 a 20 cm) y para la evaluación de los agregados y fragmentos muestras compuesta de cinco submuestras (8000 cm⁻³). Estas se secaron al aire y se tamizaron para obtener 13 fracciones (agregados y fragmentos) de diferente tamaño: <50,8-31,7>, <31,7-22,2>, <22,2-11,5>, <11,5-6,35>, <6,35-4,76>, <4,76-3,36>, <3,36-2,00>, <2,00-1,00>, <1,00-0,46>, <0,46-0,25>, <0,25-0,10>, <0,10-0,05> y < 0,05 mm. La concentración de C se midió mediante un método de combustión seca (Shimadzu, modelo TOC-5050A). También se midió la proporción de agregados y fragmentos presentes en las siguientes fracciones: >50.3 mm, <50.3-22,2> mm, <22,2-11,3> mm, <11,3-6,30> mm, <6,30-4,25> mm, y <4,25-3,36> mm. La diferenciación entre fragmentos y agregados se hizo visualmente y de acuerdo con la dureza de estas, que se midió con un penetrómetro manual. Se analizó la relación entre las clases de manejo agronómico y el C, tanto en el sustrato original como en los fragmentos y agregados. Por último, se evaluó la producción de agregados en sitios con diferentes periodos de cultivo. Debido a la naturaleza del experimento no se contó con repeticiones en todos los casos. Donde fue posible, se calculó la desviación estándar asociada a la media. Las medias de las variables de respuesta analizadas fueron utilizadas para establecer las relaciones entre las clases de manejo y la estabilidad de los agregados en seco, en húmedo, en el diámetro medio de las fracciones separadas y su dureza, y el porcentaje de C.

Resultados y discusión

El porcentaje de C en los tepetates cultivados se relacionó con las clases de manejo agronómico (Figura 1a). Los sistemas que recibieron abono orgánico se cultivaban con leguminosas, no eran sometidos a labranza (labranza cero) o eran camas de invernadero, tuvieron mayor concentración de C. Esto ha sido explicado por Báez *et al.* (2002) para el caso de los tepetates.

La comparación de estos resultados con los suelos de referencia (Clases X y XI), permite inferir que los tepetates, después de habilitados y cultivados, tienen un alto potencial para almacenar C. Al medir este elemento por separado en los agregados y fragmentos, los cuales forman parte del sustrato roturado, se encontró que el C se acumulaba mayormente en los primeros (Figura 1b). En el tepetate recién roturado, donde únicamente había fragmentos, sólo hubo trazas de C. El C acumulado en los agregados dependió del tiempo del cultivo y el manejo agronómico; fue muy escaso en los sistemas agrícolas con monocultivo de cereales y aumentó donde se incorporaban regularmente abonos orgánicos.

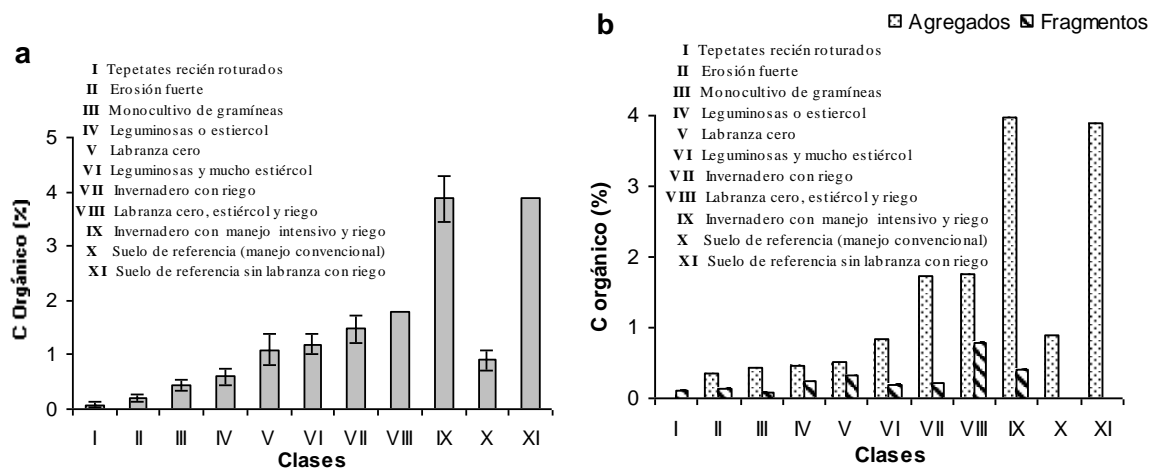


Figura 1. Contenido de C orgánico en tepetates cultivados según el manejo agronómico. (a) En agregados más fragmentos. (b) En agregados y fragmentos por separado.

La labranza cero presentó una mayor eficiencia en acumulación de C y ésta última fue semejante a la encontrada en el sistema agrícola con más de 100 años de cultivo e incorporación regular de estiércol. Esto se explica porque en los sistemas agrícolas con labranza convencional (barbecho, rastreo,

surcado y aporque) se favorece la oxidación de C y las pérdidas de éste en forma de CO₂, mientras que en la cero labranza, la materia orgánica que queda en la superficie del suelo reduce la evaporación, la temperatura y el intercambio de gases que interviene en la oxidación biológica de ésta (Reicosky y Lindstrom, 1993). Cabe resaltar que, en la labranza cero (parcela cultivada con *Agapanthus africanus* Hoffmans, durante más de 20 años), los fragmentos tuvieron más del doble de C que los otros sistemas agrícolas. Esas plantas producen abundantes y vigorosas raíces, capaces de penetrar los fragmentos de tepetate. Este hecho se observó a simple vista en los fragmentos de tepetate más grandes y también en los más pequeños cuando fueron observados en el microscopio. Se infirió que el contacto directo de las raíces del agapando con los fragmentos de tepetate favoreció la acumulación de C. Este tipo de procesos ha sido estudiado por de-De-León-González *et al* (2006) en cultivos vernáculos.

La producción porcentual de agregados en los tepetates cultivados en condiciones de temporal y con manejo convencional (arado, rastra, surcado y aporque), mostró un aumento logarítmico en las partículas > 3.36 mm. Comienza sin agregados en el año cero (recién roturado) y llegó hasta 80% después de 100 años en tepetates cultivados con labranza convencional, uso de leguminosas y aplicación regular de abonos orgánicos (Figura 2a). Los fragmentos, por su parte, disminuyen de una manera inversa al aumento de agregados (Figura 2b).

La roturación, al favorecer la penetración de las raíces, agua y oxígeno, incrementaría la reproducción de organismos del suelo como anélidos, insectos, microflora y microfauna, que produce un aumento en la actividad biológica (Álvarez *et al.*, 2000). Esta última genera exudados radicales, excretas, secreciones, sustancias orgánicas derivados de la descomposición de la MO (fenoles, polisacáridos, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, etc.) que favorecen la producción de algunos agentes cementantes orgánicos como polisacáridos gomosos, que al combinarse con las partículas del suelo, forman complejos organo-minerales que aglutinan las partículas del suelo para formar los agregados del suelo (Oades y Waters, 1991). La velocidad de formación de éstos depende de la temperatura y humedad, que a su vez determinan la intensidad de la actividad biológica.

En el caso de los tepetates cultivados, las labores agrícolas asociadas a la labranza convencional (barbecho, rastro, aporque) tienen un impacto más destructivo sobre los agregados que en otros tipos de suelo. En los tepetates, que no son propiamente suelos sino sustratos que pueden ser acondicionados para la agricultura, la producción de agregados está limitada por su continua desintegración y pulverización.

La concentración de C en los diferentes tamaños de partículas (agregados más fragmentos) mostró el mismo patrón de comportamiento en todos los sistemas de manejo: mayor a medida que disminuía el tamaño de partícula (Figura 3). Los coeficientes de ajuste de los modelos empleados (Figura 3) fueron altos ($R^2 > 0.80$). Las diferencias en porcentaje de C entre las partículas con tamaño mayor (>10 mm) de los sistemas de agrícolas, fueron menores; pero a medida que el tamaño de partícula era menor (<10 mm) las diferencias tendieron a ser mayores. El aumento del porcentaje de C fue mayor a partir de los diámetros de partículas inferiores a 3 o 4 mm, pero la máxima acumulación ocurrió en las fracciones <0.25 mm.

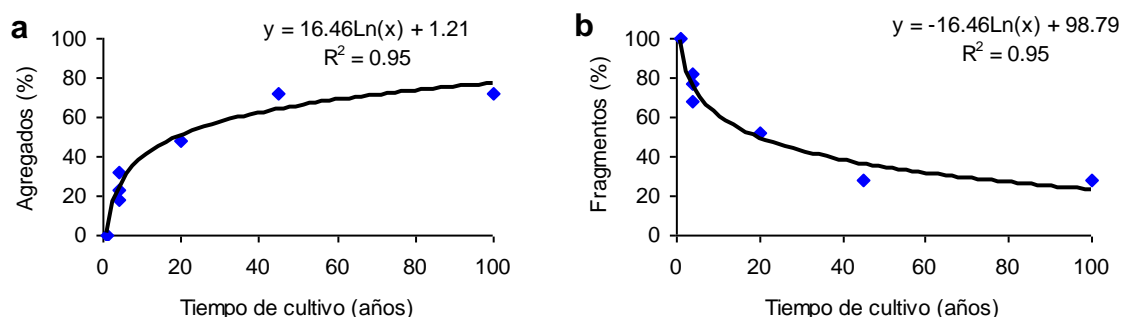


Figura 2. Evolución de agregados (a) y fragmentos (b) mayores de 3.36 mm a través del tiempo en tepetates cultivados.

Fue evidente que el manejo agronómico tuvo un impacto en el grado de acumulación de C que fue diferente para cada sistema de cultivo. El tepetate recién roturado presentó solamente trazas de C, en tanto que el manejo de este sustrato en invernadero alcanzó hasta 4.5% de C en las partículas más finas.

El porcentaje de C en los fragmentos y agregados de las fracciones con diámetro <50,3-22,2> mm, <22,2-11,3> mm, <11,3-6,30> mm, <6,30-4,25> mm, y <4,25-3,36> mm y <3,36-2,00> mm, mostró una clara diferencia (Figura 4).

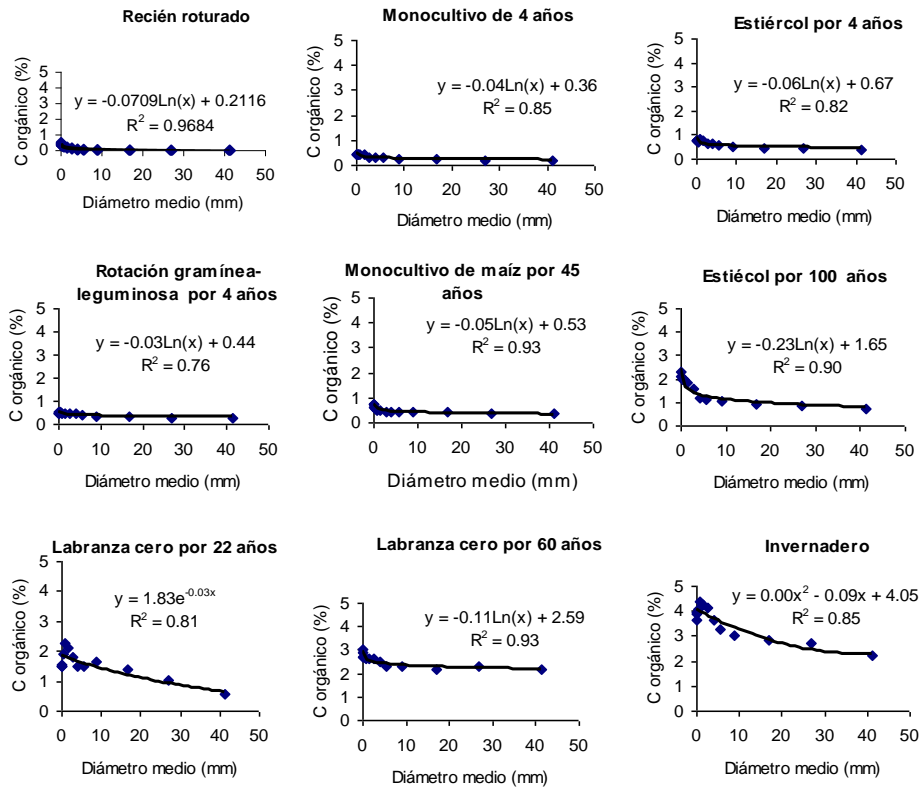


Figura 3. Carbono orgánico y diámetro medio de partícula en distintos sistemas agrícolas en tepetates cultivados.

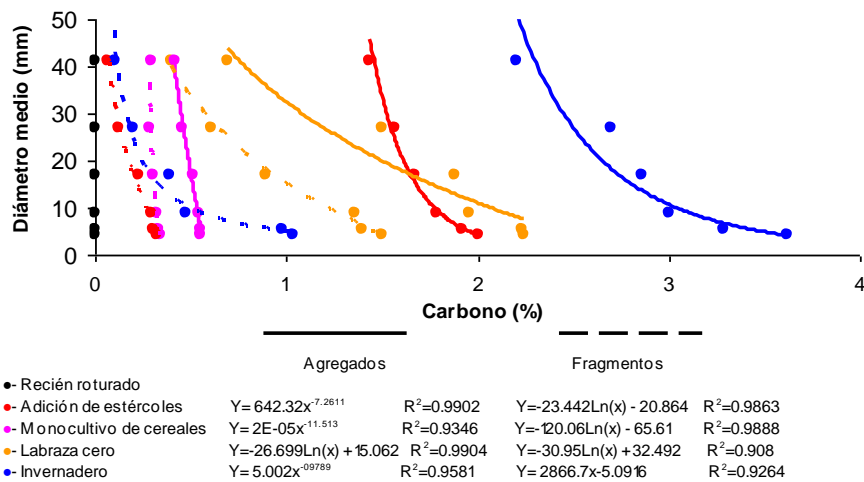


Figura 4. Acumulación de C total en fragmentos y agregados en seis tamaños diferentes de partícula.

En el tepetate recién roturado, que solamente tenía fragmentos, prácticamente no se detectó C. Los fragmentos siempre mostraron menor porcentaje de C que los agregados. El porcentaje de C fue mayor a medida que el tamaño de la partícula era menor. Tal comportamiento fue similar tanto en los fragmentos como en los agregados. La diferencia de C acumulado entre unos y otros, dependió del manejo agronómico. En el monocultivo de cereales ésta diferencia fue muy baja, mientras que en el manejo con cama invernadero, los agregados acumularon tres veces más C que los fragmentos. La tendencia de acumulación tuvo un comportamiento muy consistente.

Conclusiones

La formación de agregados en los tepetates habilitados para el cultivo, estuvo influenciada por las prácticas de manejo. Los agregados tuvieron de 1 a 3 veces más C que los fragmentos. Los sistemas agrícolas más eficientes para almacenar C fueron: labranza cero y los tepetates empleados como cama de invernadero, con una acumulación promedio de 3 y 4% de C, respectivamente. La proporción de estos últimos aumentó en función de los años de cultivo, alcanzando aproximadamente 80% de un máximo teórico después de 100 años. Los fragmentos de tepetate generados por la roturación contenían sólo trazas de C, en tanto que los agregados mostraron concentraciones 1 a 3 veces mayores. La acumulación de C orgánico fue mayor en las partículas con menor tamaño; dicha variación se ajustó a modelos logarítmicos o potenciales. Los resultados del estudio muestran que los tepetates tienen potencial para almacenar C.

Literatura citada

- Álvarez D., J., R. Ferrera-Cerrato, y J. D. Etchevers B. 2000. Actividad microbiana en tepetates con incorporación de residuos orgánicos. En: *Agrociencia* 34. pp: 523-532.
- Báez, A., E. Ascencio, C. Prat y A. Márquez, 1997. Análisis del comportamiento de cultivos en tepetate t3 incorporado a la agricultura de temporal, Texcoco, México. *In: Tercer Simposio Internacional: Suelos Volcánicos y Endurecidos*. Zebrowski, C., Quantin, P y Trujillo, G. (eds.). ORSTOM. Quito, Ecuador. pp: 296-310.
- Báez, P. A., J. Etchevers, C. Hidalgo, C. Prat, V. Ordaz y R. Núñez. 2002. C orgánico en tepetates cultivados de México. *Agrociencia*. 36:643-653.
- De-León-González, F., E. Celada-Torne, C. I. Hidalgo-Moreno, J. D. Etchevers-Barra, M. C. Gutiérrez-Castorena, A. Flores-Macías. 2006. Root-soil adhesion as affected by crops species in a volcanic sandy soil of Mexico. *Soil and Tillage Research*. (Vol 87 en imprenta).
- Etchevers, B. J. D., R. M. López, C. Zebrowsky y D. Peña. 1992. Fertilidad de los tepetates de la vertiente occidental de la sierra nevada (México). *Terra* 10 (Número especial). 379-384.
- Etchevers, B. J. D., C. Hidalgo, C. Prat and P. Quantin. 2004. Tepetates of Mexico. *Encyclopedia of soil science*. Dekker, M. (ed.). New York, USA. pp. 1-4.
- Guerrero-Eufracio, E.L., J. L. Luna y E. C. Ochoa. 1992. Distribución de los tepetates de la República Mexicana. Escala 1:4000, 000. *Terra* 10 (Número especial). 131-136.
- Jastrow, J.D. and R.M: Miller. 1998. Soil aggregate stabilization and carbon sequestration: Feedbacks through organomineral association. *In: Soil processes and the carbon cycle*. Lal, R., Kimble, J., Fllett, R. and Stewart (ed.). Chapter 1. CRC. Boca Raton, Florida, USA. pp: 207-223.
- Oades, J. M., and G. A. Waters, 1991. Aggregates hierarchy in soil. *Australian Journal Soil Research*. 29:815-828.
- Navarro G., H. 1992. Análisis agronómico comparativo en tepetates. *Terra* 10 (Número especial). 454-459.
- Quantin, P., A. Arias, J. Etchevest, R. Ferrera, K. Olechko, H. Navarro, G. Werner y C. Zebrowski, 1993. Tepetates de México: Caracterización y Habilitación para la Agricultura. *Terra* 11 (Número especial). pp: 11-13.
- Reicosky, D. and Lindstrom, M. 1993. Effect of fall tillage on short term carbon dioxide flux from soil. *Agronomy Journal*. 85:1237-1243.
- Miehlich, G. 1992. Formation and properties of tepetate in the central highlands of Mexico. *Terra* 10 (Número especial). 136-144.
- Tisdall, J. and Oades J. 1982. Organic matter and water-stable aggregates. *Journal of Soil Science*. 33:141-163.
- Zebrowski, C. 1992. Los suelos volcánicos endurecidos en América Latina. *Terra* 10 (Número especial). 15-23.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE OPERAÇÕES DE PREPARAÇÃO DO TERRENO NO ARMAZENAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE CARBONO EM JOVENS POVOAMENTOS FLORESTAIS

F. Fonseca¹, A. Martins², T. de Figueiredo¹, A. Guerra¹ e C. Nogueira^{1*}

¹Escola Superior Agrária de Bragança, Apartado 1172, 5301-855 Bragança, e-mail: ffonseca@ipb.pt (*projecto AGRO, nº156)

²Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Apartado 1013,5001-911 Vila Real, e-mail: amartins@utad.pt

Evaluation of the effect of soil mechanical operations before plantation on the carbon storage and distribution on young forest stands

Abstract

*Considering the importance of carbon sequestration on forest systems and the impacts on it related to the stand management, it was sampled the above-ground and below-ground biomass (herbaceous vegetation and forest species) and the soil on a mixed stand of *Pseudotsuga menziesii* (PM) and *Castanea sativa* (CS), with two years old in order to evaluate the impact of soil mechanical operations before plantation on the carbon storage and distribution. The experimental field was established near Macedo de Cavaleiros, Northern Portugal, at 700 m elevation, mean annual temperature 12°C and mean annual rainfall 800 mm, with a typically Mediterranean seasonal distribution (INMG, 1991). The experimental layout includes 3 blocs in different topographic situations (high plan, deep slope and gently slope) where the different treatments corresponding to different intensity degrees of mobilization were randomly distributed (high, moderate, and light intensity), in plots with an area of 375 m² each one. The obtained results showed: (i) more than 90 % of the total carbon stored in the system is in the soil, increasing with depth with tillage intensity; (ii) the contribution of herbaceous vegetation and related roots to the carbon storage is very low, but the amount of carbon per tree is higher in CS than in PM; (iii) The global carbon storage was affected by soil mobilization generally showing a decreasing with tillage intensity.*

Key Words: Carbon, soil, mechanical operations, forest.

Introdução

Considerando as limitações dos solos geralmente ocupados por floresta - deficiente suporte radical, fraca estabilidade, deficiente reserva de água e carências de nutrientes, é prática corrente recorrer-se a trabalhos de preparação do terreno, envolvendo mobilizações mais ou menos intensas, de forma a diminuir ou eliminar essas limitações (Worrell & Hampson, 1997). Porém, a orientação desses trabalhos não tem sido devidamente suportada por resultados experimentais que permitam a selecção das técnicas mais adequadas a cada situação e optimizem a rentabilidade e a sustentabilidade dos ecossistemas. A correcta instalação de povoamentos florestais, que se traduza em melhor produtividade e menores impactes no solo e no ambiente, prende-se ainda com a crescente preocupação sobre os efeitos no aquecimento do planeta e nas alterações climáticas (Birdsey *et al.*, 1993) e, nesse processo, é fundamental fazer-se a selecção adequada das técnicas de preparação do terreno para novas plantações, para satisfação de um requisito, cada vez mais actual, de gestão sustentada de recursos (Worrell & Hampson, 1997). Os povoamentos florestais armazenam grandes quantidades de carbono, mas a elevada heterogeneidade espacial e temporal nos *stocks* e fluxos de carbono conduzem a grandes dificuldades nas estimativas de carbono armazenado nestes sistemas. A reflorestação contribui directamente para o aumento do armazenamento de carbono através da acumulação deste elemento na biomassa e no solo (Richter *et al.* 1999), podendo ocorrer acumulação de carbono a taxas muito elevadas, principalmente quando se trata de espécies de crescimento rápido (Madeira *et al.*, 2002) e, indirectamente por gerar energia alternativa ao consumo de combustíveis fósseis (Fearnside, 1999; Deckmyn *et al.*, 2004). Existe uma grande variação no período de tempo e na taxa com que o carbono se pode acumular no solo, dependendo da produtividade vegetal, das condições físicas e biológicas do solo, do passado histórico dos ganhos de carbono e das perturbações que ocorrem ao nível do sistema (Post & Kwon, 2000). O carbono orgânico do solo tem um papel fundamental no ciclo global do mesmo e constitui o maior

reservatório de carbono terrestre (Post & Kwon, 2000; Chhabra et al., 2003). Cerca de 75% do total de carbono terrestre é armazenado nos solos (Henderson, 1995 cit. Paul et al., 2002), e cerca de 40 % daquela quantidade encontra-se nos solos florestais (Dixon et al., 1994; Huntington, 1995). Contudo, o solo pode funcionar como um reservatório (CO₂ e CH₄) ou como uma fonte (CO₂, CH₄ e N₂O) de gases com efeito de estufa, dependendo do seu uso e gestão (Lal, 1999 cit. Chhabra et al., 2003). A decomposição dos resíduos orgânicos está essencialmente dependente da actividade biológica, pelo que elementos de clima como a precipitação e temperatura têm um efeito importante na variação do carbono no solo após a florestação (Spain, 1990; Post & Kwon, 2000) verificando-se, segundo Paul et al. (2002), acréscimos de carbono no solo em regiões de clima tropical, subtropical e continental e pequenas reduções em regiões de clima temperado/mediterrâneo.

Com o presente trabalho, pretende-se estudar os efeitos de diferentes operações de preparação do terreno para instalação de povoamentos florestais, no armazenamento e distribuição de carbono em jovens povoamentos florestais.

Material e Métodos

O campo experimental foi instalado entre Novembro de 2001 e Março de 2002 em Lamas de Podence, concelho de Macedo de Cavaleiros, com as coordenadas geográficas 41° 35' N e 6° 57' W, situado entre os 660 e os 701 m de altitude. A temperatura média anual é de 12°C e a precipitação média anual de 800 mm, com uma distribuição sazonal tipicamente mediterrânea (INMG, 1991). O relevo varia de ondulado suave a ondulado, e os solos originais integram-se na associação de unidades Leptosolos dístricos órticos de xistos e Cambissolos dístricos crómicos de xistos (Agroconsultores & Coba, 1991). O ensaio engloba três blocos em áreas contíguas, mas com litologia e topografia diferentes. O bloco I situa-se na parte mais elevada da parcela, numa área sedimentar, aplanada, de relevo residual, com declive de 6% e os blocos II e III em zonas de encosta com declives de 22% e 12%, respectivamente, com exposição e litologia idênticas. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado dentro de cada bloco, totalizando 3 repetições (blocos) e 7 modalidades de preparação do terreno (tratamentos), que abrangem vários graus de mobilização e armação do terreno, com diferentes intensidades: (1) sem mobilização (testemunha) (TSMO); (2) plantação à cova, com broca rotativa (SMPC); (3) ripagem contínua, seguida de lavoura localizada com riper equipado com aivequilhos (RCAV); (4) sem ripagem e armação do terreno em vala e câmoros (SRVC); (5) ripagem localizada e armação do terreno em vala e câmoros (RLVC); (6) ripagem contínua e armação do terreno em vala e câmoros (RCVC); (7) ripagem contínua seguida de lavoura contínua (RCLC). As parcelas apresentam dimensões de 25 × 15 m, perfazendo uma área experimental de cerca de 0,9 hectares. As espécies utilizadas foram a *Pseudotsuga menziesii* (PM) e *Castanea sativa* (CS), num compasso de 4 × 2 m, em linhas alternadas, num total de quatro linhas (duas de PM e duas de CS), com 12 plantas cada (24 PM e 24 CS), por parcela.

Para obter informação acerca do sequestro de carbono no sistema, foram colhidas amostras de biomassa herbácea e solo numa área de um metro quadrado, correspondendo as amostras de solo às profundidades 0-5; 5-15; 15-30 e 30-60 cm. As amostras de biomassa e de solo foram colhidas em todos os tratamentos e blocos. Nos tratamentos com armação do terreno em vala e câmoros (SRVC, RLVC e RCVC) as colheitas foram efectuadas em 10 locais (5 na linha de plantação e 5 na entre linha), enquanto nos tratamentos TSMO, SMPC, RCAV e RCLC foram efectuadas em 5 locais, dada a homogeneidade das parcelas. Todos os locais foram seleccionados de forma aleatória. A biomassa aérea e radical das espécies florestais foi determinada a partir de 16 árvores (8 PM e 8 CS) em tratamentos de intensidade de mobilização intermédia e intensiva. A biomassa aérea foi separada nas componentes tronco, ramos, raminhos e folhas e a biomassa radical em quatro classes de diâmetro (< 2mm, 2-5 mm, 5-10 mm e 10-20 mm). Cada componente foi pesado antes e após secagem em estufa a 65°C até peso constante. O tratamento estatístico dos dados teve por base análises de variância e testes de comparação múltipla de médias (Tukey, 5%).

Resultados e Discussão

Acumulação de carbono nos horizontes minerais do solo

O aumento da intensificação da mobilização do solo conduziu a um aumento da acumulação de carbono em profundidade, nomeadamente na camada 30-60 cm, o que pode estar relacionado com a inversão de

camadas do solo, por efeito da mobilização. Por outro lado, a mineralização da matéria orgânica e as trocas gasosas com a atmosfera processam-se de forma mais rápida nas camadas superficiais, sendo na profundidade 0-15 cm onde se registam os teores mais baixos de carbono, o que é mais notório nos tratamentos mais intensivos (RCVC e RCLC) (Quadro 1) também por possível efeito do incremento de oxigenação da camada superficial após a mobilização. De um modo geral, nas duas primeiras classes de profundidade (0-15 e 15-30 cm), os tratamentos de mobilização mais intensiva (RCVC e RCLC) apresentam teores de carbono significativamente mais baixos em relação aos de intensidade média/baixa. Nas camadas mais profundas (15-30 e 30-60 cm), geralmente não se observam diferenças entre os níveis de perturbação do solo e a variação do teor de carbono. O decréscimo do teor de carbono no solo, após a instalação dos povoamentos, é frequentemente atribuído à preparação do terreno (Turner & Lambert, 2000). Neste sentido, quanto mais intensiva for a perturbação mecânica causada no solo maior será o impacto no decréscimo do teor de carbono, por aceleração da decomposição da matéria orgânica e aumento das perdas por erosão hídrica e eólica (Turner & Lambert, 2000).

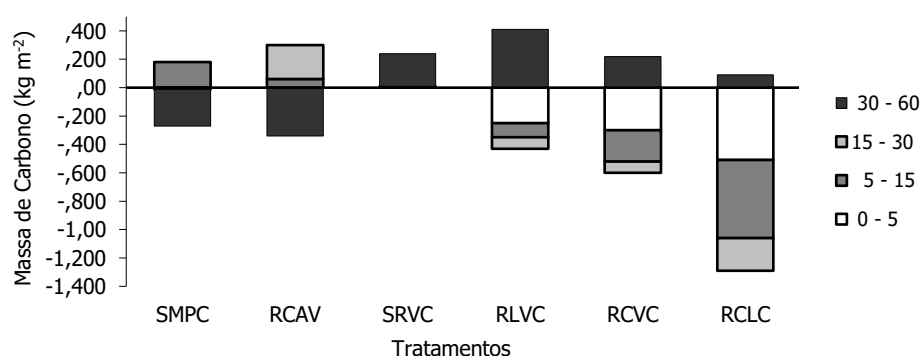
Com o aumento da intensidade de mobilização do solo verifica-se uma redução da concentração de carbono até aos 30 cm de profundidade e um aumento a partir daí, em relação à testemunha (TSMO) (Figura 1). A mobilização para além de misturar e soterrar o solo, quebra os agregados e expõe as superfícies organo-minerais, anteriormente protegidas, à acção dos organismos decompositores (Post & Kwon, 2000). Os mesmos autores, referem que ocorrem perdas de carbono durante o período de estabelecimento de novas plantações enquanto que o ganho de resíduos orgânicos não é suficiente para compensar as perdas por mineralização.

Quadro 1 - Acumulação de carbono (kg m^{-2}) segundo a profundidade do solo, para os tratamentos estudados (média \pm erro padrão).

Profundidade (cm)	Tratamentos						
	TSMO	SMPC	RCAV	SRVC	RLVC	RCVC	RCLC
0 - 5	0,8 \pm 0,10 ^{a,a}	0,81 \pm 0,07 ^{a,ac}	0,84 \pm 0,07 ^{a,a}	0,66 \pm 0,06 ^{a,ad}	0,58 \pm 0,05 ^{a,bcd}	0,54 \pm 0,06 ^{a,bde}	0,33 \pm 0,07 ^{a,e}
5 - 15	1,28 \pm 0,15 ^{a,a}	1,47 \pm 0,16 ^{bc,a}	1,35 \pm 0,08 ^{b,a}	1,29 \pm 0,15 ^{c,a}	1,18 \pm 0,13 ^{b,a}	1,06 \pm 0,14 ^{b,ab}	0,73 \pm 0,15 ^{a,b}
15 - 30	1,50 \pm 0,19 ^{a,a}	1,49 \pm 0,07 ^{c,a}	1,74 \pm 0,16 ^{c,a}	1,50 \pm 0,13 ^{bc,a}	1,42 \pm 0,13 ^{b,a}	1,43 \pm 0,17 ^{c,a}	1,27 \pm 0,18 ^{b,a}
30 - 60	1,45 \pm 0,33 ^{a,ab}	1,18 \pm 0,10 ^{b,ab}	1,11 \pm 0,10 ^{ab,a}	1,68 \pm 0,14 ^{b,ab}	1,86 \pm 0,17 ^{c,b}	1,67 \pm 0,11 ^{c,ab}	1,54 \pm 0,17 ^{b,ab}

A primeira letra indica que para o mesmo tratamento, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente as classes de profundidade do solo ($p < 0,05$) (linhas). A segunda letra indica que para a mesma classe de profundidade do solo, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente os tratamentos ($p < 0,05$) (colunas).

Figura 1 – Acréscimo ou redução do teor de carbono no solo (kg m^{-2}), relativamente à testemunha (TSMO).



A quantidade de carbono armazenada no solo segue a sequência bloco I > bloco II > bloco III (Quadro 2), sendo a distribuição do carbono nas várias classes de profundidade idêntica nos três blocos. Relacionado com estes resultados podem estar a textura e o rápido *turnover* das raízes finas, quer da vegetação herbácea quer das espécies florestais, que influenciam marcadamente a dinâmica do carbono

(Paul *et al.*, 2002). Segundo Grigal & Berguson (1998) e Post & Kwon (2000), a elevada superfície específica do limo fino e da argila conduzem à formação de complexos organo-minerais que protegem o carbono da oxidação microbiana, aumentando a sua estabilidade. De facto, os blocos I e II apresentam as maiores quantidades de biomassa e o bloco I o maior teor de partículas finas (limo e argila).

Quadro 2 – Acumulação de carbono (kg m^{-2}), segundo os blocos.

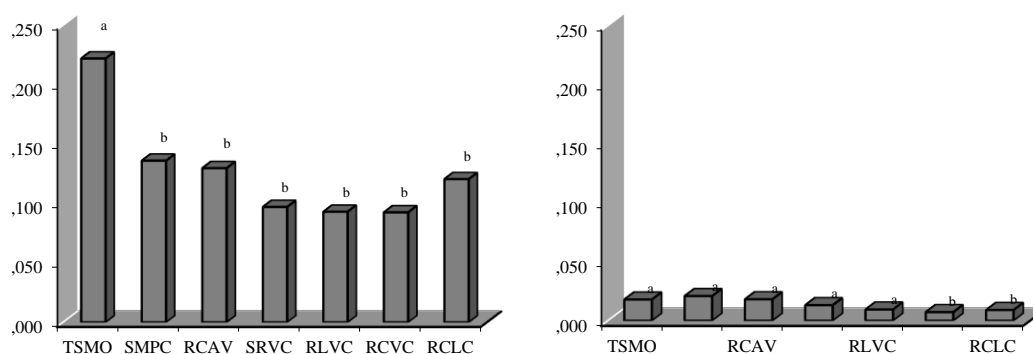
Profundidade (cm)	Bloco		
	I	II	III
0 - 5	0,85±0,05 ^{a,a}	0,61±0,05 ^{a,ab}	0,51±0,05 ^{a,b}
5 - 15	1,69±0,09 ^{b,a}	1,04±0,06 ^{b,b}	0,85±0,07 ^{b,b}
15 - 30	1,93±0,12 ^{b,a}	1,31±0,06 ^{bc,b}	1,20±0,06 ^{c,b}
30 - 60	1,92±0,15 ^{b,a}	1,24±0,09 ^{c,ab}	1,34±0,08 ^{c,b}

A primeira letra indica que para o mesmo bloco, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente as profundidades ($p < 0,05$) (linhas). A segunda letra indica que para a mesma profundidade, médias seguidas de letras diferentes diferem significativamente os blocos ($p < 0,05$) (colunas).

Acumulação de carbono na vegetação herbácea

A acumulação de carbono na vegetação herbácea é muito mais elevada na testemunha, o que está relacionado com a não mobilização do solo neste tratamento. O contributo da vegetação herbácea e respectivas raízes é pouco expressivo, cerca de 5 e 0,4% do total de carbono armazenado, respectivamente (Figura 3 A e B).

Figura 2 – Massa de carbono (kg m^{-2}) na parte aérea (A) e subterrânea (B) da vegetação herbácea. Colunas com letras diferentes diferem significativamente os tratamentos ($p < 0,05$).

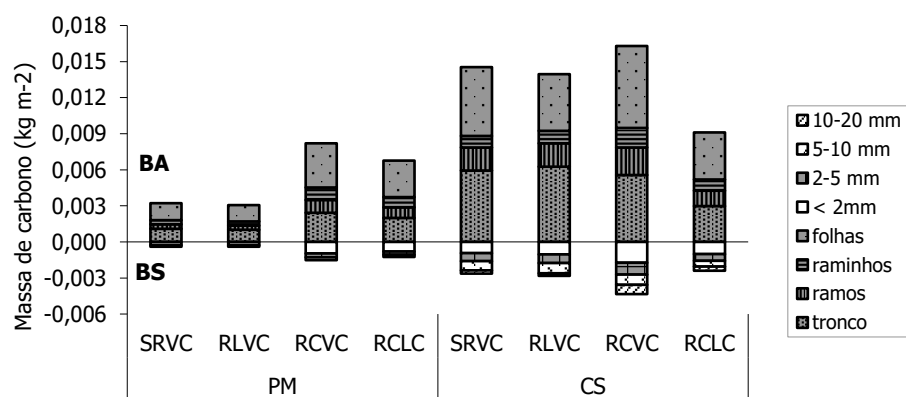


Acumulação de carbono nas espécies florestais

A quantidade de carbono acumulada nas espécies florestais (biomassa aérea e subterrânea) é superior para a espécie CS, a qual apresenta menor acumulação no tratamento de mobilização do solo mais intensiva (RCLC). No que respeita à espécie PM, o aumento da intensidade de mobilização contribuiu para o aumento de sequestro de carbono na biomassa (Figura 3).

Os valores encontrados para ambas as espécies estão essencialmente relacionados com a produção de biomassa e com a taxa de sobrevivência, apresentando o tratamento RCLC a menor taxa de sobrevivência e a maior produção de biomassa por árvore.

Figura 3 – Carbono nos componentes da biomassa aérea (BA) e biomassa subterrânea (BS), segundo os tratamentos e as espécies.



Distribuição do carbono nos diferentes compartimentos do sistema

A quantidade de carbono acumulada no sistema, 24 meses após a plantação, mostra que as mobilizações pouco intensivas (SMPC, RCAV) e intermédias, (SRVC, RLVC) não produziram efeitos significativos no armazenamento de carbono no solo, observando-se pequenas variações, em relação à situação original (TSMO). Os resultados apresentados no Quadro 3 mostram que mais de 90% do carbono armazenado no sistema se encontra no solo, atingindo valores superiores a 95% no solo original (TSMO) e nos tratamentos de mobilização pouco intensiva (SMPC e RLVC). As mobilizações de intensidade mais elevada (RCVC, RCLC) contribuíram para uma redução significativa do armazenamento de carbono no solo, nomeadamente no tratamento RCLC, que regista uma redução de 25% em relação ao solo original.

Estas variações podem ser atribuídas à redução dos ganhos de resíduos orgânicos, ao aumento da decomposição da matéria orgânica por oxidação e aos efeitos da mobilização na redução da quantidade de matéria orgânica protegida pelos complexos organo-minerais (Post & Kwon, 2000).

Quadro 3 – Distribuição da massa de carbono pelos diferentes compartimentos do sistema, segundo os tratamentos.

Tratamento	kg m ⁻²			Total	C solo %
	Solo	Veg herbácea	Esp florestais		
TSMO	5,07	0,24	-	5,31	95,5
SMPC	4,95	0,16	-	5,11	96,9
RCAV	5,03	0,15	-	5,18	97,1
SRVC	5,13	0,11	0,21	5,44	94,2
RLVC	5,04	0,10	0,20	5,35	94,3
RCVC	4,69	0,10	0,26	5,06	92,8
RCLC	3,87	0,13	0,20	4,19	92,3

Conclusões

Os resultados mostram que mais de 90% do total de carbono armazenado no sistema se encontra no solo, sendo que mais de 60% está armazenado nos primeiros -30 cm. Os primeiros -5 cm de solo são os que apresentam menor quantidade de carbono, verificando-se um acréscimo em profundidade com o aumento da intensidade de mobilização. O contributo da vegetação herbácea e respectivas raízes é pouco expressivo. A massa de carbono por árvore é mais elevada em CS do que em PM, e é idêntica entre tratamentos no caso de CS e muito diferente no caso de PM. O armazenamento global de carbono foi afectado pela mobilização, ocorrendo geralmente, uma redução no armazenamento com o aumento da intensidade de mobilização.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Agro, Medida 8, Acção 8.1 (Projecto AGRO nº 156), o suporte financeiro que permitiu a realização deste estudo.

Referências Bibliográficas

- Agroconsultores & Coba. 1991. Carta dos Solos do Nordeste de Portugal. UTAD, Vila Real.
- Birdsey, R. A., Plantinga, A. J. & Heath, L. S. 1993. Past and prospective carbon storage in United States forests. *Forest Ecology and Management.*, **58**: 33-40.
- Chhabra, A., Palria, S. & Dadhwal, V. K. 2003. Soil organic carbon pool in Indian forests. *For. Ecol. and Manage.*, **1739**: 187-199.
- Deckmyn, G., Muys, B., Quijano, J. G. & Ceulemans, R. 2004. Carbon sequestration following afforestation of agricultural soils: comparing oak/beechn forest to short-rotation poplar coppice combining a process and a carbon accounting model. *Global Change Biology*, **10**: 1482-1491.
- Dixon, R. K., Brown, S., Houghton, R. A., Solomon, A. M., Trexler, M. C. & Wisniewski, J. 1994. Carbon pools and flux of global forest ecosystems. *Science*, **263**: 185-190.
- Fearnside, P. M. 1999. Forests and global warming mitigation in Brazil: opportunities in the Brazilian forest sector for responses to global warming under the “clean development mechanism”. *Biomass and Bioenergy*, **16**: 171-189.
- Grigal, D. F. & Berguson, W. E. 1998. Soil carbon changes associated with short-rotation systems. *Biol. Bioeng.*, **14**: 371-377.
- Huntington, T. G. 1995. Carbon sequestration in an aggrading forest ecosystem in the southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**: 1459-1467.
- INMG.1991. Normais Climatológicas da Região de “Trás-os-Montes e Alto Douro” e “Beira Interior” Correspondentes a 1951-1980. Fascículo XLIX, Volume 3, 3ª Região, Lisboa.
- Madeira, M. V., Fabião, A., Pereira, J. S., Araújo, M. C. & Ribeiro, C. 2002. Changes in carbon stocks in *Eucalyptus globulus* Labill. Plantations induced by different water and nutrient availability. *For. Ecol. and Manage.*, **171**: 75-85.
- Paul, K. I., Polglase, P. J., Nyakuengama, J. G. & Khanna, P. K. 2002. Change in soil carbon following afforestation. *For. Ecol. and Manage.*, **168**: 241-257.
- Post, W. M. & Kwon, K. C. 2000. Soil carbon sequestration and land-use change: processes and potential. *Global Change Bioilogy*, **6**: 317-327.
- Richter, D. D., Markewitz, D., Trumbore, S. E. & Wells, C. G. 1999. Rapid accumulation and turnover of soil carbon in a re-establishing forest. *Nature*, **400**: 56-58.
- Spain, A. V. 1990. Influence of environmental conditions and some soil chemical properties on the carbon and nitrogen contents of some tropical Australian rainforest soils. *Aust. J. Soil Res.*, **28**: 825-839.
- Turner, J. & Lambert, M. J. 2000. Change in organic carbon in forest plantation soils in eastern Australia. *For. Ecol. and Manage.*, **133**: 231-247.
- Worrell, R. & Hampson, A. 1997. The influence of some forest operations on the sustainable management of forest soils: a review. *Forestry*, **70** (1): 61-85.

ESTIMACIÓN DEL CARBONO ALMACENADO EN EL BOSQUE TEMPLADO DE UN PARQUE NACIONAL DE MÉXICO.

Dr. Sergio Franco Maass

Centro de Investigación en Ciencias Agropecuarias. Universidad Autónoma del Estado de México. Instituto Literario 100, Col. Centro, Toluca 50000 (México). Tel. +52(722)2965552. <serfm@uaemex.mx>.

Aboveground carbon estimates of a temperate forest in a National Park in central Mexico.

Abstract:

Carbon credits are seen as an important tool to stop the degradation of the natural areas in Mexico. However, the benefits of such payments are not so obvious. A research project was carried out in order to estimate the aboveground carbon storage in the temperate forest of the Nevado de Toluca National Park. The basic idea was to estimate the potential of the carbon capture and, with this, to predict the behavior of the land cover under three different scenarios of land use. If the actual conditions of recovery and degradation are maintained, in 2010 the National Park would have lost 650 Gg C. If the degradation process stops but the recovery process continues, there would be an increase of around 400 Gg C. On the other hand, if the degradation process continues without any recovery, the losses will be over 1000 Gg C.

Key words: *Carbon capture, Land cover, Mexico.*

Introducción

Ante el creciente deterioro ambiental de las áreas naturales en Iberoamérica, se ha planteado lograr un uso corresponsable de los servicios ambientales a partir de transferencias financieras que compensen a la población rural por el sacrificio de ciertas actividades en pro del mantenimiento de las funciones de regulación del ecosistema. Tal es el caso de la propuesta de los mercados de carbono. En este contexto, se desarrolló una investigación para evaluar la situación actual del estrato arbóreo y estimar su potencial para la captura de carbono en el Parque Nacional Nevado de Toluca (PNNT). La investigación partió de la hipótesis de que el PNNT cumple una función de captura de carbono que se ha venido perdiendo como consecuencia del cambio en el uso del suelo y el deterioro del recurso forestal. De ser adoptados mecanismos de transferencia de recursos financieros, considerando los niveles de precio de carbono a nivel internacional, esto no resultaría un incentivo para detener el proceso de deterioro del área natural protegida.

El Parque Nacional Nevado de Toluca fue decretado en 1936 con la finalidad de conservar la región que rodea al volcán Nevado de Toluca, cuarta elevación de la República mexicana, caracterizada por sus extensos bosques de coníferas y latifoliadas y por la presencia, en sus partes más elevadas, de praderas de alta montaña o zacatonales alpinos, importantes reservas de especies endémicas. Los extensos bosques templados juegan un papel fundamental en la regulación climática e hidrológica regional permitiendo captar la humedad, disminuir la temperatura y controlar la intensidad y flujo de los vientos regionales. El parque desempeña también una función histórica y cultural cuya influencia se remonta al México precolombino. En la actualidad el volcán es el símbolo del Valle de Toluca y constituye el punto de encuentro de paseantes de todo el país.

A pesar de su innegable relevancia como resguardo del capital ecológico regional, el parque se ha visto afectado por problemas de tenencia de la tierra e incremento de la población regional que depende para su subsistencia del desarrollo de actividades agrícolas y ganaderas. Los ecosistemas forestales se están viendo afectados por la extracción ilegal de madera, leña y tierra de monte y el sotobosque es utilizado para el pastoreo extensivo de ganado ovino y bovino. Ello, aunque representa una importante fuente de ingresos para la población local, dificulta la viabilidad de los renuevos del bosque y conduce al paulatino deterioro de los ecosistemas, en detrimento de las funciones de regulación vinculadas con el ámbito regional.

Objetivo

El proyecto, apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM) tuvo, como objetivo central, estimar el carbono almacenado en el estrato arbóreo del Parque Nacional Nevado de Toluca. Para ello fue preciso lograr una caracterización cartográfica muy precisa de la cobertura del suelo y realizar un levantamiento de información dasométrica y epidométrica.

Metodología general

Un problema fundamental que enfrentan los proyectos para estimar el contenido de carbono en México es la carencia de información. Esto condiciona las posibilidades para el desarrollo de los proyectos y los alcances en los resultados obtenidos. El cumplimiento del objetivo general implicó cumplir una serie de etapas generales. Se partió de un análisis de los tipos de cobertura del parque nacional para 1972 y el año 2000 y con base en esta información, se analizaron los procesos de perturbación o recuperación de la cubierta forestal. Mediante el levantamiento de información se procedió a la estimación del contenido de carbono y al análisis comparativo entre captura y emisiones de carbono durante el periodo estudiado. Finalmente, la información epidométrica permitió estimar el potencial de contenido de carbono para los principales géneros y su aplicación a diferentes escenarios predictivos al año 2010.

Resultados obtenidos

1. Análisis de cobertura

La determinación de los tipos de cobertura del PNNT implicó la digitalización de cartografía oficial de uso del suelo y vegetación (escala 1:50.000) y la fotointerpretación digital interactiva de fotografías aéreas (escala 1:37.500) para obtener un mapa digital actualizado al año 2000 con información de cobertura al mismo nivel de detalle y con una leyenda comparable con la cartografía de 1972. De esta manera, además de obtener la caracterización actualizada de la cobertura del suelo, se posibilitó el análisis de los cambios ocurridos, la determinación de la probabilidad de transición y de las tasas de deforestación.

A continuación, se presenta un cuadro comparativo de las coberturas de suelo en ambas fechas:

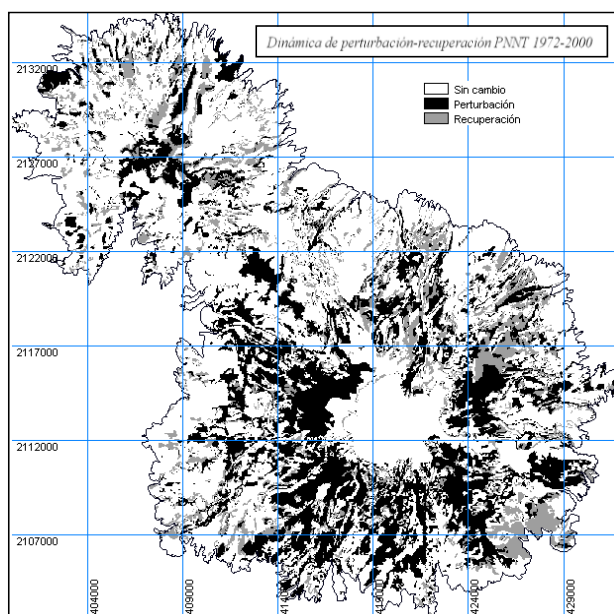
Cuadro comparativo de la ocupación de suelo 1972-2000						
Categoría	1972(Has)	%	2000(Has)	%	Cambio	%
Agrícola	8346,34	15,85	8023,16	15,23	-323,18	-3,87
Forestal Oyamel Denso	13301,44	25,25	13040,22	24,76	-261,22	-1,96
Forestal Oyamel Semidenso	1098,72	2,09	1776,36	3,37	677,64	61,68
Forestal Oyamel Fragmentado	1048,28	1,99	1347,64	2,56	299,36	28,56
Forestal Cedro Denso	0,00	0,00	140,92	0,27	140,92	0,00
Forestal Cedro Semidenso	0,00	0,00	118,80	0,23	118,80	0,00
Forestal Cedro Fragmentado	0,00	0,00	37,56	0,07	37,56	0,00
Forestal Pino Denso	13279,24	25,21	7814,52	14,84	-5464,72	-41,15
Forestal Pino Semidenso	3676,08	6,98	5667,32	10,76	1991,24	54,17
Forestal Pino Fragmentado	2339,00	4,44	4691,48	8,91	2352,48	100,58
Forestal Latifoliado Denso	859,64	1,63	1060,52	2,01	200,88	23,37
Forestal Latifoliado Semidenso	1175,12	2,23	963,24	1,83	-211,88	-18,03
Forestal Latifoliado Fragmentado	519,12	0,99	574,92	1,09	55,80	10,75
Otras coberturas no forestales	7028,28	13,34	7414,60	14,08	386,32	5,50

Como es posible observar, la superficie agrícola disminuyó ligeramente, pero esto no significó una recuperación importante del bosque, sino la apertura de pastizales y matorrales. Recorridos de campo permitieron corroborar una cierta transición hacia el desarrollo de actividades pecuarias extensivas.

2. Análisis de la dinámica de Perturbación o Recuperación de las zonas forestales

Dentro de los principales problemas del bosque en PNNT destaca la disminución de la densidad del arbolado, la pérdida de la biodiversidad genética y ecosistémica, la proliferación de plagas y enfermedades y la afectación de los suelos. Con base en los mapas de cobertura se elaboró una matriz de transición que muestra los cambios sufridos en el periodo de 28 años que abarcó el estudio. La siguiente figura nos permite observar la distribución general de las zonas boscosas que sufrieron algún grado de perturbación o recuperación.

Zonas de perturbación – recuperación en el periodo 1972 – 2000



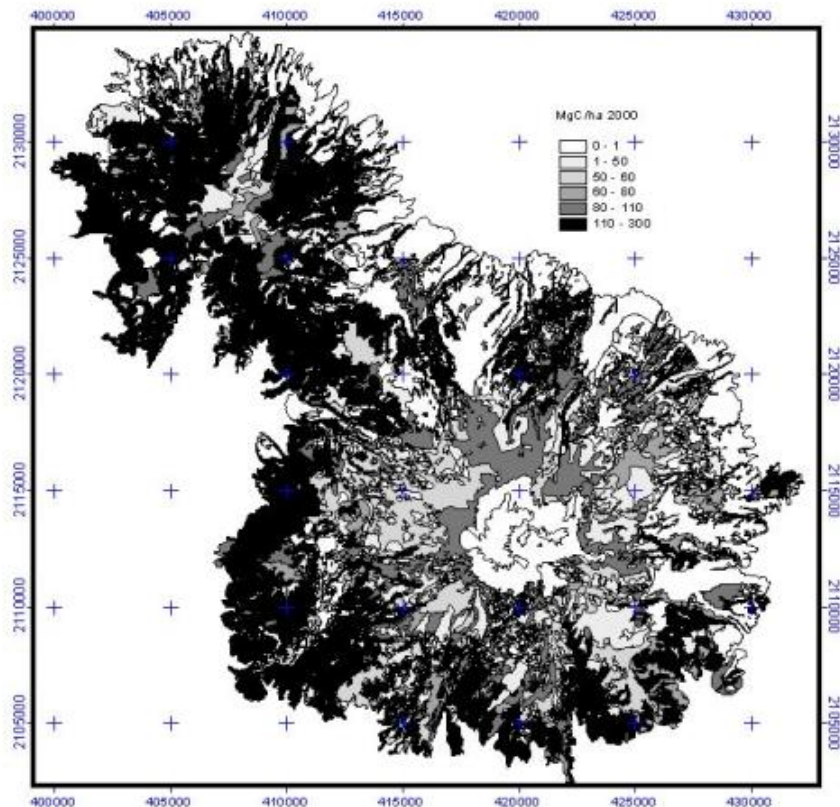
El análisis de la dinámica general de perturbación-recuperación de la cubierta forestal permitió concluir que el proceso de perturbación supera con mucho las cifras de recuperación forestal. La tasa general de deforestación anual para el parque fue de 0,48%. Esto representó una pérdida de 156 hectáreas de bosque por año. De manera general, el área natural protegida perdió, entre 1972 y el año 2000, el 8,4% de su superficie boscosa, es decir, cerca de 2800 hectáreas. La deforestación fue más aguda en los bosques de pino donde se perdieron anualmente más de 190 hectáreas.

3. Estimación del contenido de carbono

La estimación del contenido de carbono en el estrato arbóreo se basó en el levantamiento de información dasométrica, la aplicación de ecuaciones para la estimación de biomasa aérea y la obtención de índices de contenido de carbono por hectárea para los diversos tipos de cobertura forestal. Una vez obtenidos estos índices se estimó el total de carbono almacenado por tipo de cobertura en el año 2000. De esta manera fue posible cartografiar en un ambiente SIG la distribución del contenido de carbono en la biomasa aérea del PNNT. Los bosques densos de oyamel de la zona noroeste presentaron los valores más elevados.

Se estima que para el año 2000, las 30421 hectáreas de bosque contenían poco más de 4 millones de Mg de carbono. Los mayores índices de contenido de carbono se presentaron en los bosques densos, principalmente de latifoliadas (*Alnus sp*) y oyamel (*Abies religiosa*) y, desde el punto de vista de su distribución espacial, tienden a prevalecer en la zona noroccidental y en la ladera sur del volcán Xinantécatl.

Contenido de carbono por hectárea en el año 2000



4. Comparación de captura y emisiones de carbono entre 1972 y 2000

Para determinar los efectos de cambio de cobertura y el deterioro de los ecosistemas forestales, se evaluó el comportamiento del contenido de carbono de la biomasa aérea. La integración de la base de datos en el ambiente SIG permitió la generación de mapas de contenido de carbono para 1972 y el año 2000. Así, mediante la superposición sustractiva de dichos mapas fue posible estimar las emisiones o captura de carbono por tipo de cobertura forestal durante el periodo estudiado.

A lo largo de los 28 años del periodo estudiado, el estrato arbóreo del parque resultó un emisor neto de carbono con un monto cercano a 260 Gg C, es decir, poco más de 9200 Mg C por año. Si tomamos en cuenta la superficie forestal del parque nacional en 1972, estas emisiones equivalen a 7 Mg C ha⁻¹. Si bien es cierto que la deforestación implicó una pérdida importante de carbono, los procesos de reforestación compensan estas emisiones arrojando un balance positivo cercano a los 55 Gg C. Luego entonces, la principal causa del desequilibrio entre captura y emisiones radica en el intenso proceso de deterioro de los bosques de coníferas que registraron emisiones por encima de 450 Gg C.

5. Estimación del potencial de captura de carbono

Para determinar el Potencial de Captura de Carbono (Pcc) de las principales especies forestales del parque nacional, fue preciso realizar un levantamiento de información dasométrica y epidométrica. Así, como resultado del trabajo de campo, fue posible obtener 135 muestras epidométricas de coníferas correspondientes a 61 sitios de muestreo representativos de bosques de coníferas. Con base en el análisis de dichas muestras, se calculó el incremento corriente anual en diámetro (ICAd) que permitió estimar el comportamiento del arbolado en la zona de estudio. Como se observa en la gráfica, el arbolado se considera maduro cuando alcanza la edad de 50 años y a los 80 años, empieza a decaer su crecimiento (a lo que se conoce como bosque decrepito o sobre maduro).

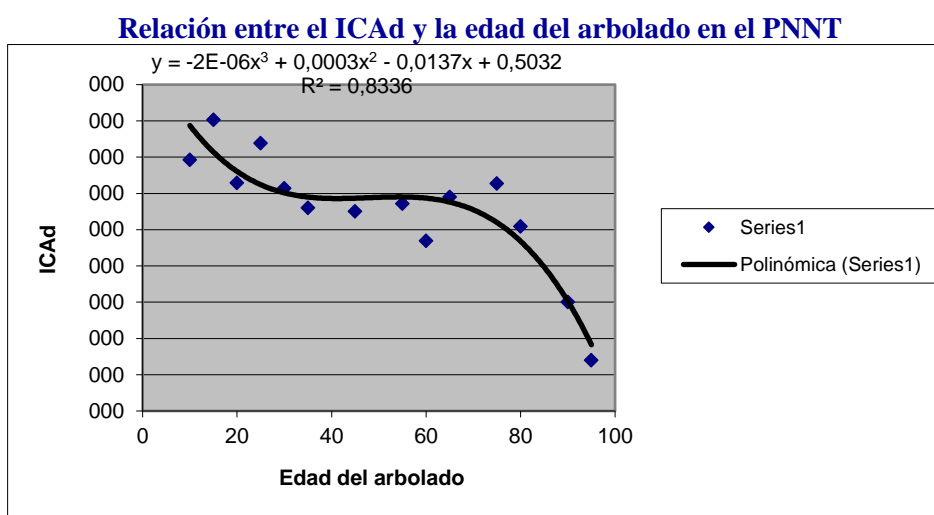
Una vez obtenido el ICAd, se generaron las tablas por clase diamétrica para calcular, por cada uno de los 126 sitio de muestreo dasométrico, el volumen en m³ por hectárea, el incremento en volumen en m³ por hectárea (ICA) y el incremento corriente anual en volumen para el rodal, expresado en

porcentaje. Finalmente, para la estimación del potencial de captura de carbono, tomando en consideración los incrementos corrientes anuales calculados previamente para pinos y abetos, asumiendo una densidad de la madera de $0,48 \text{ t m}^{-3}$ y un contenido de C de $0,45 \text{ g g}^{-1}$, se obtuvieron para la región los siguientes valores:

$$Pcc_{(Pinus)} = 1,07 \times 0,48 \times 0,45 = 0,2311 \text{ ton ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$$

$$Pcc_{(Abies)} = 2,07 \times 0,48 \times 0,45 = 0,4471 \text{ ton ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$$

Con base en los valores obtenidos es posible concluir que los bosques de oyamel (*Abies*) se caracterizan por la abundancia de árboles jóvenes, pero también por la presencia de individuos de diversas edades. Esto significa elevados volúmenes de biomasa por hectárea y mayor potencial para la captura de carbono. Los bosques de pino (*Pinus*), con menores volúmenes de biomasa y menor potencial para capturar carbono, son bosques envejecidos.



6. Escenarios de captura de carbono

De acuerdo con Bishop y Landell-Mills (2003), los beneficios económicos del almacenaje de carbono se definen en términos de costos y daños evitados y pueden referirse a una cifra “central” o de referencia de US\$ 20 por tonelada. Con el factor del valor unitario sólo tiene que determinarse la cantidad de carbono almacenada o liberada en varios escenarios de cobertura del suelo en una región en particular.

Para determinar el valor económico derivado de la captura de carbono en el Parque Nacional Nevado de Toluca, se planteó la posibilidad de estimar, al año 2010, el comportamiento general de la cubierta forestal en función de tres escenarios fundamentales: a) asumiendo que los procesos de deterioro y recuperación del arbolado mantienen el mismo comportamiento que mostraron en el periodo 1972-2000; b) presuponiendo que es posible detener los procesos de deterioro y deforestación y; c) considerando que no se presenten procesos de recuperación forestal. En este apartado se describen los procedimientos de análisis para la estimación del valor económico en el contexto de estos tres escenarios.

Con base en el análisis de los cambios ocurridos entre 1972 y el año 2000, fue posible estimar, *grosso modo*, los posibles cambios de cobertura forestal al año 2010. Dado el comportamiento en los cambios de cobertura (lo que se confirmó ampliamente con el trabajo de campo), se prevé que las coberturas de oyamel (*Abies*), especialmente el oyamel denso, y de pino (*Pinus*) en sus diversos niveles de densidad, sufrirán importantes reducciones de superficie, como producto de procesos de deforestación y como parte de procesos de deterioro de la cubierta forestal. En este sentido, la disminución de dichas superficies vendrá aparejada de aumentos significativos en los bosques semidensos y fragmentados de pino y oyamel. Como resultado de aplicar el PCC a la diagonal de la matriz de superficies estimadas, tomando en consideración los índices de contenido de carbono por tipo de cobertura forestal, se obtuvieron los índices promediados para las distintas categorías de densidad y se estimaron las ganancias o pérdidas de carbono en el periodo 2000–2010.

La disminución de la superficie de los bosques de pino y oyamel implicará importantes pérdidas del contenido de carbono en las coberturas que presentan los mayores índices de contenido de carbono. Más aún, a pesar de que los bosques semidensos y fragmentados muestran un aumento en superficie, dado que se derivan del deterioro de los bosques densos, presentan también disminuciones importantes de contenido de carbono. En términos generales, el carbono total almacenado en el parque nacional muestra un ligero incremento de la mayor parte de las categorías forestales, pero se prevé una disminución significativa en los bosques densos de pino:

Balance estimado del carbono almacenado por tipo de cobertura.

Cobertura	2000		2010		Diferencia
	Superficie	C total	Superficie	C total	Ctot
	ha	MgC	Ha	MgC	MgC
Agrícola	8023		7908		
Oyamel Denso	13040	2133640	12947	2163598	29958
Oyamel Semidenso	1776	179946	2018	249903	69957
Oyamel Fragmentado	1348	42537	1455	58930	16393
Cedro Denso	141	27154	191	36851	9698
Cedro Semidenso	119	11385	161	15451	4066
Cedro Fragmentado	38	1801	51	2437	636
Pino Denso	7815	965474	5863	733747	-231726
Pino Semidenso	5667	405652	6378	457449	51797
Pino Fragmentado	4691	125844	5532	149339	23495
Latifoliadas Denso	1061	184433	1132	198126	13694
Latifoliadas Semidenso	963	87240	888	81085	-6155
Latifoliadas Fragmentado	575	21474	595	28069	6595
Otros Tipos de Cobertura	7415		7553		
Total	52671	4186579	52671	4174985	-11594

De acuerdo con el comportamiento histórico de los cambios en la cobertura del suelo, se identifica, como principal responsable de las pérdidas de carbono, la disminución paulatina de la densidad del arbolado en los bosques de pino y oyamel. De prevalecer las condiciones actuales en el parque, se prevé una pérdida superior a 650 Gg C, lo que significa un monto superior a los 13 millones de dólares. En el escenario más optimista, el detener el deterioro de los bosques densos y promover la recuperación de los bosques semidensos, contribuiría con poco más de 400 Gg C en un periodo de 10 años, es decir, un valor cercano a 8,5 millones de dólares. Finalmente, mantener el ritmo de deterioro sin procesos compensatorios de recuperación forestal, elevaría las pérdidas de carbono por encima del millón de Mg C.

Referencias Bibliográficas

Bishop, J. y Landell-Mills, N. 2003. "Los servicios ambientales de los bosques: información general" en Piagola, Bishop, J. y Landell-Mills, N. *La venta de servicios ambientales forestales*. Editores: SEMARNAT, INE, CONAFOR, pp. 43-76.

CAPTURA DE C E INCADORES DE REHABILITACION DE SUELOS DE AREAS DEGRADADAS POR LA MINERIA EN MOA (CUBA)

Guillermina Hernández¹, Irma Izquierdo¹, María M. Alguacil², Fuensanta Caravaca²
y Antonio Roldán²

¹ Instituto de Ecología y Sistemática. CITMA. Carretera de Varona, Capdevila, Rancho Boyeros, Ciudad de La Habana 10800, (Cuba). e-mail: sachy@ecologia.cu.

² CSIC-Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura. Departamento de Conservación del Suelo y el Agua. Apratado 4195, Campus de Espinardo Murcia 30080 (España).

C Sequestration and Incators of Edaphic Rehabilitation of Degraded Areas by Mining in Moa, Cuba

Abstract

The rehabilitation of degraded areas and the capture of carbon in the soil are high-priority processes to guarantee the environmental health. In this paper, the capture of COS and the progress of rehabilitation by edaphic indicators: physical (aggregate stability and bulk density) and microbiological (enzyme activities and labile carbon fractions) were studied in soils from a degraded mining site and two areas revegetated with *Casuarina equisetifolia* L. ex J.R. & G. Forst. or *Anacardium occidentale* L., at the Moa region in Cuba. One area non-mined, with prevalence of *Pinus cubensis* Griseb., was taken as reference of standard of local high-quality soil. Both species increased significantly ($P < 0.05$) the capture of COS and, consequently, they contributed to soil rehabilitation after 4 years, *C. equisetifolia* being more effective in increasing COS than *A. occidentale*. The increment of COS was low in these firsts 4 years (0.17 and $0.35 \text{ g C kg}^{-1} \text{ y}^{-1}$) for *A. occidentale* and *C. equisetifolia* respectively, and it increased to 2.85 and $4.6 \text{ g C kg}^{-1} \text{ y}^{-1}$ in the last 2 years for both species. The amount of C fixed by the soil regarding the area without rehabilitation, were 5.41 Mg ha^{-1} for *P. cubensis*, and for the revegetated areas with *A. occidentale* and *C. equisetifolia* 0.79 and 1.21 Mg ha^{-1} , respectively. Six years after planting, revegetation with *C. equisetifolia* or *A. occidentale* had resulted in higher soil water soluble C and carbohydrates and aggregate stability, compared with the bare soil. Soil bulk density decreased sharply after planting of both tree species, approaching that of soil under native vegetation. Protease-BAA and β -glucosidase activities were higher in the soil revegetated with *C. equisetifolia* than in that revegetated with *A. occidentale*, while the remaining activities reached similar values in both revegetated soils, these being higher than those of bare soil. It may be concluded that the revegetation with *C. equisetifolia* or *A. occidentale* rapidly improved soil physical and microbiological properties of a mining area under subtropical conditions. Soil enzyme activities and labile carbon fractions were very sensitive indicators of the improvement in soil quality resulting from the revegetation. Over the duration of this experiment, revegetated soils were still far from reaching the quality levels of the soil under natural vegetation.

Key words: Capture of Carbon, Rehabilitation, Indicators, Degraded areas, Mining

Introducción

El incremento de la actividad industrial y la explotación minera a cielo abierto han provocado la destrucción de la cobertura vegetal, la disminución del contenido de materia orgánica edáfica (MOS) y la degradación de la estructura de los suelos Oxisoles de la zona minera de Moa, Cuba, donde se localizan los principales yacimientos niquelíferos del país. Más de once especies (nativas y exóticas) se han ensayado en la revegetación de estas áreas; entre las especies mejor adaptadas se encuentra la *Casuarina equisetifolia* Forts. (Herrero et al., 2003).

La evaluación de indicadores biológicos susceptibles a las perturbaciones ambientales y a los cambios de manejo del suelo, es de gran utilidad para el diagnóstico y la cuantificación de la degradación o recuperación del mismo (Dick, 1994; García et al., 1994), particularmente, la actividad enzimática ha sido utilizada como indicador muy sensible para reflejar el grado de calidad del suelo alcanzado en el proceso de rehabilitación (Caravaca et al., 2003); sin embargo existen relativamente pocos estudios relacionados con el uso de estas propiedades como indicadores de la elevación de la calidad de suelos degradados por minería (Trasar-Cepeda et al., 2003).

Por otra parte, después del Protocolo de Tokyo (1997), la reducción de gases de invernadero ha llegado a ser una prioridad para la mayoría de los países, según el artículo 3.3, las actividades forestales como la reforestación, forestación y la protección de áreas forestales pueden ser implementadas para mitigar el calentamiento global (Watson et al., 2000). Además, existe poca información asociada a los

cambios de la captura de C por el suelo y, menos aún, de los cambios producidos en los procesos de recuperación de áreas degradadas por la minería.

El objetivo del presente estudio fue evaluar y comparar la influencia de la revegetación con *Casuarina equisetifolia* L. ex J.R. & G. o *Anacardium occidentale* L. de áreas degradadas por la minería en Moa sobre la captura de C y propiedades del suelo consideradas como indicadores físicos (estabilidad de agregados y densidad aparente) y microbiológicos (actividad enzimática y fracciones lábiles del carbono). La recuperación de la calidad del suelo fue evaluada por comparación con un suelo adyacente bajo vegetación nativa.

Materiales y Métodos

La investigación se desarrolló en la zona de mina sobre serpentina de Moa en (Holguín), situada en la región NE de Cuba. En esta zona existen grandes depósitos de Ni-Cr-Co que han sido explotados a cielo abierto desde 1963. El clima regional es subtropical con una temperatura media anual de 25 °C y un promedio de precipitaciones de 1750–2300 mm a⁻¹.

El pinar de *Pinus cubensis*, puede encontrarse mezclado con otras formaciones, presentando en general un estrato arbustivo denso, y rico en endemismos que puede llegar a un 68% (Borhidi, 1996 y Berazaín, 2003), es la vegetación predominante en toda la zona de Oxisoles (*Soil Survey Staff*, 1999) del NE de las provincias orientales de Cuba, estos suelos son ultramáficos, moderadamente ácidos con baja capacidad de intercambio catiónico (<6.0 cmol kg⁻¹) y consecuentemente de baja productividad.

Las plantaciones fueron establecidas en Noviembre de 1997 en un área de 1500m² seguido de un diseño por parcelas de 10 m² x 10 m² (cinco réplicas), completamente aleatorizado. Cada plantación ocupa un área de 500 m², un área remanente, no rehabilitada (500 m²) fue usada como control. Como mínimo 25 plántulas de *C. equisetifolia* o *A. Occidentale* fueron sembradas por cada réplica.

Muestreo del Suelo.- Las colectas se realizaron a los 4 (Octubre 2001) y 6 años (Octubre 2003) de establecidas las plantaciones de *Casuarina equisetifolia* Forst. y *Anacardium occidentale* L., fueron colectadas aleatoriamente 5 muestras de suelo por cada especie a 0-20 cm de profundidad con cilindro de 200 cm³. Cada muestra fue compuesta de 5 submuestras. Las muestras de suelo húmedas fueron divididas en dos. Una submuestra fue tamizada (2.0 mm) y almacenada a 20°C para los análisis bioquímicos y la otra se secó a temperatura ambiente para los análisis fisicoquímicos, físicos y químicos.

Métodos de análisis físico-químicos, físicos, químicos y bioquímicos.- El pH fue medido en un extracto acuoso 1:5 (p/v). El C orgánico edáfico total (COS) fue determinado según Yeomans y Bremner (1988). Las fracciones de C soluble en agua (CS), fueron determinadas en un extracto de suelo por oxidación con dicromato de potasio y la absorbancia medida a 590 nm (Sims y Haby, 1971) y los carbohidratos totales (CHS) se determinaron de acuerdo con Brink et al. (1960). La actividad deshidrogenasa fue estimada de acuerdo con García et al. (1997). El INTF (iodo-nitrotetrazolium formazan) formado se midió espectrofotométricamente a 490 nm después de ser extraído con 10 ml de metanol. La actividad de la fosfatasa ácida se determinó utilizando el p-nitrophenil fosfato disódico como sustrato, ajustando el pH a 5.5 según Naseby y Lynch (1997). El p-nitrophenol (PNP) formado, se determinó espectrofotométricamente a 398 nm (Tabatabai y Bremner, 1969). Para el análisis de la actividad de las enzimas ureasa y proteasa se empleó buffer de fosfato a pH 7. Ambas actividades fueron determinadas por reacción hidrolítica (Nannipieri et al., 1980). La actividad β-glucosidasa se determinó con p-nitrofenil-β-D-glucopiranosico (PNG) según Masciandaro et al. (1994). El contenido de PNP se determinó según Tabatabai y Bremner (1969).

Análisis físicos.- La densidad aparente (DA) fue determinada según Barahona y Santos (1981), después de mantener durante 30 días las muestras a la máxima capacidad de retención de agua del suelo. El porcentaje de agregados estables (EA) fue determinado mediante simulación de lluvia artificial por el método de Lax et al. (1994), cada muestra fue analizada por triplicado. Procesamiento estadístico. El efecto de la revegetación, después de 4 y 6 años de aplicada, fue analizado mediante análisis de varianza de una vía y la comparación de medias por la prueba de Mínima Diferencia Significativa (TMDS) para p <0.05. El procesamiento estadístico se realizó con un sistema de software para Windows (SPSS).

Resultados y Discusión

El pH fue significativamente superior ($P < 0.05$) en áreas revegetadas con *C. equisetifolia* y *A. occidentale* con respecto al área de suelo desnudo. Para ambas especies el pH no varió en el período de crecimiento desde los 4 a 6 años, permaneciendo más elevados que los valores del suelo bajo vegetación nativa, mientras la conductividad eléctrica en los suelos revegetados decrece a valores cercanos a los hallados en el suelo bajo vegetación nativa (Tabla 1).

Con la explotación minera se pierde más del 99 % del carbono orgánico del suelo (Tabla 1); sin embargo, a los cuatro años de revegetadas las áreas con *C. equisetifolia* se produjeron incrementos significativos en el contenido de COS ($p < 0.05$) asociado al aporte vegetal de esta especie (Tabla 1). Este carbono representó menos del 4 % del COS del suelo encontrado en el bosque natural con predominio de *P. cubensis* (Fig. 1).

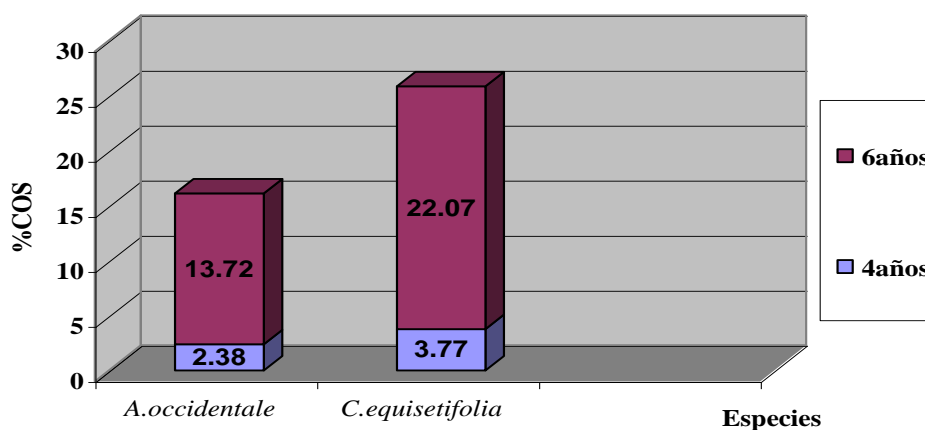
Los valores de COS para el suelo sin rehabilitar son superiores a los determinados por (Rodríguez et al., 1987) para suelos sin vegetación (0.02 %) y semejantes (0.5 %) a los hallados por Rodríguez y Gordienko (1999) en la propia región de Moa mediante fraccionamiento del humus. Esto señaló que el valor de la captura de COS de los suelos desnudos o conformados, que deben ser rehabilitados, es cercano al 0.5 % correspondientes a 0.07 Mg ha^{-1} .

Tabla 1. Propiedades físicas, físico-químicas y químicas de los suelos bajo vegetación natural, sin revegetar y a los 4 y 6 años de revegetados con *C. equisetifolia* o *A. occidentale*

Áreas		pH (H ₂ O)	DA Mg m ⁻³	EA (%)	COS (g kg ⁻¹)	COS Mg ha ⁻¹	CS (μg g ⁻¹)	CHS (μg g ⁻¹)
Vegetación natural		5.69a	1.09a	84.38d	50.3e	5.41e	588.5e	171.4e
Suelo sin revegetar		6.44d	1.49d	35.7a	0.5a	0.07a	18.07a	6.2a
Rehabilit. <i>Casuarina equisetifolia</i>	4 años	6.06b	1.26b	56.3c	1.9 b	0.24b	127.4b	31.7b
	6 años	6.07b	1.15ab	62.2c	11.1d	1.28d	244.3d	85.5d
Rehabilit. <i>Anacardium occidentale</i>	4 años	6.21c	1.36c	40.4b	1.2 ab	0.16ab	152.4c	43.9c
	6 años	6.22c	1.17ab	42.3b	6.9 c	0.79c	246.3d	52.3c

pH (H₂O): reacción del suelo; **CE:** conductividad eléctrica; **DA:** densidad aparente; **EA:** estabilidad de agregados; **COS:** carbono orgánico total; **CS:** carbono soluble en agua; **CHS:** carbohidratos totales. Valores con letras iguales en las columnas no difieren significativamente ($p < 0.05$) según el test LSD.

Fig 1. Porcentaje del C “nativo” recuperado por años de revegetación.



La *C. equisetifolia* fue la especie más efectiva en la incorporación de C al suelo, es una especie de descomposición lenta debido a los altos contenidos de lignina que presentan sus hojas y ramas (Ortega, 1982), por esta razón se acumulan en la superficie y originan un mantillo bastante uniforme (cubre más del 90 %) con una altura de 5 a 7 cm y en ocasiones hasta de 10 cm, que crea condiciones para la regeneración del suelo.

De los resultados se estimó, que el incremento del secuestro del carbono por el suelo fue bajo en los primeros 4 años (0.17 y 0.35 g C kg⁻¹ a⁻¹) para *A. occidentale* y *C. equisetifolia* respectivamente, aumentando a valores de 2.85 y 4.6 g C kg⁻¹ a⁻¹ en los 2 últimos años para estas especies.

Las fracciones bioreactivas o lábiles de los compartimentos de la materia orgánica del suelo, se refieren a materiales vegetales y microbianos que están siendo transformados activamente o movilizados a través de los procesos biológicos que contribuyen a la fertilidad y calidad del suelo, principalmente CS y CHS, pudieran indicar la actividad microbiana potencial de los suelos (Ghani et al., 2003; Roldán et al., 2003).

En el presente estudio, la revegetación con ambas especies aumentó los contenidos de carbono soluble y carbohidratos totales (Tabla 1), señalando un mayor grado de actividad biológica en el suelo de estas áreas. De hecho, se observaron correlaciones positivas entre las fracciones de carbono soluble y la actividad enzimática (P<0.05). El mayor incremento fue registrado entre los 4 y 6 años de crecimiento para *C. equisetifolia*. Seis años después de plantadas *C. equisetifolia* y *A. occidentale*, el COS y las fracciones solubles de carbono fueron considerablemente inferiores a las del suelo bajo vegetación nativa (Tabla 1).

Indicadores bioquímicos.- Una medición directa de la población microbiana la brinda la actividad deshidrogenasa, que fue significativamente mayor en el suelo de las áreas revegetadas con relación al suelo sin rehabilitar (Tabla 2). A los cuatro años de rehabilitadas las áreas, las actividades de las enzimas ureasa, proteasa-BAA, fosfatasa ácida y β-glucosidasa, fueron significativamente mayores en los suelos revegetados que en el desnudo (Tabla 2).

Con excepción de la proteasa-BAA, la mayor actividad enzimática fue registrada con *C. equisetifolia*. Estas diferencias con relación al suelo desnudo fueron incrementadas a los 6 años de plantadas ambas especies. Al final del período de crecimiento evaluado, las actividades de la proteasa-BAA y β-glucosidasa fueron superiores en el suelo revegetado con *C. equisetifolia* que con *A. occidentale*, mientras el resto de las enzimas alcanzaron valores similares en ambos suelos revegetados (Tabla 2).

La mayor parte de las enzimas fueron significativamente inferiores en los suelos revegetados que bajo vegetación nativa, con excepción de la fosfatasa ácida que mostró valores mayores que los hallados en el suelo del bosque natural (Tabla 2). Este comportamiento puede ser debido a la secreción fúngica (directa o inducida) por las raíces de las plantas como ha sido señalado por Haussling y Marschner (1989).

Tabla 2. Propiedades bioquímicas de los suelos bajo vegetación nativa, desnudo y a los 4 y 6 años de revegetados con *C. equisetifolia* y *A. occidentale*

Áreas		Deshidrogenasa (μg INTF g ⁻¹ soil)	Ureasa (μg NH ₃ g ⁻¹ h ⁻¹)	Proteasa (μg NH ₃ g ⁻¹ h ⁻¹)	Fosfatasa (μg PNP g ⁻¹ h ⁻¹)	β-glucosidasa (μg PNP g ⁻¹ h ⁻¹)
Vegetación natural		12.9e	5.44d	88.7e	248.8d	130.6e
Suelo desnudo		0.49a	0.07a	0.14a	29.2a	0.55a
Rehabilit. <i>Casuarina equisetifolia</i>	4 años	4.26c	0.76b	0.51b	225.2c	2.24c
	6 años	3.62d	1.36c	1.27d	318.3e	9.73d
Rehabilit. <i>Anacardium occidentale</i>	4 años	2.22b	0.6b	0.6b	0.6b	192.4b
	6 años	4.6d	1.19c	0.85c	0.85e	314.1c

Valores con letras iguales en las columnas no difieren significativamente (p<0.05) determinado por el test LSD.

Indicadores físicos.- La revegetación de áreas degradadas puede ser llevada a cabo con plantas seleccionadas sobre la base de sus capacidades de sobrevivir y regenerarse en el medio local, y su habilidad para estabilizar la estructura del suelo (Caravaca et al., 2002). En el presente estudio, el aumento de los niveles de agregación en los suelos revegetados, en comparación con el suelo desnudo, depende de la especie seleccionada, *C. equisetifolia* fue más efectiva en el desarrollo de suelo con alta estabilidad de agregados, probablemente debido a una mayor densidad y productividad de raíces (Parrota, 1999).

Además, ambas especies forman simbiosis con hongos de micorrizas arbusculares (Osundina, 1998), lo que sugirió que estos hongos pudieran estar involucrados en el estado de agregación del suelo debido a su papel en la formación de macroagregados (>250 μm) (Bearden y Petersen, 2000).

Puede concluirse que la revegetación con *C. equisetifolia* o *A. occidentale* mejora rápidamente la captura de C y las propiedades físicas y microbiológicas de áreas degradadas por la minería bajo condiciones subtropicales. En particular, la revegetación con *C. equisetifolia* puede ser más efectiva para mejorar la estabilidad estructural del suelo.

La actividad enzimática de los suelos y las fracciones lábiles del carbono fueron indicadores muy susceptibles para evaluar la elevación de la calidad del suelo que resulta de la revegetación. En el transcurso de la evaluación, los suelos rehabilitados están todavía muy lejos de alcanzar los niveles de la calidad del suelo bajo vegetación natural.

Referencias

- Barahona, E., Santos, F., 1981. Un nuevo método para la determinación de las densidades aparentes y del coeficiente de expansividad linear (COLE) por método de parafina. Anal. Edafol. Agrobiol. 40, 721-725.
- Bearden, B.N., Petersen, L., 2000. Influence of arbuscular mycorrhizal fungi on soil structure and aggregate stability of vertisols. Plant Soil 218, 173-183.
- Berazain, R. 2003. Moa: Paraiso de los botánicos. Nota sobre su flora y vegetación. Resúmenes, IV Conferencia Internacional sobre Serpentina, Jardín Botánico Nacional de Cuba, Abril de 2003. pp. 70-80.
- Borhidi, A. 1996. Phytogeography and vegetation ecology of Cuba. Akademiai Kiadó, Budapest. 858p.
- Brink, R.H., Dubach, P., Lynch, D.L., 1960. Measurements of carbohydrates in soil hydrolyzates with anthrone. Soil Sci. 89, 157-166.
- Caravaca, F., Alguacil, M.M., Figueroa, D., Barea, J.M., Roldán, A., 2003. Re-establishment of *Retama sphaerocarpa* as a target species for reclamation of soil physical and biological properties in a semiarid Mediterranean land. Forest Ecol. Manag. 182:49-58.
- Dick, R. P. 1994. Soil enzyme activities as indicators of soil quality. En: Doran J. W, Coleman D. C., Bezdecik D. F. & Stewart B. A. (eds.). *Defining soil quality for a sustainable environment*. SSSA, Spec Pub. N° 35, Madison, 107-124.
- Ghani, A., Dexter, M., Perrott, K.W., 2003. Hot-water extractable carbon in soils: a sensitive measurement for determining impacts of fertilisation, grazing and cultivation. Soil Biol. Biochem. 35, 1231-1243.
- Hausling, M., Marschner, H., 1989. Organic and inorganic soil phosphates and acid phosphatase activity in the rhizosphere of 80-year-old Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.] trees. Biol. Fert. Soils 8, 128-133.
- Herrero, G., Geigel, F. B., Herrera, P., Bruzón, N., Noda, N. y N. Peña, 2003. Revegetation and rehabilitation of open mined lands cuba. IV Conferencia Internacional sobre ecología de serpentina. La Habana, Cuba, 80p.
- Masciandaro, G., Ceccanti, B., García, C., 1994. Anaerobic digestion of straw and piggery wastewater: II. Optimization of the process. Agrochim. 3, 195-203.
- Nannipieri, P., B. Ceccanti, S. Cervelli, y E., Matarese, 1980. Extraction of phosphatase, urease, protease, organic carbon, and nitrogen from soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 1011-1016.
- Ortega, F. 1982. La materia orgánica de los suelos y el humus de los suelos de Cuba, Academia de Ciencias de Cuba, 129 pp.

- Osundina, M.A., 1998. Nodulation and growth of mycorrhizal *Casuarina equisetifolia* J.R. and G. First in response to flooding. *Biol. Fertil. Soils* 26, 95-99
- Rodríguez, M. E, y Gordienko, S. 1999. Características del humus en suelos afectados por la minería en Moa, Cuba. *Acta Bot Cubana*, ¹³²: 1- 4.
- Rodríguez, M. E., Mercado, O. Martínez, M.A, 1987. Actividad biológica y degradación del suelo en algunas áreas de la zona minera de Moa. *Revista Jardín Botánico Nacional, La Habana*. Vol. VIII, 3, 21-24.
- Roldán, A., Caravaca, F., Hernández, M. T., García, C., Sánchez-Brito, C., Velásquez, M., Tiscareño, M., 2003. Effect of reduced tillage, rates of straw and legume cropping on selected soil quality characteristics under maize in Patzcuaro watershed (MEXICO). *Soil Till. Res.* 72, 65-73.
- Sims, J.R., Haby, V.A., 1971. Simplified colorimetric determination of soil organic matter. *Soil Sci.* 112, 137-141.
- Soil Survey Staff, 1999. *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. USDA Natural Resources Conservation Service. Agric. Hdbk. 436. US Government Printing Office Washington DC.
- Tabatabai. M. A., Bremner, J.M., 1969. Use of *p*-nitrophenol phosphate in assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol. Biochem.* 1, 301-307.
- Tabatabai. M.A., Bremner, J.M., 1969. Use of *p*-nitrophenol phosphate in assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol. Biochem.* 1, 301-307.
- Trasar-Cepeda, C., Leirós de la Peña, M. C., García-Fernández, F., Gil-Sotres, F., 2003. Soil biochemical properties as indicators of soil quality. In: Lobo, M.C., Ibáñez, J.J. (Eds.), *Preserving soil quality and soil biodiversity*. IMIA-Consejería de Economía e Innovación Tecnológica, Madrid. 119-140.
- UNFCCC Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Document FCCC/CP/1997/7/Add.1. (<[Http://www.unfccc.de](http://www.unfccc.de)>), 1997.
- Watson R.T., Noble I.R., Bolin B., Ravindranat N.H., Verardo D.J., Dokken D.J., Land use, land-use change, and forestry, Intergovernmental Panel on Climate Change (*IPCC*), Cambridge University Press, Nueva York, 2000.
- Yeomans, J.C., Bremner, J.M., 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 19, 1467-1476.
- García, C., Hernández, M.T., Costa, F., 1997. Potential use of dehydrogenase activity as an index of microbial activity in degraded soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 28, 123-134.
- Naseby, D.C., Lynch, J.M., 1997. Rhizosphere soil enzymes as indicators of perturbation caused by a genetically modified strain of *Pseudomonas fluorescens* on wheat seed. *Soil Biol. Biochem.* 29, 1353-1362.

CO₂ SEQUESTRATION IN COAL SEAMS: ARE IBERIAN PILOT PROJECTS FEASIBLE?

M.J. Lemos de Sousa

*Academia das Ciências de Lisboa, Rua da Academia das Ciências 19, Lisboa 1249-122 (Portugal),
Universidade Fernando Pessoa, Praça 9 de Abril 349, Porto 4249-004 (Portugal). lemosdesousa@gmail.com.*

Keywords: C sequestration, Emission mitigation, Climate change, Iberian Peninsula, European Union.

Potential Impact and Relevance

Studies worldwide of “Climate change” demonstrate the unquestionable need for the abatement of greenhouse gases both in the medium and in the long term. CO₂, a major component of greenhouse gases (GHG), besides natural origin, is produced from human activities principally during the generation of electricity in thermal power plants and in other major industrial activities such as oil refineries, cement and ceramic plants and iron and steel works. Apart from transports, these sources account dramatically for CO₂ emissions, and the above referred industrial activities are likely to continue for decades in Europe.

Although there is research on the substitution of coal by renewable energy sources, there are many obstacles which hinder the rapid growth of these technologies. Furthermore, the drive for the development of near zero emission fossil fuel-based energy conversion systems includes, as a component technology, the separation, capture, and storage of CO₂. However, in the transition to a future new energy supply infrastructure based on carbon-free systems, we will continue to produce enormous amounts of CO₂.

Additionally, it is demonstrated that improving the efficiency of thermal power plants and switching from coal to natural gas does not resolve, *per se*, the required CO₂ reduction. Moreover, CO₂ capture, and sequestration is applicable to industrial emissions only and not to other human activities such as transport, agriculture, and house-hold routines.

As for power generation we will remain quite dependent on coal, oil and natural gas in the next decades, we have to find better ways of reducing CO₂ emissions. The above factors in combination with the European Union (EU) Directive 2003/87/EC which refers to GHG emissions trading, serve to highlight the relevance of projects regarding CO₂ sequestration. In fact, there is no doubt that this EU Directive represents an European anticipated major goal related with Kyoto Protocol performance.

Scientific and Technical Objectives, Expected Outcome

The storage of CO₂ is the last stage in the sequence of sequestration following processes of combustion capture in fossil fuel power plants or capture technologies applicable in other CO₂ generating industries. CO₂ capture integration into a particular industrial process is one of the key issues to be investigated considering that the first priority is the equilibrium choice between the best technology and the need of a reduction in costs in order to be competitive.

In fact, the real problem that we have currently to resolve is to answer to the following question: is the European Union able (i) to reduce fossil fuel industrial combustion emissions by CO₂ capture+sequestration/storage, and (ii) to implement these technologies economically, i.e. in a competitive way with the emissions allowance trading system of the EU Directive 2003/87/EC, therefore permitting medium and long term sustainable competitiveness, both in energy production and industrial development?.

The disposal of the captured CO₂ presents long term challenges that may be best addressed through geological storage in favourable locations. Amongst the technologies proposed for CO₂ storage in natural bodies, there are some still at the very early stages of development and therefore require much greater understanding before they can be put into practice. In contrast, geologic storage in deep unmineable coal seams or in the remaining coal in abandoned mines is a technology presently easy to implement and is the best longer-term option [Gentzis 2000, *Internat. Coal Geology*, 43, 287-305]. In this case, the CO₂ is stored as adsorbed/dissolved in coal pores/matrix under already well-known

conditions, most of them recently developed in the scope of Coalbed Methane (CBM) prospecting, exploring, and exploiting [Ozdemir et al 2004, Fuel, 83, 1085-1094, Larsen 2004, Internat. Coal Geology, 57, 63-70, Rodrigues, 2002, PhD Thesis, Faculty of Sciences, University of Porto]. However, although this is the most promising way to mitigate CO₂ emissions, the involved methodologies still require concentrated research to be fully developed.

The **scientific objectives** of such a project are to define the CO₂ storage capacity in a range of coal beds of different geological characteristics. The storage capacities will be assessed using sorption isotherms and the detailed study of the coal “cleat system”.

The **technical objectives** are to establish the feasibility of a CO₂-free industry based on CO₂ storage in coal seams (non-mined deep seams or abandoned collieries) done by a systematic study of selected sites and pilot injection tests.

The **expected outcome** is an assessment of the scientific controls to the conditions and rate of adsorption of CO₂ in a range of typical coal seams, and the selection of suitable Iberian sites for CO₂ sequestration/storage.

Outline Implementation

The following Work Packages (WP) and Tasks (T) should be considered:

WP1 – Sites full characterization, evaluation, and modelling

- T1. Selection criteria
- T2. Modelling of selected sites
 - a. Coal reserves/resources re-evaluation, and underground geometry of the existing seams
 - b. Borehole drilling
 - c. Laboratory analyses and calculations

Main research activities will comprise the coal reserves/resources re-evaluation and the definition of the underground geometry of the existing seams, as well as, detailed analytical studies such as general coal analyses, and new data to be obtained in the scope of the project related to CO₂ sorption (adsorption + desorption) isotherms to define the coal maximum storage capacity, coal porosity, and CO₂ diffusion characteristics. The coal “cleat system” will also be studied in detail to define the way-in of CO₂ circulation to the coal pores/matrix in which the gas will be stored under adsorbed conditions and because of borehole injection.

The utilization of the above indicated coal properties as tools for sites selection is the first crucial step and should be considered as an innovative approach of this proposal.

WP2 – Pilot feasibility tests

- T1. Additional borehole drilling,
- T2. CO₂ injection tests and diffusion monitoring
- T3. Monitoring of eventual CBM and/or CMM emissions, and associated water production

Activities will include detailed studies of storage technologies, mainly borehole drilling and pilot injection conditions in coal seams.

As non-mined seams still contain CBM, mined seams still contain CMM, and, in both cases, also water (“moisture holding capacity” or “equilibrium moisture”) the amounts of these components in coal in the seams should be measured as they influence CO₂ injection conditions. However, it should be emphasized that the present project have not the intention to directly study problems in relation with the so-called “Enhanced Coalbed Methane (ECBM) production.

WP3 – Economic analysis

- T1. Economics of capture + storage costs *versus* allowance trading costs in the exchange spot market

An essential part of this task will be the economic evaluation of the project, since the technologies under study will only be applicable in practice if their costs are competitive with those of gas emission

allowances trading under the EU Directive 2003/87/EC. **This is another innovative approach of the actual project.**

WP4 – Legal Aspects of CO₂ capture + storing; the need of European and national specific legislation

Additional Tasks

- T1. Refinement of monitoring and statistics of CO₂ emissions by the industry
- T2. CO₂ capture: status of technologies and case studies
- T3. CO₂ transportation study
- T4. Socio-economic analysis

Envisaged Consortium

The successful implementation and execution of the proposed project will require a high-quality multidisciplinary team. The aim therefore is to involve partners from all fields of S&T in such an investigation including those involved in geology, engineering, economics, law, and the relevant industries. Partners for the Consortium will be drawn from universities, research centres, geological surveys, engineering companies and owners of suitable coalbed sites in each of the participating countries.

The close co-operation between the S&T and the industrial teams of different EU countries, which will include personnel considered to be excellent in their fields, will ensure enough critical mass to implement a credible joint project, and favour additional economic and social benefits by promoting high qualification of the different staffs.

Preliminary contacts have already been made with key players and they have confirmed their interest and readiness to participate in the proposal. Furthermore, a proposal of this nature is considered most appropriate as, at our best knowledge, only in the USA a similar project (i.e., a project aiming to study CO₂ sequestration/storage aspects irrelevant of ECBM production technologies) is currently being developed.

EL CARBONO EDAFICO EN MANGLARES DE NAYARIT (MÉJICO)

Valdés Velarde, E.¹; Valdez Hernández, J. I.²; Gallardo Lancho, J. F.³;
Ordaz Chaparro, V. M.¹ y Pérez Nieto, J.⁴

¹Programa de Edafología. Colegio de Postgraduados de Montecillo, Texcoco 56230 (Méjico).

<evvelarde@colpos.mx>. ²Programa Forestal. Colegio de Postgraduado de Montecillo (Méjico).

<ignacio@colpos.mx>. ³IRNA/CSIC de Salamanca (España). <jgallard@usal.es>.

⁴Departamento de Fitotecnia. Universidad Autónoma Chapingo (Méjico). <jperez14@hotmail.com>.

Soil organic C in mangroves of Nayarit (Mexico)

Abstract

This work provides new knowledge on the role of mangroves on reduction of the greenhouse gasses effect by an excess of CO₂ emissions. An evaluation of the contents of soil organic carbon (SOC) in the “Marismas Nacionales” Park (Nayarit, Mexico) was carried out. A total of 264 samples of soil were taken in 12 types of mangrove forests. SOC content was determined by dry combustion. Results indicate that mangrove with species *Laguncularia racemosa* and *Rhizophora mangle* occupy the major surface of study area (2008 ha), but the higher SOC content is found in mangrove with *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle* with 175 Mg ha⁻¹. Mangroves located on islands have the higher mean SOC content (129 Mg ha⁻¹); but the presence of these species are conditioned by the geomorphologic conditions. Non-significant differences in SOC between other types of mangrove forests, neither between classes of geomorphology were found.

Palabras Claves: Efecto invernadero, CO₂, cambio en uso del suelo, servicios ambientales.

Introducción

El fenómeno del calentamiento global ha sido reconocido como una amenaza muy preocupante para la humanidad por prácticamente todos los países del mundo y organismos multilaterales (Ponce-Hernández, 1999; UNFCCC, 1999; Osnaya, 2003; Gallardo y González, 2004).

En el Panel Intergubernamental de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, se ha indicado que el almacenamiento de C por las plantas (también llamado “secuestro de C”) es una alternativa de bajo costo para reducir el contenido de CO₂ atmosférico. La captura de C atmosférico mediante fotosíntesis y el incremento de productividad primaria en biomasa se refiere primordialmente a ecosistemas terrestres forestales y agroforestales. Sin embargo, poco se tiene documentado de las eficiencias de captura por manglares. Por ello, el manejo forestal y de humedales representa una oportunidad para el almacenamiento de C. En el caso de los suelos orgánicos de manglares los promedios de descomposición son bajos y su potencial de almacenamiento de C alto, por lo que pueden ser una alternativa para tal fin (Moreno et al., 2002a).

El almacenamiento de C (también conocido como “secuestro” por su traducción literal del inglés) o captura, se refiere al contenido de C que es retenido por un tiempo determinado en la parte aérea y subterránea de un ecosistema. Generalmente en los bosques tropicales húmedos el almacenamiento de C se da principalmente en la biomasa, mientras que en los sistemas templados y fríos dentro del suelo (Ponce-Hernández, 1999 y García Oliva y Gallardo, 2006). Cerca de un 75% del C de los ecosistemas se encuentra en el suelo como biomasa de raíces o estabilizadas como compuestos bioquímicos. La estimación del C almacenado en el suelo no es fácil de cuantificar, aunque sea necesaria para entender mejor la distribución y la importancia relativa de los almacenes aéreos y subterráneos de C en los ecosistemas terrestres (Acosta *et al.*, 2001). Uno de los balances más importantes de la naturaleza es precisamente el del C, puesto que determina el flujo de materia orgánica y, también en gran parte, el de otros bioelementos (N, P, S, entre otros), además de controlar el contenido de CO₂ en la atmósfera (Gallardo y González, 2004).

Un *manglar* es una agrupación de árboles, de diferentes géneros y especies, que poseen ciertas adaptaciones que les permiten sobrevivir y desarrollarse en terrenos anegados (terrenos inundados o inundables) que están sujetos a intrusiones de agua salada o salobre. Entre sus adaptaciones podemos mencionar las siguientes (Alongi, 2002): a) Tolerancia a altos niveles de salinidad; b) Raíces aéreas que estabilizan al árbol en terrenos blandos; c) Semillas flotantes (plántulas); y d) Estructuras especializadas para permitir la entrada de oxígeno y la salida de CO₂ (lenticelas y neumatóforos).

Los manglares han sido tradicionalmente usados de manera intensa para producción de alimentos, carbón, leña y medicina. Ocupan 15,2 millones de hectáreas en 123 países y, aproximadamente, 181.000

km en línea de costa tropical y subtropical. En los últimos 50 años, aproximadamente un tercio de los bosques de manglares del mundo se han perdido, pero la mayor parte de los datos muestran tasas de pérdida muy variables y existe un considerable margen de error en la mayoría de las estimaciones (Moreno *et al.*, 2002b). Los manglares son un recurso ecológico y económico muy valioso, siendo sitios de reproducción de varias especies acuáticas y de alimento para las aves, peces, crustáceos, reptiles y mamíferos; una fuente renovable de madera; sitios de acumulación de sedimentos, contaminantes, C y nutrimentos; y ofrecen protección contra la erosión costera (Alongi, 2002).

Debido a sus características de escasos “pisos” de vegetación y condiciones de anaerobiosis por encontrarse el suelo inundado por periodos prolongados o continuos a lo largo del año, el ecosistema de manglar tiene la facultad de acumular grandes cantidades de C en el suelo. Su relación C/N es alta y por ello la velocidad de descomposición de la MOS baja. Esto le confiere grandes ventajas como captador de C en comparación con otros bosques tropicales.

Consecuentemente, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el contenido de COS de los manglares de Marismas Nacionales de Nayarit (México).

Materiales y Métodos

Ubicación y localización geográfica.- El área de estudio se encuentra en la planicie costera occidental de México del NW del Estado de Nayarit, entre los 21° 56' y 22° 15' de latitud N, y los 105° 19' y 105° 39' de longitud O. La zona está constituida por una gran cantidad de lagunas, marismas y esteros que cubren casi toda su superficie, dentro de los cuales se encuentra la laguna de Agua Brava como el sistema lagunar estuarino más importante, el cual está conectado al norte con la laguna Agua Grande del Estado de Sinaloa por medio de los esteros de Teacapán y de Agua Brava, y unido al sur con las lagunas La Chalatlilla, Los Vergeles y El Valle.

Clima.- El tipo climático predominante en la región es el $Aw_1(w)(i')$: “Cálido subhúmedo con lluvias en verano, intermedio en humedad dentro de los subhúmedos, con un porcentaje de precipitación invernal menor al 5 % y con poca oscilación de la temperatura” (García de Miranda, 1981); no obstante, es posible encontrar también el tipo $Aw_1(w)(e)$: con “Oscilación extrema de temperatura”; o el $Aw_2(w)(e)$: “El más húmedo de los subhúmedos, con oscilación extrema de la temperatura”.

Suelos.- Los suelos que se distribuyen más ampliamente en toda el área son: *Solonchack gleico*, *Solonchack órtico* y *Solonchack takírco* (según la clasificación de la FAO); con una fase sódica de más del 15% de saturación de Na^+ en alguna porción situada a menos de 125 cm de profundidad, y una clase textural fina en los 30 cm superficiales del suelo (INEGI, 2002).

Vegetación. Dadas las condiciones de clima y suelo que se tienen en el área de estudio, la vegetación halófila domina notablemente casi la totalidad de la zona en estudio. Dentro de esta vegetación, el manglar cubre grandes extensiones y está conformado por las especies *Rhizophora mangle* L. (“candelón”), *Avicennia germinans* L. Stearn (“puyequé”), *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn. F. (“mangle”) y *Conocarpus erectus* (“botoncahui”), mientras que *Batis maritima* (“vidrillo”) es la halófila herbácea más común (Rico-Gray, 1981) En el área estudiada, correspondiente en su mayor parte a las Marismas Nacionales (Nayarit, México), se encontraron las tres primeras especies (Valdez, 2004): *A. germinans* (A), *L. racemosa* (L) y *R. mangle* L. (R). Para las combinaciones de especies o grupos de especies (en orden de importancia en cuanto a presencia o abundancia) se usaron las siguientes claves: **Al** = *A. germinans* y *L. racemosa* con predominancia de la primera; **Ar** = *A. germinans* y *R. mangle* con predominancia de la primera, **Alr** = *A. germinans*, *L. racemosa* y *R. mangle*, en ese orden de importancia, **Lra** = rodal que contiene las tres especies, pero con marcada predominancia de *L. racemosa* seguida de *R. mangle* y sólo escasos árboles de *A. germinans*, **Lr** = rodal con predominancia de *L. racemosa* seguida de *R. mangle*, **La** = rodal con predominancia de *L. racemosa* seguida de *A. germinans*, **Lar** = rodal que contiene las tres especies, pero con marcada predominancia de *L. racemosa*, seguida de *A. germinans* y sólo escasos árboles de *R. mangle*, **Rl** = rodal de *R. mangle* con *L. racemosa* con predominancia de la primera, **Rla** = *R. mangle*, *L. racemosa* y *A. germinans*, en ese orden de importancia.

Metodología.- El muestreo de suelo estuvo conformada de la siguiente manera: 40 sitios de muestreos, 12 tipos de rodales y 9 clases de geoformas, lo cual originaron un total de 264 muestras.

Las unidades de muestreo (UM) utilizadas fueron rectángulos de 30x10 m² divididos en tres subunidades de muestreo (SUM) de 100 m². En promedio se extrajo una muestra de suelo de cada subunidad de muestreo. La extracción de estas muestras de suelo se realizó según descrito por Acosta *et*

al. (2001), Etchevers *et al.* (2002) y Moreno *et al.*, (2002a). Se seleccionaron los puntos de muestreo ubicando el centro de la SUM; acto seguido, se tomó una cantidad aproximada de entre 0.50 y 1.00 kg de suelo con una pala jardinera (considerando una profundidad de 0 a 20 cm). Para una extracción de la muestra lo más correcta posible, se cavó con la pala formando un cilindro de paredes verticales. Las muestras se transportaron en bolsas de plástico hasta el laboratorio.

La extracción de las muestras de suelo para densidad aparente (D_a) se llevó a cabo con el método de barrena a una sola profundidad (0 - 10 cm) debido a que el nivel del agua se encontraba a veces por encima del suelo, lo que hacía prácticamente imposible muestrear a otras profundidades. Según Moreno *et al.* (2002a) la diferencia en el valor de D_a en muestras de diferentes profundidades en un mismo sitio del manglar no es significativa.

La cuantificación de la materia orgánica edáfica (MOS) y del C orgánico del suelo (COS) se realizó en muestras secadas a temperatura ambiente utilizando el método de combustión seca (750 °C; Moreno *et al.*, 2002a).

Procesamiento y análisis de datos.- El contenido de COS se ofrece en mg C g⁻¹ suelo. Para la conversión a Mg C ha⁻¹ se utilizó la fórmula sugerida por Moreno *et al.* (2002a):

$$\text{Peso de la muestra} = (\text{profundidad, cm}) \times (D_a, \text{Mg m}^{-3})$$

$$\text{COS (Mg C ha}^{-1}\text{)} = (\text{peso de la muestra, g cm}^{-2}\text{)} \times (\text{COS, mg C g}^{-1}\text{)} / 10$$

Tales datos se refieren a una profundidad de -20 cm (profundidad de muestreo). Los datos se trataron con el programa estadístico SAS (Rebolledo, 1999; SAS Institute Inc., 1999). Finalmente, los valores obtenidos se vaciaron en una base de datos del programa Arc View y utilizando ortofotos del área de estudio se determinó el área de cobertura tanto de los tipos de rodales de especies de manglares como de las clases de geoformas que se evidencian en el terreno, realizando las respectivas combinaciones de parámetros para establecer correspondencias que ayudaran a explicar los fenómenos observados.

Resultados y Discusión

Las medias de los datos obtenidos de COS en las 264 muestras de suelo analizadas en los 12 distintos tipos de bosques de manglar oscilaron entre 23,3 y 175 Mg ha⁻¹. La desviación estándar de dichas medias se encontró en el rango de 0 a 200 ($p < 0.05$), lo que muestra que la confiabilidad de los mismos es relativa, lo que sugiere la necesidad de incrementar el número de muestras y/o de sitios de muestreo, en futuras etapas de esta investigación.

Los valores de COS para el caso de los tipos de rodales se muestran en la Figura 1. El único tipo de rodal que presenta diferencias significativas con respecto a los demás es el conformado por la combinación *A. germinans* y *R. mangle* (Ar). Esto se observa tanto gráficamente como estadísticamente, siendo su contenido de C bastante superior a los demás. Además de este resultado, que se puede considerar atípico, se puede decir que estadísticamente los 11 tipos restantes de rodales no ofrecen diferencias significativas en los contenidos de COS. Dado que el número de muestreos en aquél primer rodal fue de 6, se considera la necesidad de incrementar tal número.

Otro aspecto relevante es el hecho de que la combinación de especies de mangle *L. racemosa* y *R. mangle* es la que ocupa mayor extensión del área de estudio con 2007 ha (que equivale aproximadamente al 25 % de toda el área); sin embargo, la cantidad total de COS acumulado atribuida a esta asociación es relativamente baja, de unos 0,35 Tg.

El contenido de COS que se acumula en las orillas de ríos, lagunas y canales, con abundancia de vegetación (precisamente predomina el mangle *L. racemosa* y *R. mangle*), es mayor estadísticamente que en el resto de las geoformas (Fig. 2), esto es, las barras ya sean arenosas o arcillosas; éstas están temporalmente prácticamente carentes de vegetación, por lo que las producciones son más bajas que en las islas e islotes y, con ellos, la entrada de materia orgánica a los suelos, originándose, consecuentemente, bajos contenidos de COS. No obstante, hay que considerar que el número de muestras recolectadas fue pequeño (sólo 6 repeticiones) en las tanto en las islas como en las barras.

Otras geoformas (cuencas pantanosas, orillas de laguna, *etc.*) no mostraron diferencias significativas entre sí en cuanto al contenido de COS.

Cabe señalar también que las cuencas pantanosas ocupan la mayor superficie del área de estudio (aproximadamente 11773 ha, equivalentes al 49 % de la superficie total) da un valor medio de COS (111 Mg ha⁻¹) relativamente alto, por lo que supone la mayor acumulación de COS, calculadas en un total de 1,31 Tg de COS acumulado en estos ecosistemas.

Estos datos son particularmente importantes si se desea conocer la gravedad de la amenaza por cambios de uso de suelo que pesa sobre la zona de Marismas Nacionales, tanto por el turismo masivo como por la acuicultura del camarón a gran escala.

Los manglares de Nayarit con un contenido medio de COS de 114 Mg ha⁻¹ poseen más C capturado que los situados en Micronesia (97 Mg ha⁻¹, Fujimoto *et al.*, 1999), aunque menor cantidad que los ubicados en Tabasco (159 Mg ha⁻¹, Moreno *et al.*, 2002a).

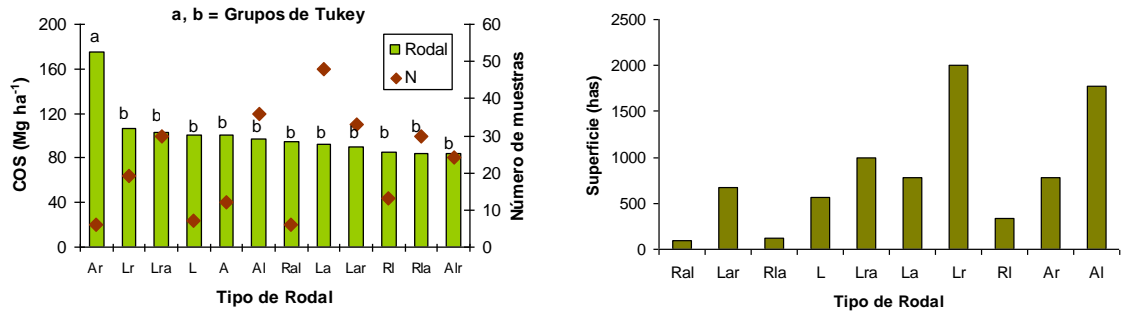


Figura 1. Contenido de COS en 12 tipos de rodales del área de estudio (izquierda) y superficie por tipo de rodal (derecha).

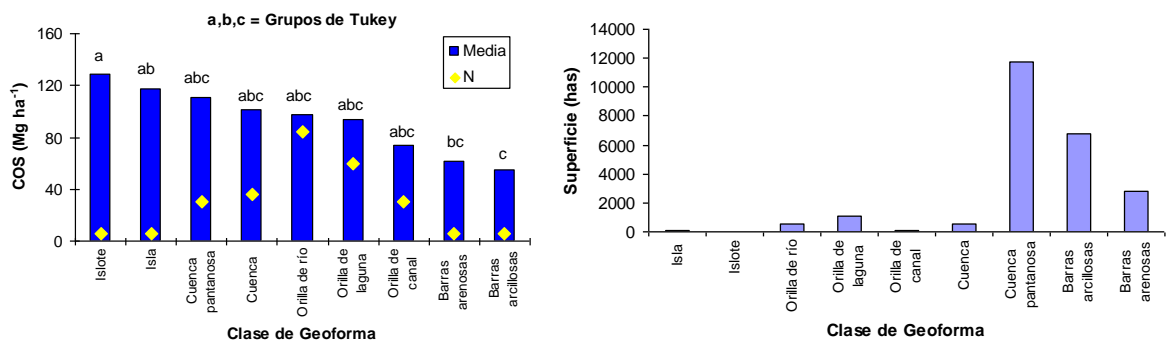


Figura 2. Contenidos de COS en el área de estudio por clase de geoforma (izquierda) y superficie ocupada por cada geoforma (derecha).

Conclusiones

Un avance preliminar de los contenidos de COS de los manglares de Nayarit (México) indican que la topografía, más que la asociación de vegetación es quien controla el contenido orgánico de los suelos de manglares, dado que controla también la propia vegetación; las cuencas pantanosas son los sistemas más acumuladores dada su extensión y su relativo alto contenido de COS.

Para completar esta investigación y consolidar estas conclusiones, se considerará aumentar el número de muestreos en algunas asociaciones y geoformas.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) de Méjico por el financiamiento de este Proyecto, y a los ejidatarios de las comunidades de Mexcaltitlán, Los Morillo, Palma Grande, Santa Cruz y Unión de Corrientes, en el Estado de Nayarit (Méjico) por el apoyo y las facilidades otorgadas.

Bibliografía

- Acosta, M.; J. D. Etchevers, C. Monreal; K. Quednow y C. Hidalgo. 2001. Un método para la medición del carbono en los compartimentos subterráneos (raíces y suelo) de sistemas forestales y agrícolas de ladera en México. Memorias del Simposio Internacional sobre "Medición y Monitoreo de la Captura de Carbono en Ecosistemas Forestales", Valdivia, Chile. *CD-Rom*.
- Alongi, D. M. 2002. Present state and future of the world's mangrove forests. *Environ. Conservation* 29: 331-349.
- Etchevers, J. D.; C. Hidalgo; J. Padilla; R. M. López; C. Monreal; C. Izurralde; B. Rapidel; F. de León; M. Acosta Mireles; Á. Vergara; K. Quednow; A. Fernández; C. Figueroa. 2002. Subproyecto II: Metodología de la medición de la captura de carbono. Proyecto Manejo Sostenible de Laderas (PMSL). Regiones Cuicateca, Mazateca y Mixe, Oaxaca, México. Colegio de Postgraduados de Montecillo. SAGARPA-GEF-Banco Mundial. Pp. 23-45.
- Fujimoto, K.; Imaya, A.; Tabuchi, R.; Kuramoto, S.; Utsugi, H.; Murofushi, T. 1999. Belowground carbon storage of Micronesian mangrove forests. *Ecological Research* 14: 409-413.
- Gallardo, J. F. y M. I. González. 2004. Sequestration of C in a Spanish chestnut coppice. *Invest. Agrar.: Sist. Recur. For.* pp. 108-113.
- García de Miranda, E. E. 1981. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. 3 ed. Instituto de Geografía. Universidad Nacional Autónoma de México. 252 pp.
- García Oliva F., Hernández G. y Gallardo, J. F. 2006. The role of soil for C sequestration in three forest ecosystems. *Ann. Forest Sci.*, 63: 519-523.
- INEGI. 2002. Síntesis de información geográfica del estado de Nayarit. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México. En disco compacto.
- Moreno, E.; A. Guerreo; M. del C. Gutiérrez; C. A. Ortiz; D. J. Palma. 2002a. Los manglares de Tabasco, una reserva natural de carbono. *Madera y Bosques* 8 (Número especial 1):115-128.
- Moreno C., P.; J. L. Rojas; D. Zárate.; M. A. Ortiz; A. L. Lara; T. Saavedra. 2002b. Diagnóstico de los manglares de Veracruz; distribución, vínculo con los recursos pesqueros y su problemática. *Madera y Bosques* 8 (Número especial 1): 61-88.
- Osnaya, P. 2003. Avances de México en materia de cambio climático 2001-2002. Patricia Osnaya (compiladora); Adrián Fernández y Julia Martínez (coordinadores). INE-Semarnat. México. 104 p.
- Ponce-Hernández, R. 1999. Assessing the carbon stock and carbon sequestration potential of current and potential land use systems and the economic rationality of land use conversions. En: Prevention of land degradation, enhancement of carbon sequestration and conservation of biodiversity through land use change and sustainable land management with focus in Latin America and the Caribbean. FAO World Soil Resources Reports 86. pp. 79-94.
- Rebolledo, H. H. 1999. SAS (*Statistical Analysis System*) en microcomputadora; análisis estadístico de datos experimentales. Departamento de Suelos. Universidad Autónoma Chapingo. México. 176 pp.
- Rico Grey V. 1981. *Rhizophora harrisonii* (*Rhizophoraceae*), un nuevo Registro para las costas de México. *Boletín de la Sociedad Botánica de México* 41: 163-165.
- SAS Institute.1999. The SAS System for Windows®; Versión 5.1. Cary, N. C., USA.
- UNFCC. 1999. La convención sobre el cambio climático de Kyoto. Climate Change Secretariat. UNEP/IUC. Ginebra.
- Valdez., J. I. 2004. Manejo forestal de un manglar al sur de Marismas Nacionales, Nayarit. *Madera y Bosques* Número especial 2: 93-104.

Sección V. Procesos y ciclos biogeoquímicos

ACEÑOLAZA, P. G., L. P. ZAMBONI y J. F. GALLARDO: Ciclos biogeoquímicos de bosques de la llanura de inundación del río Paraná (Argentina): Aporte de hojarasca	529
ALFONZO, Y., E. SANHUEZA: Formaldehído en aire y lluvias de la Gran Sabana....	537
BORRELLI, N., F. OYARBIDE, M. OSTERRIETH y J. MARCOVECCHIO: Efecto de la cobertura vegetal y la producción de biominerales cálcicos sobre el ciclo biogeoquímico del calcio	545
CONTI, M. E., I. CIAMPITTI y E. CIARLO: Emisiones de óxido nitroso: Efecto de la interacción fertilización inoculación en cultivo de soja (<i>Glycine max (L.) Merrill</i>)	553
GONZÁLEZ CASCÓN, M. R., I. GONZÁLEZ GONZÁLEZ, A. C. DE LA CRUZ CALLEJA, M. SERRANO JATIVA y J. M. GRAU CORBI: Modificación de la composición química de la precipitación incidente al atravesar el dosel arboreo de una repoblación de <i>Pinus pinaster</i> en la provincia de La Coruña (España).....	563
MURILLO, J. M., T. MARAÑÓN, P. MADEJÓN y M. ^a T. DOMÍNGUEZ: Patrones de acumulación de elementos traza en plantas superiores: Implicaciones para la red trófica	573
OSTERRIETH, M.: Ciclo biogeoquímico del Si: Biomineralizaciones silíceas	583

CICLOS BIOGEOQUÍMICOS DE BOSQUES DE LA LLANURA DE INUNDACIÓN DEL RÍO PARANÁ (ARGENTINA): APORTE DE HOJARASCA

P.G. Aceñolaza^{1,2}, L.P. Zamboni², J.F. Gallardo Lancho³

¹ CICyTTP-CONICET. Matteri y España (3105) Diamante (Entre Ríos, R. Argentina). <acenolaza@gmail.com>.

² Universidad de Entre Ríos Ruta 11 km 10.5, Oro Verde (Entre Ríos, R. Argentina).

³ IRNASA-CSIC. 257, Apartado 257, Salamanca 37071 (España). jgallard@usal.es.

Biogeochemical cycles in Paraná River floodplain forests (Argentina): Litterfall production.

Abstract

Litterfall was studied in four representative forests of Paraná River floodplain in the Pre-Delta area (Argentina) during 1998-2002 period. The objectives of this study were to describe and compare litter fall values of different forests and analyze the relationship between litter fall and flooding pulse. Forests dominated by *S. humboldtiana* and by *T. integrifolia* had similar productivity values (5.32-8.19 Mg ha⁻¹ y⁻¹ and 4.55-7.85 Mg ha⁻¹ y⁻¹, respectively), but they were different from the other two studied forests. In addition, timbó blanco (*A. inundata*) and laurel del río (*N. angustifolia*) forests had different contribution rates (2.62-3.69 Mg ha⁻¹ y⁻¹ and 8.8-10.34 Mg ha⁻¹ y⁻¹, respectively, $p < 0.0001$). All these values are close to other estimations for subtropical forest in flooded areas. Leaves are the dominant fraction in litterfall. The litter-fall has a seasonal pattern associated with the hydrological pulse.

Key words: Above-ground productivity, floodplain, flooding pulse, Litter fall, Paraná River.

Introducción

La abscisión de hojas, ramas, flores, frutos y demás estructuras vegetales que conforman la hojarasca, representa la primera fase en los ciclos biogeoquímicos y retorno de nutrientes al suelo (Aussenac 1972; Gallardo *et al.*, 1989; Santa Regina *et al.* 1991; Hasee, 1999; Carnevale y Lewis, 2001; Lebret *et al.*, 2001; Zamboni y Aceñolaza, 2004). La liberación de nutrientes por la descomposición de la hojarasca está determinada por características genéticas de las especies, propiedades fisicoquímicas de la hojarasca (composición) y por las condiciones ambientales. Así, un corto período de abscisión foliar indica alta eficiencia en la fotosíntesis y retranslocación (Martín *et al.*, 1996).

Las llanuras aluviales gozan de dinámicas propias en lo referente a los ciclos biogeoquímicos, diferenciándolas de ambientes más estables, netamente acuáticos o terrestres (Brinson *et al.*, 1980; Junk *et al.*, 1989; Neiff, 1990 Haase, 1999).

En la llanura de inundación del Paraná se reconocen sistemas boscosos con fenologías propias; los bosques “simples” de sauce criollo y de aliso del río (especies semicaducifolias), están dominados por *S. humboldtiana* y *T. integrifolia* respectivamente, son generalmente monoespecíficos, con escaso o nulo desarrollo de estratos herbáceos y arbustivo, y se ubican en bancos de arena de cauce (especies colonizadoras). Los bosques “mixtos” de timbó blanco y laurel del río están dominados por *A. inundata* (especie caducifolia) y *N. angustifolia* (especie perenne) respectivamente, poseen mayor riqueza específica, estratos desarrollados, lianas, y se ubican en albardones internos, más elevados y con influencia indirecta de las inundaciones. En los bosques “simples” el patrón de aporte de la especie dominante puede describir al patrón de aporte del bosque (Zamboni y Aceñolaza, 2004).

Numerosos estudios sobre aporte de hojarasca se han realizado en los ecosistemas forestales del mundo luego de la síntesis de Bray y Gorham in 1964 (Lebret *et al.*, 2001), aun así, Proctor (1983, 1984), alertó sobre la falta de información para bosques estacionales tropicales (Haase, 1999). No es más alentador el panorama para la llanura de inundación del Río Paraná (Neiff y Poi de Neiff, 1990; Zamboni y Aceñolaza, 2004).

Los objetivos del presente trabajo son: conocer y comparar los aportes de hojarasca en bosques del Parque Nacional Pre-delta (PNPD), Argentina; analizar la relación entre aporte de hojarasca y régimen hidrológico; comparar la contribución de las especies dominantes en bosques simples y mixtos.

Materiales y métodos

Características del área de estudio

El estudio se llevó a cabo en el PNPD (32° 03' 43'' S y 60° 38' 39'' O). El Parque tiene una superficie de 2.458 ha, con cuerpos y cursos de agua, sectores isleños y barrancas. Las islas presentan albardones marginales (con bosques simples), internos (con bosques de timbó blanco) y otros más antiguos (con bosques de laurel del río) (Lewis y Francheschi, 1979). El clima es cálido, la temperatura media ronda en los 19°C. En otoño se presenta un pulso de inundación (Neiff, 1990; Zamboni y Aceñolaza, 2004).

Muestreo de hojarasca

Se recolectó mensualmente el material vegetal caído en trampas de recolección de 0.25 m² por bosque (4 repeticiones) (Kira y Shidei, 1967). El material se secó (a 70°C hasta alcanzar peso constante) y se clasificó considerando 4 componentes; "hojas", "ramas y corteza", "flores+frutos" de la especie dominante y "otros" (material vegetal de las demás especies que conforman el bosque, y fragmentos no reconocibles).

Análisis estadístico

Se aplicaron pruebas de bondad de ajuste (Kolmogorov). Los datos no se ajustaron a la distribución normal (aun transformados) por lo que se aplicó la prueba de Kruskal Wallis (KW; α 0.05). La asociación entre la producción aérea por bosque y nivel hidrométrico se estimó con el coeficiente de correlación de Spearman. Estas técnicas han sido profusamente reportadas en otros estudios (Brinson *et al.*, 1980; Shure y Phillips, 1987; Neiff y Poi de Neiff, 1990; Santa Regina *et al.*, 1991; Williams-Linera y Tolomé, 1996; Haase, 1999; Palma *et al.*, 2000; Le Bret *et al.*, 2001; Carnevale y Lewis, 2001; Zamboni y Aceñolaza, 2004).

Resultados y discusión

Producción anual de hojarasca

Los valores obtenidos (Tabla 1) son cercanos a los bosques subtropicales sujetos a inundaciones estacionales (Hasee, 1999; 6,15 a 9 Mg ha⁻¹ a⁻¹), y superan la estimación (5,60 Mg ha⁻¹ a⁻¹) para bosques templados-cálidos (Brinson *et al.*, 1980), a excepción del bosque de TB (3,18 Mg ha⁻¹ a⁻¹). Así mismo, superan los valores para bosques subtropicales semixerofíticos (Carnevale y Lewis, 2001; 0,33 Mg ha⁻¹ a⁻¹), fortaleciendo la hipótesis de mayor productividad para bosques sujetos a inundación (Haase, 1999; Junk *et al.*, 1989; Brinson, 1990).

El valor de 9 Mg ha⁻¹ a⁻¹ para el bosque perennifolio de LR coincide con el valor propuesto por Hasse (1999) para bosques perennifolios estacionalmente inundados. El valor 6,48 Mg ha⁻¹ a⁻¹ del bosque de AS resultó algo menor que el de 8,15 Mg ha⁻¹ a⁻¹ (Neiff y Poi de Neiff, 1990) para la misma especie; atribuyéndose esta diferencia a la densidad (presente estudio; densidad 817 árboles ha⁻¹, Neiff y Poi de Neiff (1990) 8000 árboles ha⁻¹).

Tabla 1. Aporte anual de hojarasca ($\text{Mg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$) para bosques del PNPD (período 1998-2002). Desviación estándar (SD) y el intervalo de confianza para 95 % (IC).

Bosques	Fracciones	Período de muestreo				ESTADÍSTICOS			%
		1998	2000	2001	2002	Media	SD	IC (95%)	
Sauce	Hojas	5,56	4,82	5,04	3,15	4,64	0,90	$4,64 \pm 0,89$	68
	Ramas	1,43	1,10	1,06	1,27	1,21	0,15	$1,21 \pm 0,15$	18
	Fl/fr	0,25	0,19	0,13	0,14	0,18	0,04	$0,18 \pm 0,04$	3
	Otros	0,96	0,62	0,66	0,77	0,75	0,13	$0,75 \pm 0,13$	11
	Total	8,19	6,73	6,89	5,32	6,78	1,23	$6,78 \pm 1,20$	100
	Hojas/Ramas	4	4	5	2	4			
Aliso	Hojas	2,45	2,03	2,44	1,64	2,14	0,34	$2,14 \pm 0,33$	33
	Ramas	0,76	0,81	0,59	0,51	0,67	0,12	$0,67 \pm 0,12$	10
	Fl/fr	0,24	0,11	0,14	0,11	0,15	0,05	$0,15 \pm 0,05$	2
	Otros	4,40	3,68	3,72	2,30	3,52	0,77	$3,52 \pm 0,75$	54
	Total	7,85	6,63	6,89	4,55	6,48	1,28	$6,48 \pm 1,25$	100
	Hojas/Ramas	3	2	4	3	3			
Timbó	Hojas	0,90	1,22	1,19	0,58	0,97	0,26	$0,97 \pm 0,25$	30
	Ramas	0,67	0,11	0,36	0,48	0,41	0,20	$0,41 \pm 0,20$	13
	Fl/fr	0,05	0,06	0,05	0,03	0,05	0,01	$0,05 \pm 0,01$	1
	Otros	1,45	2,41	1,78	1,54	1,80	0,37	$1,80 \pm 0,37$	56
	Total	3,07	3,79	3,39	2,62	3,22	0,85	$3,22 \pm 0,83$	100
	Hojas/Ramas	1	11	3	1	5			
Laurel	Hojas	4,75	2,67	nd	nd	3,71	1	$3,71 \pm 1,44$	39
	Ramas	0,47	0,62	nd	nd	0,55	0	$0,55 \pm 0,10$	6
	Fl/fr	0,07	0,01	nd	nd	0,04	0	$0,04 \pm 0,04$	0,4
	Otros	5,05	5,51	nd	nd	5,28	0	$5,28 \pm 0,32$	55
	Total	10,34	8,80	nd	nd	9,57	1	$9,57 \pm 1,07$	100
	Hojas/Ramas	10	4			7			

Composición de la producción aérea total

Especie dominante (Tabla1): Hojas: menos del 40 % de la hojarasca, a excepción del bosque de SC (68 %; $p < 0.0001$). Sólo en el bosque de SC se alcanzó el promedio de 70 % de hojas (Shure y Phillips, 1987). Ramas: constituyeron el 5 al 20 % de la hojarasca, siendo significativamente ($p < 0.0001$) mayor en el bosque de SC. Relación Hojas/Ramas: En la Tabla 1 se observa un descenso interanual en la proporción H/R, se observaron valores altos en la mitad del período; lo que puede explicarse porque en años (1998) con fuertes vientos caen más ramas que en años con menos frecuencia de vientos (Gallardo *et al.*, 1989; Gallardo *et al.*, 1998). Flores y frutos: menos de 5 %. “Otros” 11 % en el bosque de SC, y 50 % en los otros.

Evolución temporal del aporte

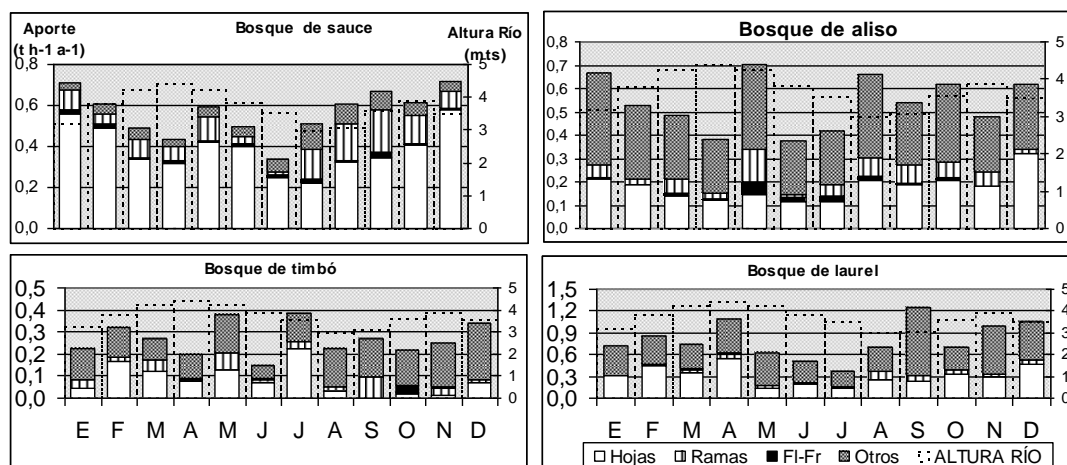
El período de mayor aporte para los cuatro bosques fue primavera-estival (de Noviembre a Febrero; $p < 0.0001$ en SC, AS y TB y $p = 0.003$ LR). Durante este periodo existen meses con balance hídrico negativo (enero) y es el que presenta cerca del 60 % del aporte de hojarasca de estos bosques. El bosque TB posee un patrón de aporte menos definido que los otros bosques (AS y SC), incluso que el bosque de LR. Se observaron diferencias entre otoño e invierno, atribuibles a un pico de aporte en el período de Mayo a Junio (Figura 1).

Se observó una correlación entre la altura del río y el aporte medio mensual de hojarasca para la totalidad de los bosques (Figura 1). Las especies perennifolias o semicaducifolias (LR, AL y SC) poseen valores de correlación más altos que la especie caducifolias (Spearman: 0.48 para SC, 0.67 para AS, 0.59 para LR y 0.07 para TB).

Bosques simples y mixtos: Aporte de la especie dominante

El bosque de SC presenta un patrón de aporte compuesto mayormente por hojarasca de *S. humboldtiana*. En el bosque de AS el aporte de la especie dominante refleja la curva del aporte del bosque, pero con una diferencia notable en la magnitud al comparar el aporte del bosque con el de la especie dominante (Figura 1). El aporte de “otros” en el bosque de AS está compuesto por hojas y ramas de SC; lo que muestra un aporte alóctono por viento. En los bosques mixtos el aporte de la especie dominante no describe el patrón de aporte del bosque.

Figura 1. Aporte mensual de hojarasca ($\text{Mg ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) en bosques del PNPD (1998-2002). Se destaca el aporte de la especie dominante, (hojas+ramas+Fl-Fr), por fracciones, y la relación con la altura del río (líneas discontinuas). Las escalas difieren en los 4 bosques.



Composición de la hojarasca: Evolución de las fracciones producidas

Hojas.- Se observaron diferencias significativas ($p < 0.0001$) entre primavera-verano y otoño-invierno en todos los bosques. El 50 % de las hojas cayeron en primavera-verano en los bosques monoespecíficos y en verano-otoño para los bosques mixtos (amplitud de 4 meses).

Ramas.- La caída de las ramas tiene un patrón menos claro, pero se observa que, generalmente, es más acusada a partir de Agosto y se asocia al inicio de los vientos (Gallardo *et al.*, 1989). En los bosques de LR, SC y AS del 30-50 % cae de Agosto a Noviembre y en el de TB se registraron dos picos, uno en Mayo (20 %) y otro en Octubre (20 %; $p < 0.0001$). En estos meses las ramas suponen más del 10 % de la hojarasca total recolectada (Figura 1).

Flores y frutos.- Se identificó un patrón estacional de caída muy marcado para los bosques mixtos (TB 70 % en Octubre, formando el 16% de la hojarasca colectada y LR 60 % Marzo y Abril; $p < 0.0001$). En los bosques simples, las flores y frutos cayeron en los meses de otoño-invierno ($p < 0.0001$; AS 36 % abril, 30% Agosto y Septiembre)

Otros.- En el bosque de SC 70% cae de Agosto a Octubre, reemplazando la caída de las hojas ($p < 0.0001$). En los de LR y TB, 50 % cae entre Septiembre y Diciembre ($p < 0.0001$).

Contribución de las hojas al aporte total

La amplitud temporal en la caída de hojas indica la eficiencia del bosque (Martín *et al.*, 1996; Gallardo *et al.*, 1999). En el bosque de TB cerca de 90 % de las hojas cayeron en un corto período.

Conclusiones

- Las producciones aéreas estimadas para los bosques de SC, AS y LR son similares a las observadas por otros autores para bosques subtropicales estacionalmente inundables.
- Se encontraron diferencias de la producción de hojarasca entre bosques simples y mixtos.
- La producción y la proporción de hojas y ramas disminuyeron a lo largo del período estudiado, lo que estaría vinculado a un acentuado pulso de inundación y vientos en el año 1998, año en el cual se inició el estudio.
- Se observó un patrón estacional de aporte de hojarasca asociado a la variación hidrológica.
- Los bosques perennifolios poseen una mayor correlación entre estas variables.

- Sólo en el bosque simple de sauce, el patrón de producción puede describirse a partir del patrón de la especie dominante. En cambio, las producciones de hojarasca de los otros tres bosques no dependen de la especie dominante.
- Las fechas y amplitudes de abscisión foliar son diferentes en los bosques estudiados. El bosque caducifolio (TB) presentó menor amplitud en la caída de hojas.
- Las ramas poseen un patrón de caída irregular que está relacionada con factores climáticos, principalmente el viento.

Agradecimientos

A las personas que colaboraron en la obtención de datos a campo (Raúl D'Angelo, Reynaldo Zanello, Omar Bejarano). A la Administración de Parques Nacionales. Financiado Parcialmente por PICT ANPCyT 11928 y PID-UNER 2089/01.

Bibliografía

- Aussenac G.; M. Bonneau y F. Le Tacon. 1972. Restitution des elements minéraux au sol par l'intermediarie de la litiere et des precipitations dans quatre peuplements forestiers de l'Est de la France. *Acta Oecologica*, 7:1-21.
- Brinson, M. M.; H.D Bradshaw; R. N. Holmes y J. Elkins. 1980. Litterfall, stemflow and throughfall nutrient fluxes in an alluvial swamp forest. *Ecology*. 61:827-835.
- Carnevale N. y J. P. Lewis. 2001. Litterfall and organic matter decomposition in a seasonal forest of the eastern Chaco (Argentina). *Rev Biol. Trop.* 49 (1): 203-212.
- Gallardo, J. F.; I. Santa Regina y C. San Miguel. 1989. Ciclos Biogeoquímicos en bosques de la Sierra de Béjar (Salamanca, España). 1. Producción de hojarasca. *Revue d'Ecologie et Biologie du Sol*. 26: 35-46.
- Gallardo, J. F.; A. Martín e I. Santa Regina 1998. Nutrient cycling in deciduous forest ecosystems of the 'Sierra de Gata' mountains: Nutrient supplies to the soil through both litter and throughfall. *Ann. For. Sci.*, 55: 771-784 (1998).
- Gallardo, J. F.; A. Martín y G. Moreno. 1999. Nutrient efficiency and resorption in *Quercus pyrenaica* oak coppices under different rainfall regimes of the 'Sierra de Gata' mountains (Central Western Spain). *Ann. For. Sci.* 56: 321-331 (1999).
- Gauch, H. G. 1982. Sampling methods. *En: Multivariable analysis in community ecology*. Cambridge Univ. Press, Cambridge. Pp: 43-63.
- Haase, R. 1999. Litterfall and nutrient return in seasonally flooded and non-flooded forest of the Pantanal, Mato Grosso, Brazil. *Forest Ecology and Management*. 117: 129-147
- Junk W., P. Bayley y R. Sparks. 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.* 106: 110-127.
- Kira, T y Shidei, T. 1967. Primary productivity and turnover of organic matter in different forest ecosystems of the western Pacific. *Japan J. Ecol.* 17. 70-87.
- Lebret, M; C. Nys y F. Forgeard. 2001. Litter production in an Atlantic beech (*Fagus sylvatica* L.) time sequence. Original article. *Ann. For. Sci.* 58: 755-768.
- Lewis J. J. y E. A. Francheschi. 1979. Notas sobre la dinámica de la vegetación del valle del río Paraná. *ECOSUR*, 6:145-163.
- Martín, A.; I. Santa Regina y J. F. Gallardo. 1993. Ciclos biogeoquímicos en un bosque perenne de encina (*Quercus rotundifolia*) en las proximidades de Salamanca (España): Retorno potencial. *En: J. F. Gallardo (Ed.), Biogeoquímica de ecosistemas*. Junta de Castilla y León, Valladolid. 369 pp.
- Martín, A.; Santa Regina, I. y J. F. Gallardo. 1996. Eficiencia, retraslocación y balance de nutrientes en bosques de *Quercus pyrenaica* bajo diferente pluviometría en la Sierra de Gata (Centro-Oeste Español). *Ecología*. 10: 79-93.
- Neiff J. J. y A. Poi de Neiff. 1990. Litterfall, leaf decomposition and litter colonization of *T. integrifolia* (compositae) in the Paraná River floodplain. *Hidrobiologie*. 203:45-52.

- Palma R. M., R. L. Defrieri., M. F. Tortarolo, J. Prause y J. F. Gallardo. 2000. Seasonal changes of bioelements in the litter and their potential return to green leaves in four species of the Argentine subtropical forest. *Ann. Bot.* 85: 181-186.
- Proctor, J., 1983. Tropical forest litterfall. I. Problems of data comparison. *En: Sutton, S.L., Whitmore, T.C., Chadwick, A.C. (Eds.), Tropical Rain Forest: Ecology and Management. Ed Blackwell Sci.* pp. 267-273. Oxford.
- Proctor, J., 1984. Tropical forest litterfall. II. The data set. *En: Chadwick, A.C., Sutton, S.L. (Eds.), Tropical Rain-Forest: The Leeds Symposium. Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society.* pp. 83-113. Leeds
- Santa Regina, I.; J. Gallardo; M. Rico; A. Martín; H. A. Gallego; G. Moreno y S. Cuadrado. 1991. Datos preliminares sobre biomasa aérea, producción y características edafoclimáticas de ecosistemas forestales de *Quercus pyrenaica* (Sierra de Gata, Salamanca). *Stydia Oecologica* 8:147-158.
- Shure, D.J. y D.L Phillips. 1987. Litter fall patterns within different-sized disturbance patches in a southern Appalachian Mountain Forest. *The American Midland Naturalist.* 348-357.
- Williams-Linera G.y J. Tolomé. 1996. Litterfall, Temperate and Tropical dominant trees, and climate in a Mexican lower-montane forest. *Biotrópica* 28: 649-656.
- Zamboni P. y P. Aceñolaza. 2004. Aporte al conocimiento de ciclos de materia orgánica en formaciones boscosas de la llanura de inundación del río Paraná. *Serie Miscelánea INSUGEO-CONICET*, 12: 5-12. Tucumán.

FORMALDEHÍDO EN AIRE Y LLUVIAS DE LA GRAN SABANA

Alfonzo, Yarima* y Sanhueza, Eugenio**

*Universidad de Oriente (UDO). Venezuela. M.Sc. en Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Venezuela., UDO. yarimaalfonzo@yahoo.es.

** Universidad de Chile. Investigador, IVIC, Venezuela. esanhuez@quimica.ivic.ve

FORMALDEHYDE IN AIR AND RAIN OF GRAN SABANA

Abstract

The formaldehyde is the compound more abundant carbonyl in the atmosphere. In this work was determined the levels of atmospheric HCHO, in rains of the region of La Gran Sabana (Venezuela), which is a remote-pristine place. The samples of the HCHO in gassy phase took with the technique of the camera of fog and they were analyzed immediately by the method of Nash. The concentrations average weighed in volume of HCHO in the so much rains of Parupa they presented concentrations of the same order that the opposing ones in other non-polluted places of the world, indicating that the main source of the HCHO is of natural origin.

Key word: *Formaldehyde, Rain, Gran Sabana, Carbonyl.*

INTRODUCCION

El formaldehído es el compuesto carbonílico más abundante en la atmósfera, se ha encontrado tanto en áreas limpias como en contaminadas, proveniente de emisiones primarias y/o de su formación en la atmósfera por la oxidación de hidrocarburos de origen natural o antrópico. Mientras que su destrucción química puede ser causada por fotólisis y por reacciones con los radicales OH, así como también, puede ser removido por las deposiciones seca y húmeda. Como resultado de todos estos procesos su tiempo de vida es de varias horas durante el día [Khare et al., 1997; Economou y Mihalopoulos, 2002].

La fotólisis del HCHO lleva a la formación de radicales OH, los cuales juegan un papel muy importante en la química de la atmósfera natural (i.e., oxidación de CH₄, CO, etc) y de la atmósfera contaminada (i.e. formación del “smog” fotoquímico). Por su alta solubilidad pasa al agua de lluvia, donde puede oxidarse para producir ácidos orgánicos, los cuales parecen ser determinantes en la acidez de las lluvias de las áreas limpias. El formaldehído es, en consecuencia, un compuesto orgánico lábil involucrado en varios procesos importantes dentro de la troposfera [Báez, et al., 1993; Grosjean, 1982; Sanhueza et al., 1991; Sanhueza et al., 2003].

OBJETIVO

Estudiar el formaldehído en varios compartimientos, con el objeto de contribuir al conocimiento de su ciclo biogeoquímico en un ambiente no afectado prácticamente por emisiones antrópicas, como es la Gran Sabana.

PARTE EXPERIMENTAL

Área de Estudio: Los estudios se realizaron en la Estación Científica de Parupa (Figura 1) ubicada en la Gran Sabana, Parque Nacional Canaima (Venezuela-Estado Bolívar), el cual tiene una superficie de ~3 millones de hectáreas, y se presenta como un mosaico complejo, constituido por bosques, comunidades arbustivas y herbáceas predominando la vegetación de sabana. La temperatura media anual (800-1500 m.s.n.m.) fluctúa entre 17 y 24 °C y la precipitación anual promedio en Parupa es ~1515 mm [Huber y Febres 2000].

Recolección de Muestras:

Lluvias: Se colectaron por eventos, en un colector automático de “solo lluvia”.

Fase Gaseosa: Se colectó empleando un muestreador de cámara de niebla [Cofer et al., 1986].

Periodo de Muestreo: Se realizaron 2 salidas de campo, una del 06 al 27 de junio y otra del 20 al 28 de noviembre del año 2001.

Metodología Analítica: El formaldehído fue determinado empleando la metodología de Nash [Nash, 1953]. La cual consiste en la fijación del HCHO en el complejo 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) fotoactivo a 412 nm.

Figura 1. Mapa de Venezuela mostrando el lugar de estudio, Parupa (Gran Sabana).



RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Lluvias

Las muestras de lluvia fueron colectadas en dos muestreos intensivos en el año 2001 en los meses de junio y noviembre del año 2001. Por otra parte, se analizaron además muestras históricas de lluvia colectadas en años anteriores al 2001: 1999 (34), 2000 (135) y 2001 (56).

Encontrándose un promedio pesado en volumen de HCHO para todas las muestras de $4,9 \mu\text{M}$ ($n=225$). Este valor es del mismo orden de magnitud a la encontrada en otros lugares del mundo, ya que se han encontrado niveles similares de HCHO en lluvias en lugares muy dispares, desde áreas urbanas (e. g. Mainz, Caracas) hasta sitios remotos como La Gran sabana. Esto sugiere que la fuente principal de formaldehído en la atmósfera debe tener un componente natural muy importante.

En la Figura 2 se representan los valores de formaldehído de las lluvias, los resultados indican que no existe tendencia estacional significativa en el contenido de HCHO. Durante las diferentes épocas del año (i.e., épocas de lluvia o sequía). Este resultado contrasta con lo observado en la región norte de Venezuela, donde se encontró altas concentraciones de este HCHO durante el periodo de transición entre la época seca y la época de lluvia [Sanhueza et al., 1991].

La concentración de HCHO en función de la cantidad de lluvia se representa en la Figura 3, encontrándose que no existe correlación entre estos dos parámetros. Este resultado nos estaría indicando que la concentración de HCHO encontrado en las lluvias no está controlada por dilución “washout”, es decir, que lluvias grandes presentan concentraciones de HCHO similares a lluvias pequeñas. Sugiriendo que existe un suministro continuo de HCHO durante el evento de lluvia y/o que el formaldehído depositado por la lluvia proviene principalmente de las nubes (“rainout”).

Figura 2. Contenido de HCHO en las lluvias de Parupa.

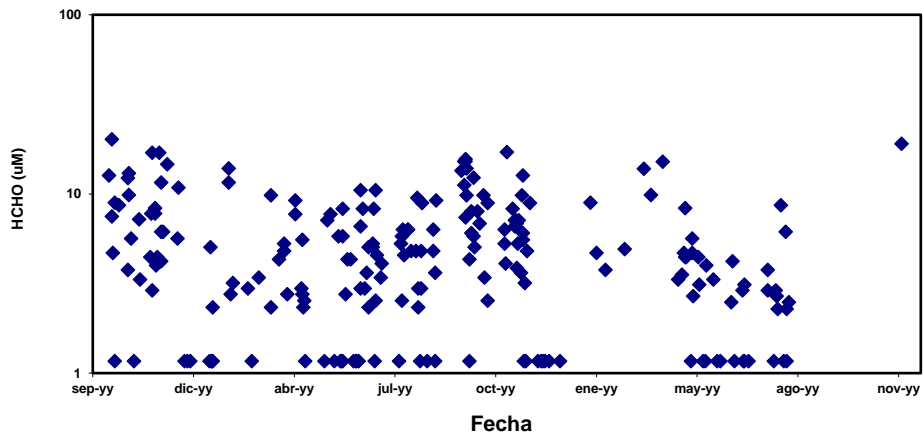
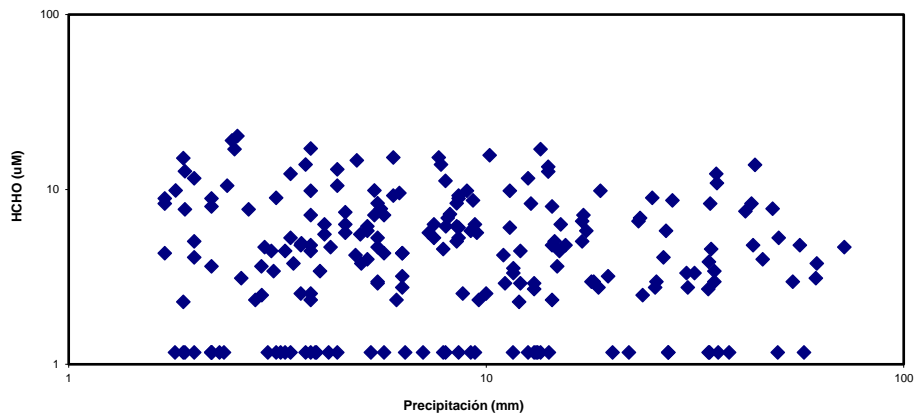


Figura 3. Variación de la [HCHO] en función de la cantidad de lluvia



Fase Gaseosa

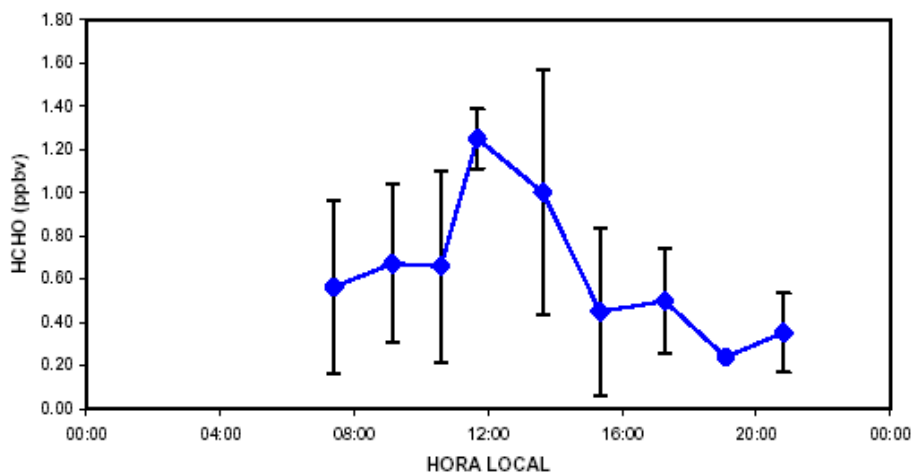
Los valores encontrados oscilaron entre 0,1 y 1,0 ppbv, con un valor promedio de $0,5 \pm 0,3$ ppbv para las mediciones realizadas durante la “época de lluvia”, mientras que en la “época seca” los valores oscilaron entre 0,2 y 1,7 ppbv con un valor promedio de $0,6 \pm 0,5$ ppbv.

La concentración de la “*boundary layer*” fue aproximadamente de $1,1 \pm 0,5$ ppbv. Según la literatura, existen pocas determinaciones de HCHO en el trópico sobre todo en lugares remotos como la Gran Sabana. Kesselmeier et al., [2000], realizó determinaciones de HCHO en Balbina, un lugar remotopristino en el bosque tropical amazónico, en este lugar las concentraciones de HCHO en la “*boundary layer*” fueron de 2,5 ppbv.

En la Figura 4 se muestra el ciclo diurno del HCHO en Parupa, encontrándose mayores concentraciones a las horas de alta irradiación solar (al mediodía) y concentraciones menores en la noche. Durante la noche se produce una inversión de temperatura y las capas más bajas de la atmósfera quedan “aisladas” del resto de la troposfera. En la angosta capa de mezcla nocturna, el HCHO puede ser consumido por deposición seca y como durante este período no hay formación fotoquímica de éste, la concentración disminuye.

En el gráfico se observan niveles superiores de HCHO en las primeras horas de la mañana, con respecto a la noche. Parte de este aumento observado en la mañana, se debe a la ruptura con la radiación solar de la capa de inversión, que permite un mezclado del aire de la capa de mezcla nocturna con la capa de aire planetaria remanente. Trapp y Servés [1995] observaron un comportamiento similar del HCHO en las sabanas del Llano Central (Calabozo).

Figura 4. Variación diurna de la concentración de HCHO en Parupa (n=43)



El radical OH puede formarse a partir de la fotólisis del HCHO. El potencial de producción de radicales OH en esta región debido a la fotólisis del HCHO fue estimada en 0,17 ppbv/hr. Valor que puede ser comparado con la producción de OH debido a la fotólisis del ozono, la cual para la región del Auyantepui, que es una región prístina al igual que Parupa; ha sido estimado en sólo 0,06 ppbv hr⁻¹ [Sanhueza et al., 1999]. Estos resultados muestran que el formaldehído juega un rol fundamental en la fotoquímica de la atmósfera de La Gran Sabana [Sanhueza et al., 2005].

La oxidación del HCHO, tanto por reacción con el radical OH como por fotólisis, conduce a la formación de monóxido de carbono. La estimación de la producción de CO en la atmósfera de Parupa, a las horas de alta irradiación solar, fue estimada en ~0.42 ppbv /hr.

Según los resultados encontrados en las lluvias de Parupa se encontró que el HCHO fue incorporado a nivel de nube “rainout”. La concentración promedio pesada en volumen en las lluvias fue de 4,9 μM (n=225). Asumiendo que este sistema está en equilibrio con esta concentración, y utilizando la constante de partición de la Ley de Henry, se estimó la concentración en fase gaseosa correspondiente en 1,64 ppbv. Este valor está en buena concordancia con las concentraciones de HCHO medidas a nivel de superficie en Parupa 1,0 ppbv). Esto apoya la hipótesis que el HCHO encontrado en las lluvias provendría principalmente de la fase gaseosa.

CONCLUSIONES

- La fuente principal del HCHO es de origen natural.
- El contenido de HCHO en las lluvias se debe a los procesos en las nubes (*rainout*).
- Los eventos de quemadas que ocurren en La Gran Sabana no afectan la concentración de HCHO en las lluvias.
- Las concentraciones de HCHO gaseoso en la “*boundary layer*” fue de 1,1 ±0,5 ppbv, el cual concuerda con los niveles reportados para lugares remotos continentales.
- El HCHO presentó un ciclo diurno, con mayores concentraciones a las horas de alta irradiación solar (al mediodía), poniendo de manifiesto el origen fotoquímico de éste compuesto.

BIBLIOGRAFIA

- Báez, A.P., Padilla, H.G. y Belmont, R.D. [1993]. Scavenging of Atmospheric Formaldehyde by Wet Precipitation. *Environ. Pollut.* 79: 271-275.
- Cofer, W. R. y Edahl, R.A. [1986]. A New Technique for Collection, Concentration and Determination of Gaseous Tropospheric Formaldehyde. *Atmos. Environ.* 20: 979 – 984.
- Economou, C. y Mihalopoulos, N. [2002]. Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition, and contribution to organic carbon budget. *Atmos. Environ.* 36: 1337-1347.
- Grosjean, D. [1982]. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles Ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 16, 254 – 262.
- Huber O. y Febres G. (eds). [2000]. Guía Ecológica de la Gran Sabana. Ecograph, Proyectos y Ediciones. Caracas. 192. pp
- Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N. Kumari, K.M. y Srivastava, S.S. [1997]. HCHO, HCOOH and CH₃COOH in Air and Rainwater at a Rural Tropical Site in North Central India. *Atmos. Environ.* 23: 3867 – 3875.
- Kesselmeir, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., De Castro Vasconcellos, P., Telles de Oliva, Tavares, T. y Artaxo, P. [2000]. Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOC) at a Remote tropical Forest site in Central Amazonia. *Atmos. Environ.* 34: 4063 – 4072.
- Nash, T. [1953]. The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction. *Biochem J.* 55: 416 – 421.
- Sanhueza, E., Ferrer, Z., Romero, J. y Santana, M. [1991]. HCHO and HCOOH in Tropical Rains. *Ambio.* 20: 115 – 118.
- Sanhueza, E., Donoso, L., Santana, M. Fernández, E. y Romero, J. [1999]. Atmospheric Chemistry over the Auyantepuy (5° 46' N; 62° 30' W; 2100 meters a.s.l.) *Interciencia.* 24: 372 – 380.
- Sanhueza, E., Alfonzo, Y. y Santana, M. [2003] Compuestos Orgánicos Volátiles en la Atmósfera de la Gran Sabana. II: HCHO; HCOOH y CH₃COOH en Lluvias. *Interciencia.* 28: 29 – 35.
- Sanhueza, E., Fernández, E., Donoso, L., Garaboto, M., y Alfonzo, Y. [2005]. Química Atmosférica en la Gran Sabana I: Composición y Fotoquímica de Gases Inorgánicos y Orgánicos. *Interciencia.* 30: 602-610.
- Trapp, D. y Serves, C. [1995]. Intercomparison of Formaldehyde Measurements in the Tropical Atmosphere. *Atmos. Environ.* 29: 3239 – 3243.

EFFECTO DE LA COBERTURA VEGETAL Y LA PRODUCCIÓN DE BIOMINERALES CÁLCICOS SOBRE EL CICLO BIOGEOQUÍMICO DEL CALCIO

N. Borrelli^{1,3}, F. Oyarbide¹, M. Osterrieth¹, J. Marcovecchio^{2,3}

¹Centro de Geología de Costas y del Cuaternario – FCEyN – UNMdP. CC 722 (7600) Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina, nlborrel@mdp.edu.ar.

²Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Laboratorio de Química Marina. CC 804 (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Effect of vegetation cover and production of calcium bio-minerals on calcium biogeochemical cycle.

Abstract

In the typical Argiudolls in the Southeast of the Pampean Plain, there has been described the presence of fungus calcium oxalate biominerals (whewellite and weddellite), but the production of these minerals by plants was not reported before. The aims of this work are: 1) to describe the presence of fungus and vegetal calcium biominerals; and 2) to analyze the role of these minerals on the calcium biogeochemical cycle in typical Argiudolls under different vegetation cover in the Southeast of Buenos Aires, Argentina. We studied the soil organic horizons, fungus, vegetal species, and soil calcium concentrations in two plots with different vegetation cover (grass and eucalyptus trees). The plot with eucalyptus had depth organic horizons, and greater fungi and calcium oxalate crystals abundances than the grass plot. Thus, the eucalyptus plot had higher soil calcium concentration than in the grass plot (22-92 ppm and 9,6-19,2 ppm, respectively). Each plot had different amounts of calcium biomineral contents, explained by their vegetation cover rather than soil type.

Key words: Whewellite, Weddellite, Pampean plain, Typical Argiudoll.

Introducción

El proceso de biomineralización es un fenómeno de amplia distribución en la naturaleza y su estudio se ha desarrollado a partir de las décadas del '70 - '80. Los biominerales son estructuras minerales de naturaleza biogénica generadas a partir de la actividad metabólica de diferentes organismos tales como bacterias, hongos, algas, líquenes y plantas (Osterrieth *et al.*, 2000). Los biominerales de calcio, oxalatos de calcio específicamente, han sido observados en rocas, suelos y entre múltiples miembros de los cinco Reinos (Monera, Protista, Fungi, Plantae y Animalia). En todos los casos, los cristales son formados a partir de calcio proveniente del medio ambiente y de oxalato sintetizado biológicamente (Nakata, 2003).

Cristales de oxalato de calcio han sido encontrados en miembros de más de 215 familias vegetales y se presentan en cualquier estructura de las plantas: flores, hojas, tallos, raíces y semillas (Molano-Flores, 2001; Nakata, 2003). Estos cristales se acumulan dentro de las vacuolas de células especializadas denominadas idioblastos (Nakata, 2003), los cuales son importantes para el normal crecimiento y desarrollo de las plantas, ya que: 1) permiten el almacenamiento de calcio y ácido oxálico, 2) representan un depósito de residuos metabólicos que de otra manera serían tóxicos para la célula, y 3) actúan como mecanismo de defensa frente a la herbivoría (Prychid y Rudall, 1999; Molano-Flores, 2001; Nakata, 2003).

Las especies arbóreas, en general, permiten la formación de importantes mantillos que son incipientes en las zonas dominadas por especies herbáceas. En el mantillo, debido a la retención de humedad, se desarrollan poblaciones de organismos descomponedores, dentro de los cuales, los hongos son mayoritarios. Un metabolito muy común en estos organismos es el ácido oxálico, el cual, en condiciones de supersaturación, se combina con el calcio necesario para el crecimiento de la hifa fúngica formando oxalato o carbonato de calcio (Connolly y Jellison, 1995; Verrecchia, 2000). Este proceso no sólo permite la remoción de calcio de ambientes excesivamente ricos en este elemento (Verrecchia, 2000); sino que también promueve la heterogeneidad del suelo mediante el incremento en la disponibilidad biológica de fósforo y potasio y mediante la detoxificación del aluminio (Graustein *et al.*, 1977; Connolly y Jellison, 1995).

En la zona de estudio, representativa del sudeste pampeano, los suelos dominantes son Argiudoles típicos. En los horizontes orgánicos de estos Argiudoles, ha sido descripta la presencia de biominerales de oxalato de calcio de origen fúngico en sus dos formas fundamentales: whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y weddellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+X) \text{H}_2\text{O}$) (Osterrieth *et al.*, 2000; Oyarbide y Osterrieth, 2000 y 2002 y Oyarbide *et al.*, 2001). Sin embargo, en Argentina, no hay antecedentes referidos a la producción de biominerales cálcicos a partir de especies vegetales.

Debido a que, por la composición y estado cristalino de estos biominerales resultan más susceptibles a la alteración y degradación que los minerales de origen inorgánico; y al importante aporte generado a partir de especies fúngicas en los suelos de la zona, los objetivos del presente trabajo son a) describir la presencia de biominerales cálcicos de origen fúngico y vegetal; y b) analizar el rol que juegan en el ciclo biogeoquímico del calcio en Argiudoles típicos con diferente cobertura vegetal del sudeste bonaerense.

Materiales y Métodos

El sitio de estudio se ubica en la zona de Laguna de Los Padres, Provincia de Buenos Aires (Figura 1) y pertenece a la unidad geomorfológica denominada “Lomas Eólicas Periserranas”, la cual comprende un relieve de lomas morfológicamente complejas con alturas relativas de hasta 30 m y perfiles cóncavo - convexos con tramos intermedios rectos.

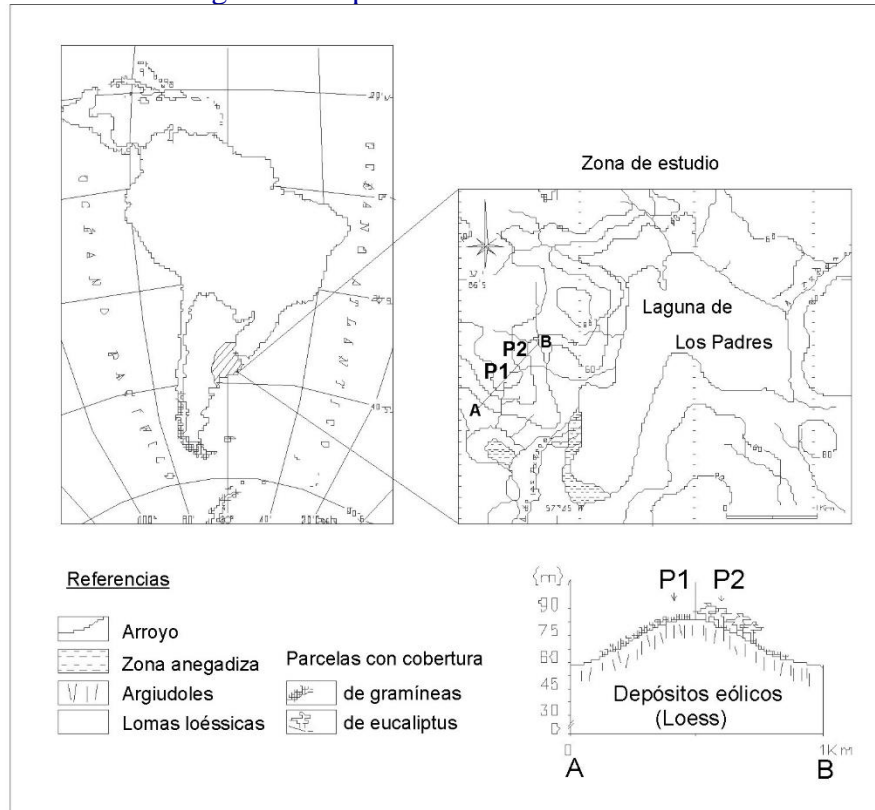
El muestreo se realizó sobre dos parcelas con diferente cobertura vegetal, igual unidad edáfica y posición topográfica: P1: “Reserva Intangible de la Laguna de Los Padres”, cubierta por un bosque de *Colletia paradoxa* (curro) y *Rubus ulmifolius* (zarzamora) con claros de gramíneas autóctonas, nunca ha sido cultivada ni pastoreada; P2: constituida por una plantación de *Eucalyptus globulus* (45 años de edad) y nunca ha sido laboreada.

En ambas parcelas se tomaron muestras al azar de los horizontes orgánicos y el material colectado se conservó a 5°C hasta su procesamiento en el laboratorio. Las matas fúngicas presentes en el material se analizaron bajo microscopio óptico (MO; Bausch y Lomb) y microscopio electrónico de barrido (MEB; Jeol T-100 e Hitachi).

En la parcela 2 con cobertura vegetal de eucaliptos, se tomaron muestras de distintas partes de la planta: raíz, tallo, leño y hoja. Estas muestras fueron conservadas en FAA (formaldehído - alcohol etílico - ácido acético glacial - agua destilada) hasta el momento de su análisis. Se realizaron cortes transversales a mano alzada y con micrótopo de deslizamiento (análisis de leño) y se procedió al vaciado de los tejidos con una solución de hipoclorito de sodio al 50%. Además, se realizó el diafanizado de las hojas según Dizeo de Strittmater (1973). El análisis se llevó a cabo bajo MO (Bausch y Lomb) y, en el caso de las hojas, bajo MEB (Jeol T-100 e Hitachi). Para este último análisis, las muestras se trataron de la siguiente manera: a) fijación en glutaraldehído al 3% en buffer cacodilato de sodio 0,1M, pH 7,2 - 7,4; b) deshidratación en alcoholes (del 30% al absoluto); c) secado con HMDS (hexametildisilazano) en reemplazo de punto crítico; d) metalizado durante 30” entre 80 y 100 Å.

Se tomaron muestras de suelo hasta los 50 cm de profundidad en ambas parcelas y se determinó la concentración de calcio mediante ICP en el extracto de pasta saturada de suelo. La misma se preparó según Richards (1954) y se sobresaturó a fin de facilitar la posterior extracción de la solución del suelo, se dejó reposar por 24 h y las soluciones fueron extraídas mediante bomba de vacío.

Figura 1: Mapa de ubicación del área de estudio



Resultados y Discusión

a) Con respecto al desarrollo de los horizontes orgánicos, y consecuentemente, al desarrollo fúngico se encontraron diferencias entre ambas parcelas. La parcela con gramíneas (P1) presenta un horizonte orgánico incipiente (Hz. Oi de 3 cm) con escasa presencia fúngica. La parcela con eucaliptos (P2) presenta un importante desarrollo de los horizontes orgánicos (Hz. Oi: 0-3 cm, Hz. Oe: 3-7,5 cm y Hz. Oa: 7,5-9 cm) acompañado por una mayor cobertura fúngica. En el Hz. Oi, los hongos forman películas sobre las superficies de hojas y trozos de ramas caídas; mientras que en el Hz. Oe, la densidad fúngica es mucho mayor y forman importantes matas miceliarias blanquecinas en relación directa con la materia orgánica en descomposición.

b) En la P1 se observaron escasos cristales de oxalato de calcio. Estos adoptaron las siguientes morfologías: 1) núcleos primarios (weddellita) de morfología bipiramidal y bipirámide tetragonal (1-4 μm) en posición interna respecto de la superficie de la hifa fúngica (Figura 2A); y 2) rosetas (weddellita) formadas por cristales bipiramidales entrecruzados (2-5 μm), dispuestas a modo de cuentas de rosario, en estrecha relación con las hifas, pero en posición externa (Figura 2B).

En la P2 se identificaron cristales con forma bipiramidal (2,5 x 2,5 μm) en estrecha relación a la superficie de las hifas; distribuidos en forma solitaria y formando complejas asociaciones entre ellos (Figura 2C). Estas morfologías se asemejan a las citadas por Klappa (1979) como calcita, o como formas mono a bipiramidales típicas del sistema de la weddellita (Verrecchia *et al.*, 1993).

c) Sólo se encontraron cristales de oxalato de calcio en las hojas de eucaliptos. A partir del diafanizado de la hoja, quedó en evidencia la alta densidad de cristales de oxalato de calcio que esta especie genera (Figura 2D). La disposición parece al azar en los sectores alejados de los haces vasculares de mayor orden. En cambio, en los sectores relacionados con las nervaduras, los cristales se disponen en filas a manera de cuentas de collar. Al analizar los cortes transversales de la hoja se distinguieron dos morfologías diferentes: a) drusas, formadas por agregados de cristales bipiramidales estrechamente empaquetados formando una masa cristalina irregular (Figuras 2E); y b) cristales individuales bipiramidales (Figuras 2F). Las primeras se hallaron dispersas en idioblastos ubicados en las zonas

parenquimáticas del mesófilo de la hoja, mientras que los segundos se encontraron estrechamente vinculados a los haces vasculares que conforman la nervadura central de la hoja.

d) Los contenidos de calcio hallados en el suelo en ambas parcelas mostraron importantes diferencias. En la P1 se registraron los siguientes valores por horizontes: A (0-10 cm): 19,2 ppm y B (30-50 cm): 9,6 ppm. En la P2 los valores encontrados fueron: 92 y 22 ppm para los horizontes A 10-20 cm y B 40-50 cm), respectivamente.

Teniendo en cuenta que las dos parcelas pertenecen a la misma unidad geomorfológica y presentan el mismo tipo de suelo (Argiudol típico), las diferencias encontradas en las variables analizadas se deben a la diferente cobertura vegetal. En la P2, las especie arbóreas (eucaliptos) generan horizontes orgánicos de mayor desarrollo, esto, según Osterrieth *et al.* (2000), incide favorablemente en el proceso de biomineralización fúngica debido a la retención de humedad y al aporte de calcio debido a la degradación del material vegetal constitutivo. Este hecho sumado a la importante producción de biominerales cálcicos por las especies vegetales podría estar explicando las elevadas concentraciones de calcio encontradas en el sistema. Esto concuerda con lo expuesto por Pinilla *et al.* (1997) y Cromack *et al.* (1979) quienes postulan que los elevados valores de calcio intercambiable hallados en los perfiles de suelo no podrían ser comprendidos si no fuera por la cantidad de biominerales cálcicos que retornan al suelo mediante la vegetación y los hongos. En este sentido, Graustein *et al.* (1977), Cromack *et al.* (1979) y Pinilla *et al.* (1997) concuerdan en que los oxalatos son una fuente de calcio, cuando son liberados de las plantas y los hongos al suelo. Además, estos oxalatos funcionan como agentes erosivos mineralógicos, ya que una vez que se degradan, liberan calcio que permanece en el suelo en forma disponible, el cual puede ser absorbidos por las plantas y de esta manera reciclarse dentro del su ciclo biogeoquímico.

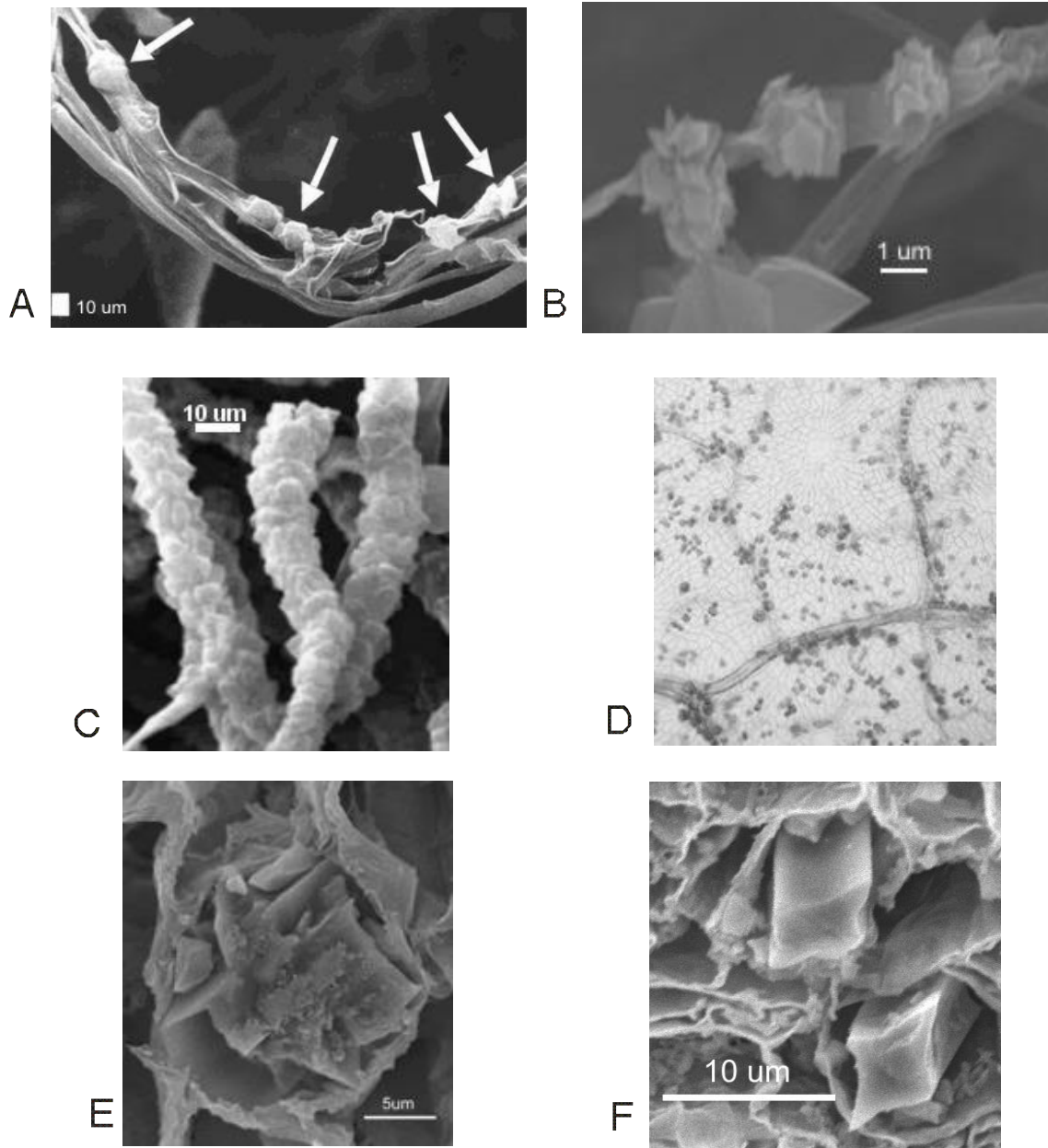


Figura 2: A) Hz. O gramíneas, Núcleos primarios, MEB; B) Hz. O gramíneas, Rosetas, MEB; C) Hz. O eucaliptus, Cristales bipiramidales, MEB; D) Diafanizado de hoja de eucaliptus, Drusas, MO 100x. E) Corte transversal de hoja de eucaliptus, Drusas, MEB; F) Corte transversal de hoja de eucaliptus, Cristales bipiramidales, MEB.

Conclusiones

En Argiudoles típicos del sudeste de la Llanura pampeana, la cobertura vegetal afecta la presencia y disponibilidad de calcio en el sistema. La cobertura vegetal arbórea (eucaliptos) permite un mayor desarrollo fúngico en los horizontes orgánicos, cuyas biomineralizaciones, junto a las de origen vegetal, incrementan la concentración de calcio cuatriplicando los valores en la solución del suelo del epipedón mólico en comparación a la parcela con gramíneas.

Bibliografía

- CONNOLLY, J. H. y J. JELLISON. 1995. Calcium translocation, calcium oxalate accumulation, and hyphal sheath morphology in the white-rot fungus *Resinicium bicolor*. *Can. J. Bot.* 73: 927-936.
- CROMACK, K.; P. SOLLINS; W. GRAUSTEIN; K. SPIEDEL; A. TODD; C. SPYCHER y R. TODD. 1979. Calcium oxalate accumulation and soils weathering in mats of the hypogeous fungus *Histerangium crassum*. *Soil Biochem.* 11: 463-468.
- DIZEO DE STRITTMATER, C. G. 1973. Nueva técnica de diafanización. *Bol. Soc. Argent. Bot.* 15(1): 126-129.
- GRAUSTEIN, W. C.; K. CROMACK y P. SOLLINS. 1977. Calcium oxalate: Occurrence in soils and effects on nutrient and geochemical cycles. *Science*: 1252 – 1254.
- KLAPPA, C. F. 1979. Calcified filaments in Quaternary calcretes: organo-mineral interactions in the subaerial vadose environment. *Journal of Sedimentary Petrology* 49 (3): 955-968.
- MOLANO-FLORES, B. 2001. Herbivory and Calcium Concentrations Affect Calcium Oxalate Crystal Formation in Leaves of *Sida* (Malvaceae). *Annals of Botany* 88: 387-391.
- NAKATA, P. A. 2003. Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants. *Plant Science* 164: 901-909.
- OSTERRIETH, M.; F. OYARBIDE y V. BORDAS. 2000. Biominales de oxalato de calcio en suelos de Laguna de Los Padres, Buenos Aires, Argentina. *Ciencia del Suelo*. Vol. 18 (1).
- OYARBIDE, R.F. y M. OSTERRIETH. 2000. Presencia y desarrollo de biominales de calcio de origen fúngico en suelos del sudeste de la provincia de Buenos Aires (Argentina). *Actas Congreso Universitario Internacional de Edafología Nicolás Aguilera (México)*. Actas Vol. 1-2, págs. 81-88.
- OYARBIDE, F.; M. L. OSTERRIETH y M. CABELLO. 2001. *Trichoderma koningii* as a biomineralizing fungous agent of calcium oxalate crystals in typical Argiudolls of the Los Padres Lake natural reserve (Buenos Aires, Argentina). *Microbiol. Res.* 156: 1-7.
- OYARBIDE, F. y M. OSTERRIETH. 2002. Biominales de calcio (oxalatos y carbonatos) en suelos del sudeste de la provincia de Buenos Aires. *Actas XVIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. Suelo, Medio Ambiente y Sociedad. CD: 116.
- PINILLA, A.; M. L. PALOMAR; T. ALEIXANDRE y A. MARTIN. 1997. Calcium oxalate crystals and their relationship with pedological calcium in Madrid region soils. *Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC, Monografías-4, Madrid*: 59-69.
- PRYCHID, J. C. y P. J. RUDALL. 1999. Calcium oxalate crystals in Monocotyledons: A Review of their Structure and Systematics. *Annals of Botany* 84: 725-739.
- VERRECCHIA, E. P. 2000. Fungi and Sediments. *Microbial Sediments*: 68-75.
- VERRECCHIA, E. P.; J-L. DUMONT y K. E. VERRECCHIA. 1993. Role of calcium oxalate biomineralization by fungi in the formation of calcretes: a case study from Nazareth, Israel. *J. Sedimentary Petrology* 63 (5): 1000-1006.

EMISIONES DE ÓXIDO NITROSO, EFECTO DE LA INTERACCIÓN FERTILIZACIÓN: INOCULACIÓN EN CULTIVO DE SOJA [*GLYCINE MAX* (L.)

MERRILL]

M.A. Conti, I. Ciampitti, E. Ciarlo

Cátedra De Edafología-Facultad De Agronomía Universidad De Buenos Aires. Av. San Martín 4453 (1417) Ciudad Autónoma De Buenos Aires-Argentina. <conti@agro.uba.ar>

*Effect of fertilization-inoculation interaction in Soya cultivation [*Glycine Max* (L.) Merrill] on nitrous oxide emission*

Abstract

Nitrous oxide gas absorbs infrared radiation contributing to the greenhouse effect; this gas is mainly produced in soil by the process of denitrification. In a field study at the FAUBA on a typic Argiudol, we evaluated the effect of fertilization and inoculation with *Bradyrhizobium japonicum* during a soybean culture [*Glycine max* (L.) Merrill] on nitrous oxide emissions. Gases were sampled with PVC cylinders and determined with gas chromatography. Emissions of nitrous oxide increased from seeding to physiological maturity in all treatments. Nitrogen fertilization significantly increased ($P < 0.05$) nitrous oxide emissions and inoculation did not have a significant effect at the three levels of fertilization. The greatest nitrous oxide emission was on plots with the highest fertilization level and inoculated. The N_2O emissions only correlated with nitrate concentration ($r^2 = 0.1899$; $P = 0.0231$).

Keywords: Denitrification, Greenhouse Gases Effect, Nitrification, Nitrogen.

Introducción

Debido a que el 70% del óxido nitroso (N_2O) emitido desde la biosfera deriva del suelo, se asume que cambios en el ciclo del nitrógeno en los suelos influyeron en el aumento del N_2O atmosférico durante el siglo pasado (Mosier et al., 1996). El N_2O es producido en el suelo, a través del proceso de la desnitrificación, promovidos por las intensas fertilizaciones nitrogenadas en cultivos agrícolas (Rochette, 2004). La agricultura es considerada responsable de aproximadamente del 20-70% de las emisiones del N_2O antropogénico que es liberado a la atmósfera (Marinho et al., 2004).

La introducción de leguminosas al sistema agrícola incrementa la producción de alimentos y la fijación biológica del nitrógeno, pero puede contribuir al incremento de la emisión de N_2O . La presencia de plantas de soja puede afectar estas emisiones de numerosas maneras, dependiendo del momento ontogénico, debido a que modifican una serie de variables edáficas que a su vez determinan la magnitud y composición de las emisiones de gases nitrogenados. Por otro lado, la bacteria *Bradyrhizobium japonicum* se asocia al cultivo de soja a través de nódulos radicales, incorporando nitrógeno al cultivo. Así mismo, dichos microorganismos son capaces de desnitrificar (Mosier, 1996).

A pesar de la importancia del cultivo de soja, actualmente existe un escaso conocimiento de las emisiones de N_2O en este cultivo. En el presente trabajo se presenta como hipótesis que la inoculación con bacterias fijadoras de nitrógeno y la aplicación de fertilizante nitrogenado incrementan las emisiones de N_2O . Por lo que los objetivos fueron cuantificar los efectos de la fertilización de plantas de soja inoculadas con *Bradyrhizobium japonicum* y no inoculadas, sobre las emisiones de N_2O durante el ciclo de cultivo de soja, y analizar los distintos controles sobre las emisiones de este gas en un suelo Argiudol típico de la pampa Argentina.

Metodología

Ubicación del experimento

Se realizó un experimento en condiciones de campo, en un suelo Argiudol típico, correspondiente al suelo típico de la pampa húmeda Argentina. Al momento inicial del ensayo, el suelo presentó valores de $N-NO_3^- = 4.1 \text{ mg kg}^{-1}$ (Carole y Scarigelli, 1971); $Cox = 2.2 \%$ (Walkley y Black, Nelson y Sommers, 1982); $Nt = 0.2 \%$ (Kjeldahl); $HE = 23.2 \%$; pH en una relación suelo-agua 1:2,5 = 6.8 (Thomas, 1996) y $Pext = 89 \text{ mg kg}^{-1}$ (Bray y Kurtz, 1945). El predio se dividió en parcelas de 2 m x 2 m, constituyendo las

mismas las unidades experimentales y que se asignaron aleatoriamente a los tratamientos específicos, descritos en el siguiente punto.

Diseño experimental general

Diseño completamente aleatorizado (DCA), con arreglo factorial completo de tres por tres (3x3), con los factores cultivo y fertilización:

1. Niveles de la inoculación: Sin cultivo (Control; P₀); Cultivo de Soja inoculado (P_i) y Cultivo de Soja no inoculado (P_{ni}). En los tratamientos con cultivo (P_i y P_{ni}) se sembró soja transgénica con el gen RR (Resistencia a Glifosato) el 28 de diciembre de 2004 y se cosechó en forma manual el 3 de mayo de 2005 a los 126 días desde la siembra. Las malezas en todas las parcelas fueron controladas con aplicaciones semanales o mensuales del herbicida glifosato. Se realizó a Floración (R₁) un conteo de nódulos en las raíces principales y secundarias, para determinar el éxito de la inoculación.
2. Niveles de fertilización: Sin fertilización (N₀); Fertilización de nitrógeno como arrancador (15 kg N ha⁻¹.) en forma de urea líquida (esta cantidad se aplica por única vez al inicio del experimento; N₁); Fertilización de nitrógeno como arrancador (30 kg N ha⁻¹) en forma de urea líquida (esta cantidad se aplica por única vez al inicio del experimento; N₂).

Medición de emisiones de óxido nitroso (N₂O)

Se utilizó el método de “Cámara Cerrada Estática”, mediante cilindros de PVC de 15 cm de largo y 11 cm de diámetro interno. La parte superior del cilindro se cerró herméticamente con una tapa a rosca, donde se ubicó un septum de goma a través del cual se extrajeron las muestras gaseosas de la atmósfera interna con una jeringa. Cada medición involucró un día de acumulación de gases en los cilindros. Tres muestras gaseosas adicionales de la atmósfera fueron agregadas para ser usados como blancos para el análisis de gas. Las determinaciones se realizaron en Cromatógrafo Gaseoso Agilent 6890 y detector ECD, con columna capilar *Carboplot*, usando como *carrier* gas helio; las temperaturas de trabajo fueron de 100°C para el horno e inyector y de 250°C para el detector.

El experimento abarcó todo el ciclo del cultivo de soja, desde el día 28 de diciembre de 2004 hasta el día 3 de mayo de 2005 y su posterior descomposición de rastrojos durante un período de tiempo de 60 días. Las muestras de gases fueron tomadas con intervalos de dos semanas entre muestreos durante el ciclo del cultivo. Los momentos de muestreo se correspondieron con los siguientes estadios fenológicos del cultivo: Siembra (S), un nudo (V1), tres nudos desarrollados (V3), floración (R1), Comienzo de Formación de vainas-Fructificación (R3), Llenado de Granos (R5.5), Máximo tamaño del grano (R6.5), Madurez fisiológica (R8), 17 días después de Cosecha-Madurez Comercial (MC) y 59 días después de cosecha-Presencia de Rastrojos (R). En caso de producirse precipitaciones, la frecuencia de muestreo fue alterada debido a que el cronograma de muestreo debe incluir estos eventos para obtener medidas confiables (Sexstone et al., 1985).

Pretratamientos y determinaciones químicas

Paralelamente, se extrajeron muestras de las parcelas en los mismos días en que se realizaron las determinaciones de emisiones de N₂O para los distintos tratamientos. Dichas muestras fueron sometidas a los pretratamientos de secado a 40°C, tamizado con una malla de 0,2 milímetros (excepto para la técnica de humedad gravimétrica) y sometido a las siguientes determinaciones básicas: pH suelo:agua 1:2,5 (Thomas, 1996); Carbono orgánico total (Nelson y Sommers, 1982); Carbono orgánico soluble (Mazzarino et al, 1993); Humedad gravimétrica; Nitratos (Carole y Scarigelli, 1971).

Análisis estadísticos

Se realizaron tres repeticiones por cada tratamiento. Se estudió el cumplimiento de los supuestos de homogeneidad de varianza y normalidad de las emisiones, cuando no cumplieron con este último supuesto se transformaron a logaritmos (base 10). Los análisis de los datos de las emisiones gaseosas, acumuladas totales y por día de muestreo, se realizaron mediante un análisis de varianza factorial de dos vías con el Paquete Estadístico SAS (*SAS Institute*, 1999). Posteriormente, las comparaciones de las medias se realizaron con la prueba de DUNCAN. Se efectuaron análisis de regresión lineal entre las

emisiones acumuladas totales y las variables edáficas medidas, a través del procedimiento PROC REG del SAS.

Resultados y Discusión

Evolución de las emisiones de N₂O.

Los rendimientos de soja no presentaron diferencias significativas entre todos los tratamientos con una media general de 3052 kg ha⁻¹. El número de nódulos fue mayor en las parcelas con inoculación (**Pi**) que los tratamientos no inoculados (**Pni**) (Tabla 1). En estos últimos tratamientos se observó nodulación de cepas naturalizadas del suelo en las raíces secundarias del cultivo, no observándose presencia de nódulos en la raíz principal.

Las emisiones de N₂O presentaron una tendencia a incrementarse desde la siembra hacia la finalización del ciclo del cultivo. Los mayores valores fueron durante las etapas fenológicas de llenado de granos hasta la madurez fisiológica, representando el 68% de las emisiones totales. Luego de la cosecha del cultivo, las emisiones adoptaron una tendencia declinante para todos los tratamientos del experimento (Figura 1). El patrón de emisiones de N₂O es similar a la evolución de los nitratos del suelo durante un período de 20 días antes y 20 días después de la cosecha.

Los valores más altos de emisiones de N₂O se observaron en los tratamientos fertilizados con las mayores dosis e inoculados (**N₂Pi**), registrando valores de hasta 5516,1 µg N-N₂O m⁻² h⁻¹ en el momento de la madurez comercial del cultivo (MC-día 142 desde la siembra del cultivo; Figura 1c).

En el análisis de las emisiones acumuladas durante el ciclo del cultivo, se detectaron efectos significativos del factor fertilización y de la interacción fertilización-inoculación (Tabla 2). Las emisiones acumuladas de N₂O tendieron a aumentar ante la presencia de plantas de soja, en especial en aquellas inoculadas (**Pi>Pni>P0**) cuando las parcelas fueron fertilizadas con urea líquida, mientras que cuando no fueron fertilizadas la emisión de este gas disminuyó en presencia del cultivo (**P0>Pni>Pi**); sin llegar, en ambos casos, este efecto a tener significancia estadística (Figura 2). Cuando se realizó el análisis en cada día de medición tampoco se observaron efectos del factor inoculación sobre las emisiones gaseosas.

La fertilización nitrogenada aumentó significativamente ($P < 0.05$) las emisiones acumuladas de óxido nitroso en cada nivel del factor inoculación. Las diferencias en emisiones entre tratamientos de fertilización son mayores en los tratamientos con plantas de soja, especialmente en aquellas inoculadas, aumentando 1,6; 2,4 y 7,8 veces las emisiones ante el agregado de 30 kilogramos de nitrógeno por hectárea en las situaciones sin plantas, con plantas de soja no inoculadas y con plantas inoculadas, respectivamente.

Tabla 1. Rendimiento de soja y números de nódulos para los diferentes tratamientos.

Tratamientos	Rendimiento (kg ha ⁻¹)	Nro. de Nódulos
N0Pi	2859 a	16 a
N0Pni	2831 a	6 b
N1Pi	2774 a	13 a
N1Pni	2627 a	6 b
N2Pi	3986 a	14 a
N2Pni	3232 a	5 b

Figura 1. Emisiones de N₂O en función del tiempo del cultivo para los distintos tratamientos del factor inoculación en las situaciones: no fertilizadas (a), fertilizadas con 15 kg N ha⁻¹ (b) y fertilizadas con 30 kg N ha⁻¹ (c)

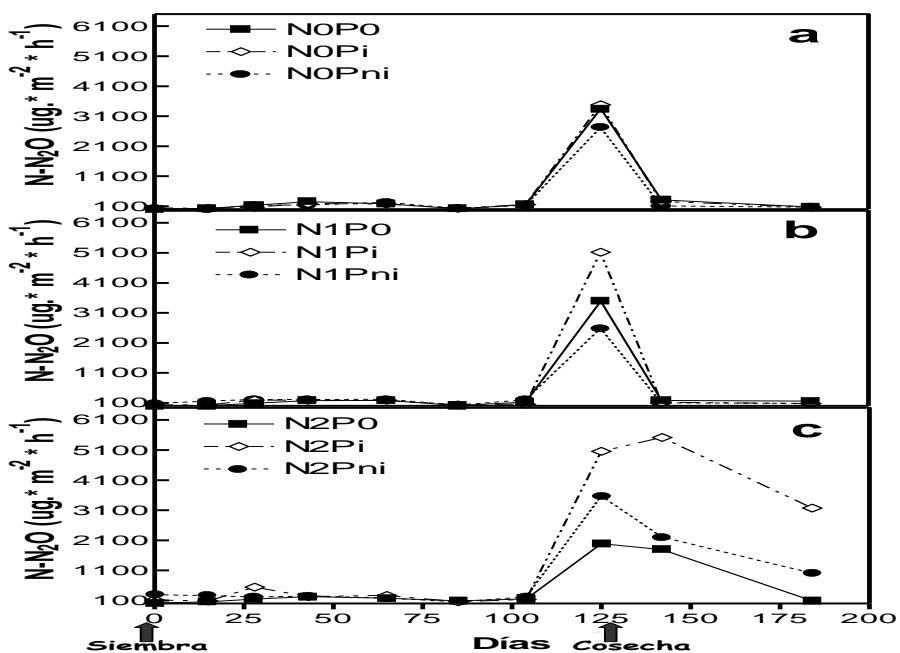


Tabla 2. Análisis de Varianza de los efectos sobre las emisiones acumuladas.

Efecto de la Variable	Valor F	Valor P
Fertilization	19.34	<0.0001
Inoculación	2.62	0.0999
Fertilización * Inoculación	3.38	0.0314

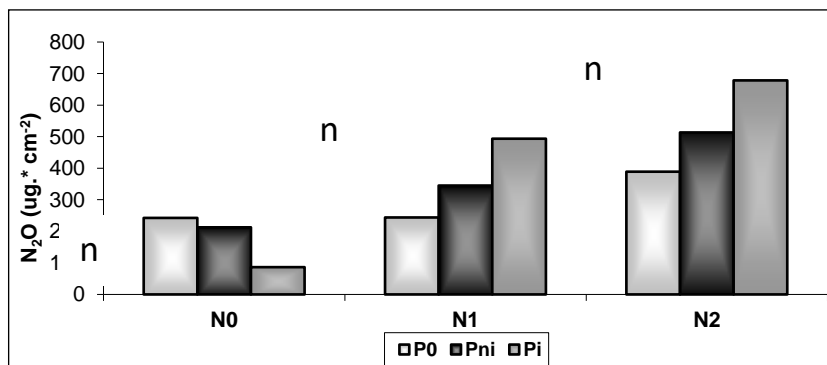


Figura 2. Efecto de la Inoculación bajo distintos niveles de fertilización nitrogenada sobre las emisiones acumuladas de óxido nítrico.

Relación de las Emisiones de N₂O con las variables edáficas medidas.

Las emisiones de óxido nitroso acumuladas no se relacionaron estadísticamente con el carbono orgánico soluble total, carbono orgánico total, humedad del suelo y el pH. La única variable que presentó una correlación significativa con las emisiones fue la concentración de nitratos del suelo ($r^2 = 0.19$; $P=0.02$; Figura 3).

La investigación demuestra que las emisiones de óxido nitroso presentan una evolución similar a la concentración de nitratos edáficos durante el período de mayores pérdidas gaseosas. El período que comienza a partir del llenado de granos y finaliza hacia la madurez fisiológica del cultivo fue determinante en las emisiones de óxido nitroso durante el cultivo de soja coincidiendo con lo hallado por Yang y Cai (2005). Algunos autores sugieren que la fijación biológica de nitrógeno es una importante fuente de óxido nitroso, especialmente a través del enriquecimiento en nitrógeno del suelo (Mosier, 1998). Por el contrario, en el presente trabajo no hubo un efecto significativo de la presencia del cultivo de soja sobre las emisiones de óxido nitroso en las situaciones con mayor dosis de fertilización. Breitenbeck y Bremner (1989), quienes a pesar de observar que las bacterias fijadoras simbióticas eran capaces de desnitrificar nitratos en condiciones anaeróbicas, concluyeron que la población de este microorganismo es muy pequeña para tener una influencia de importancia relativa en la tasa de desnitrificación de los suelos.

El efecto de la fertilización nitrogenada sobre las emisiones observado en el presente trabajo es coincidente con lo hallado por numerosos autores (Kaiser et al, 1998; Ghosh et al., 2002). Los mayores valores de emisiones se encuentran en los tratamientos con plantas de soja y fertilizados, donde los nitratos son adecuados para la desnitrificación que está determinada por el aporte de material carbonado y nitrogenado fácilmente disponible, producto de la descomposición y mineralización de raíces al final del ciclo de cultivo. En el presente trabajo encontramos evidencias de esta información en la evolución del carbono soluble, el cual disminuye en el período donde las emisiones de óxido nitroso se incrementan. Esto implica que el carbono fácilmente disponible para los microorganismos es utilizado como sustrato elemental para el crecimiento de la flora y fauna microbiana, favoreciendo de esta manera a la totalidad de microorganismos heterótrofos y específicamente a los desnitrificadores del suelo.

La humedad es considerada el principal regulador de las emisiones gaseosas de nitrógeno en el campo (McTaggart et. al, 1997; Dobbie et. al., 1999). Sin embargo, en nuestro trabajo, no se encontró una relación significativa entre las emisiones y la humedad ($P=0.35$). Esta interacción también puede explicar las menores emisiones de óxido nitroso ocurridas al comienzo de la Fructificación-Formación de vainas del cultivo, donde la humedad edáfica presenta valores elevados, pero la absorción del cultivo disminuye los nitratos del suelo. La escasa presencia de correlación entre las variables analizadas y las emisiones de óxido nitroso se debe probablemente a la combinación compleja de temperatura, estructura del suelo, concentración de nitratos, aireación y contenido de humedad, cada factor variando espacial y temporalmente y teniendo efectos independientes en las emisiones de óxido nitroso (Liang y Mackenzie, 1997).

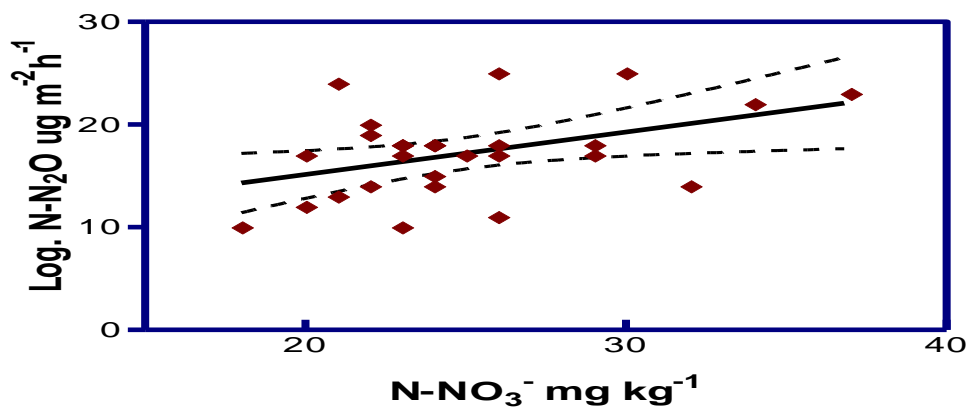


Figura 3. Relación entre las emisiones de óxido nitroso y el contenido de nitratos del suelo.

Conclusiones

Las emisiones de óxido nitroso presentaron una tendencia creciente durante el ciclo del cultivo, presentando una mayor acumulación durante las etapas fenológicas de llenado de granos-madurez fisiológica, representando aproximadamente un 68 % en promedio de las emisiones totales de óxido nitroso. Estos altos niveles de emisiones al finalizar el ciclo de cultivo están relacionados a los mayores niveles de nitratos del suelo. La inoculación con bacterias de la especie *Bradyrhizobium japonicum* no tuvo efectos de importancia sobre las emisiones de óxido nitroso, mientras que la fertilización nitrogenada tuvo un efecto decisivo en estas pérdidas de nitrógeno del suelo, en especial en aquellas situaciones donde se cultivó soja inoculada con bacterias simbiotes.

Bibliografía

- Breitenbeck, G.A., Bremner J.M. 1989. Ability of free living *Bradyrhizobium japonicum* to denitrify nitrate in soils. *Biol. Fertil. Soils* 7:219-224.
- Carole R.S., Scarigelli F.P. 1971. Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite. *Microchemical Journal* 16: 657-672.
- Dobbie K.E., McTaggart I.P. and Smith K.A. 1999. Nitrous oxide emissions from intensive agricultural systems: Variations between crops and seasons, key driving variables, and mean emission factors. *Journal of Geophysical Research* 104(D21): 26.891-26.899.
- Ghosh S., Majumdar D., Jain M. C. 2002. Nitrous oxide emissions from kharif and rabi legumes grow on an alluvial soil. *Biol. Fertil. Soils* 35:473-478.
- Kaiser E.A., Kohrs K., Kucke M., Schnug E., Heinemeyer O, Munch J.C. 1998. Nitrous oxide release from arable soil: importance of N-fertilization, crops and temporal variation. *Soil Biology and Biochemistry* 30 (12): 1553-1563.
- Liang B.C., Mackenzie A.F. 1997. Seasonal denitrification rates under corn (*Zea mays* L.) in two Quebec soils. *Canadian Journal of Soil Science* 77: 21-25.
- Marinho E.V., DeLaune R.D., Lindau C.W. 2004. Nitrous Oxide flux from soybeans grown on mississippi Alluvial Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35: 1-8.
- McTaggart I.P., Clayton H., Parker J., Swan L., Smith K.A. 1997. Nitrous oxide emissions from grassland and spring barley, following N fertiliser application with and without nitrification inhibitors. *Biology and Fertility of Soils* 25: 261-268.
- Mosier A.R. 1998. Soil processes and global change. *Biology and Fertility of Soils* 27: 221-229.
- Nelson D.W., Sommers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page A.L. *Methods of Soil Analysis. Part 2. American Society of Agronomy, USA, Agronomy* 9, pp. 539-579.
- Rochette P., Angers D., Belanger G., Chantigny M., Prevost D., Levesque G. 2004. Emissions of nitrous oxide from alfalfa and soybean crops in eastern Canada. *Soil Science Society of America Journal* 68: 493-506.
- SAS Institute Inc. 1999 SAS/STAT Guide for personal computers, Version 8. edition Cary NC: SAS Inst. Inc.
- Yang L., Cai Z. 2005. The effect of growing soybean (*Glycine max* L.) on N₂O emission from soil. *Soil Biology & Biochemistry* 37: 1205-1209.

MODIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PRECIPITACIÓN INCIDENTE AL ATRAVESAR EL DOSEL ARBOREO DE UNA REPOBLACION DE *Pinus Pinaster* EN LA PROVINCIA DE LA CORUÑA.

González Cascón M.R. *, González González** I., de la Cruz Calleja Ana Carmen **; Serrano Játiva M. ** y Grau Corbí, J.M. **

I.N.I.A. *Dpto. De Medio Ambiente, **C.I.F.O.R., Apdo 8111, 28080 Madrid. [*cascon@inia.es](mailto:cascon@inia.es).

Changes in the chemical composition of the incident precipitation by crossing the forest Canopy of a Pinus pinaster reforestation in La Coruña.

Abstract

Changes in the chemical composition of throughfall and bulk deposition in a Pinus pinaster reforestation in the North of Spain are studied. The experimental plot is located close to the sea. The results showed an intense marine influence in the chemical composition of precipitation. The throughfall deposition becomes more acid and the concentration of most of the measured ions at least duplicate the concentration compared with their concentration over the forest canopy. The pH decrease is related with the increase of sulphate concentration under the canopy. Key words: precipitation, throughfall, Pinus pinaster, acidity.

Introducción

El agua de precipitación que incide sobre la cubierta arbórea modifica su composición química al atravesar el dosel arbóreo, debido a diferentes procesos (lixiviación, evaporación, adsorción y absorción, formación de compuestos secundarios, etc.), difíciles de cuantificar separadamente mediante medidas directas. Todos ellos se engloban bajo el término procesos de intercambio de copas. La intensidad de estos procesos varía considerablemente dependiendo de muchos factores tales como tipo de cubierta vegetal y densidad, intensidad y duración de los episodios de lluvias, disponibilidad de nutrientes en el suelo, composición química de la precipitación incidente etc. Pueden estimarse mediante modelos de balance de copas.

En general se produce un aumento de la concentración de los iones mayoritarios en el agua de lluvia bajo copas. Sin embargo, con respecto a la concentración de protones en el agua que atraviesa la cubierta vegetal el comportamiento es muy heterogéneo. Algunas cubiertas amortiguan la entrada de protones y bajo otras se incrementa su concentración. En el primer caso, este efecto se atribuye a una retención de protones mediante procesos de intercambio con otros cationes (Mg, K, Ca) o procesos de neutralización de cationes de reacción ácida como el amonio en la película acuosa sobre la superficie de las hojas, retención foliar de amonio, entre otros. El proceso opuesto, es decir, el incremento de la concentración de protones puede tener lugar por incremento de la concentración de aniones debido a lixiviado foliar, secreción de aniones orgánicos, de reacción ácida débil, que acompañan los procesos de lavado de cationes de las copas, entre otros.

Uno de los objetivos de la Red Europea de Seguimiento intensivo de los Ecosistemas Forestales (*Intensive Monitoring of Forest Ecosystems in Europe*) es intensificar el conocimiento de los efectos de la contaminación atmosférica sobre los bosques (de Vries W. *et al.*, 2003a). Dentro de la Red se realiza un seguimiento de aproximadamente 863 ecosistemas forestales distribuidos por Europa. En España la Red está compuesta por 53 parcelas (MMA, 2005). En un 20% de ellas se lleva a cabo un seguimiento de la entrada de elementos con la deposición atmosférica, a las que se denomina parcelas intensivas. Dentro de ellas destaca por las características químicas del agua de precipitación incidente una parcela en la provincia de La Coruña situada en una repoblación de *Pinus pinaster*. Presenta los valores medios anuales más bajos de pH y los depósitos anuales máximos de N-NO₃ y especialmente de S-SO₄ de las parcelas intensivas. Un sustrato edáfico de baja capacidad buffer y las precipitaciones elevadas de la zona hacen especialmente interesante el estudio del posible efecto de la precipitación sobre esta masa forestal y cómo esta modifica la composición química de la precipitación, concretamente la entrada de protones.

Descripción de la zona de estudio

La parcela de experimental está situada en una repoblación de *Pinus pinaster* muy cercana a la zona más interior de la ría de Arosa, a 175 m de altitud, dentro del área ampliamente reforestada con esta especie en el noreste de la península (390.000 ha de la superficie forestal arbolada de Galicia; FINE, 2004).

La densidad de plantación es de 364 pies.ha⁻¹, con una altura media de 20 m y un diámetro de 39 cm. La parcela tiene una dimensión de 0,25 ha. La subparcela de recogida de muestras de precipitación está situada en la zona buffer que rodea la parcela de estudio (López Arias, 2001).

La zona se caracteriza por una temperatura media de 15°C, con medias mínimas de 5°C y máximas de 28 y precipitaciones medias de 1706 mm (estación meteorológica de Herbón-Padrón). Los inviernos están libres de heladas y las precipitaciones máximas corresponden al periodo septiembre-diciembre.

Los suelos de la parcela de estudio son Cambisoles húmicos sobre granitos muy arenizados, con un pH(H₂O) a lo largo de todo el perfil inferior a 4,9 y un porcentaje de saturación de bases muy bajo, inferior al 10 % (González Cascón *et al.*, 2004). El suelo es de textura arenosa con una alta permeabilidad y un elevado contenido de materia orgánica en los primeros -40 cm.

Bajo estas condiciones climáticas de elevada disponibilidad de agua y alto contenido en materia orgánica el pinar desarrolla una masa foliar caracterizada por un valor medio de 151 g/1000 acículas en los cinco periodos vegetativos muestreados, representando el máximo de las 6 parcelas de esta especie presentes en la Red Nacional del NII (González Cascón *et al.* 2004). Los contenidos de macro y micronutrientes en hoja no indican situaciones de deficiencia (González Cascón *et al.* 2004). Los contenidos foliares de S (media interanual de 1,1 g.kg⁻¹ S total) son los máximos de las 6 parcelas de esta especie en la Red del Nivel II, pero no alcanzan los valores característicos de zonas con elevadas entradas atmosféricas de azufre 1,8 g.kg⁻¹ (FFCC, 1997).

Métodos de análisis

Las muestras de deposición se recogieron en períodos quincenales, con un total de 24 anuales desde mayo de 1997. Los dispositivos empleados para la recogida de agua de lluvia tienen una superficie de 122,7 cm² (López Arias M., 2001), siguiendo las guías metodológicas del *ICP-Forests* (2004). La deposición a cielo abierto se recogió en cuatro dispositivos en una parcela situada en un claro a 1 km de la parcela y la trascolación en 6 dispositivos en una parcela bajo copas. La cantidad de precipitación se midió con pluviómetros Hellman situados en ambas parcelas.

Los análisis de aguas se realizaron siguiendo la metodología propuesta por el *ICP-Forests* (2004). Filtración (<0,45 µm). pH y conductividad eléctrica potenciométricamente, aniones inorgánicos por cromatografía iónica, cationes por ICP-OES, amonio por colorimetría (azul de indofenol), DOC por oxidación y espectrometría IR. El control de calidad de los análisis de las muestras de agua se llevó a cabo mediante el cálculo del balance iónico y la diferencia entre la conductividad eléctrica calculada y medida. Para la aplicación de estos dos parámetros se siguieron los límites establecidos por el *ICP-Forests* (ICP-Forests, 2004).

Durante los cinco primeros años, se llevó a cabo un muestreo y análisis individualizado del agua recogida en cada dispositivo, siempre que la cantidad de muestra recogida en ellos fuese suficiente. Desde enero de 2002 se muestrearon de forma individual y se mezclaron en el laboratorio para su análisis. Se utilizó la medida de la conductividad eléctrica de las muestras individuales como criterio para desechar muestras de forma previa al proceso de mezcla.

Resultados y discusión

La concentración media de protones en el agua de la precipitación incidente (Tabla 1) en el período de seis años es de 3,7 µmol.L⁻¹.(pH=5,44), aproximadamente la tercera parte de la del agua de precipitación bajo copas con 12,7 (pH=4,89). Siendo significativamente diferentes los valores medios de ambos grupos ($\alpha < 0,001$). El rango de variación máximo de pH en el total de los casi 7 años es amplio en ambos tipos de agua, aproximadamente 3,5 unidades de pH, aunque el porcentaje de precipitaciones quincenales de pH superior a 7 alcanza sólo el 1,8%. El 75% de las muestras de trascolación presentaron un pH inferior a 5,3. En la precipitación incidente los valores pH son menos ácidos, el 75 % se

encuentran por debajo de 6,5. No se ha encontrado una tendencia creciente o decreciente en este período, destacando los años 1997 y 2002 por presentar valores medios máximos de pH.

Un ajuste cuadrático entre el pH del agua de precipitación bajo copas y a cielo abierto (fig. 1), explica el 52,2 % de la variabilidad del pH del agua de trascolación. A pH elevados se minimizan las diferencias entre el pH bajo copas y a cielo abierto. Los procesos de acidificación que tienen lugar en el agua al atravesar las copas dependen, por tanto, de otros factores, además de la concentración inicial de protones.

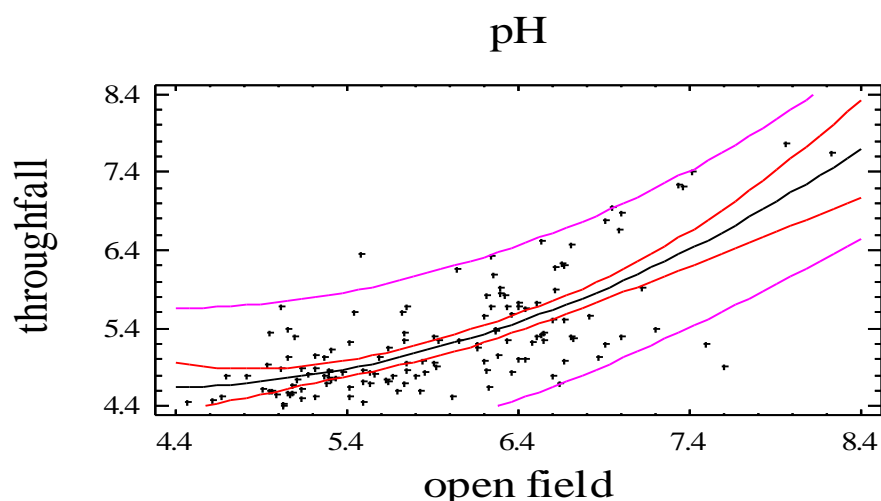
Este efecto de acidificación del agua de precipitación incidente no se constata de forma general en el resto de las parcelas forestales de seguimiento de la Red Nacional del Nivel II (Figura 2). Sólo en cinco de ellas, siendo este efecto más intenso en la parcela de *Pinus pinaster* de La Coruña. No se observa una relación directa con el tipo de especie, ni con el pH de la precipitación incidente. En la recopilación bibliográfica hecha por Draaijers, G. (ICP Forests, 2004) se extrae la misma conclusión.

A lo largo del año se observan máximos en la entrada de protones con la precipitación bajo copas en verano y principios de invierno (figura 3); sin embargo, la variación interanual es grande, especialmente en verano, y las diferencias entre las medias quincenales no son significativas.

Tabla 1: Concentración media anual de protones, pH correspondiente, pH máximo y mínimo anual. (*) en el año 1997 los datos corresponden al período mayo-diciembre.

año	precipitación incidente				bajo copas			
	H ⁺ media $\mu\text{mol.L}^{-1}$	pH medio	pH min	pH max	H ⁺ media $\mu\text{mol.L}^{-1}$	pH medio	pH min	pH max
1997*	0,29	6,54	5,80	7,60	8,59	5,07	4,80	5,40
1998	3,27	5,48	4,47	7,52	11,53	4,94	4,46	5,68
1999	1,85	5,73	4,94	6,97	8,01	5,10	4,45	6,89
2000	5,21	5,28	4,69	6,72	15,57	4,81	4,29	6,10
2001	5,93	5,23	4,58	6,31	16,51	4,78	4,44	6,27
2002	2,03	5,69	4,99	8,23	11,28	4,95	4,44	7,77
2003	5,32	5,27	4,64	7,34	15,23	4,82	4,32	7,23
total	3,65	5,44	4,47	8,23	12,74	4,89	4,29	7,77

Figura 1: Ajuste cuadrático entre el pH de la precipitación quincenal a cielo abierto y bajo copas 1997-2003. N = 139.



El aumento de la entrada de protones bajo copas va acompañado de un incremento en la concentración de todos los iones (Tabla 2). Exceptuando el ion amonio, las concentraciones ponderadas de cada ion se duplican o casi triplican en el agua de trascolación. El aumento de concentración al atravesar la cubierta forestal es máximo para los iones magnesio y nitrato. El cociente entre la concentración en la precipitación bajo copas y a cielo abierto es de 2,8 y 2,7 respectivamente, seguidos de los iones cloro y sodio, cuyo cociente es de 2,5. Este efecto de enriquecimiento en la concentración de nitratos no se constata en otros ecosistemas forestales en Galicia (Gómez Rey *et al.* (2002).

La intensa influencia marina se refleja principalmente en la elevada concentración de sodio y cloro en las dos fracciones de agua, que son los iones mayoritarios del agua de precipitación y en menor medida magnesio, azufre y potasio.

A diferencia de zonas continentales con elevadas entradas atmosféricas de N, donde la relación N/S en el agua de precipitación suele mantener un valor cercano a 2 (de Vries W. *et al.* , 2003b), en esta parcela esta relación no supera el valor de 0,7. El considerable aporte de azufre de origen marino junto a la entrada de S antrópico podrían explicar la predominancia del S sobre el N en el agua de precipitación.

La concentración ponderada de sulfatos en el agua de precipitación en ambas fracciones (1,9 mg.L⁻¹ a cielo abierto y 4,3 mg.L⁻¹ bajo copas) es algo superior a las medidas por Gómez Rey *et al.* (2002), e inferior a las concentraciones medidas en la zona de más influencia de la central térmica de As Pontes (Peña M.R. *et al.* 2002). La deposición de S total en Europa dentro de la Red del Nivel II en el año 1997 abarca el rango de 1,6 a 32 kg.ha⁻¹.a⁻¹ (de Vries W. *et al.*, 2003). En esta parcela sin la corrección de S a S total, la deposición media de S en el período de 6 años asciende a 25,3 kg.ha⁻¹.a⁻¹, se caracteriza por tanto por entradas de azufre importantes. En el resto de las 10 parcelas de la Red Nacional del Nivel II las entradas anuales de S con la trascolación no superan los 10 kg.ha⁻¹.a⁻¹.

Figura. 2: pH medio de la precipitación incidente y bajo copas en 11 parcelas forestales de la Red Nivel II en el año 2003

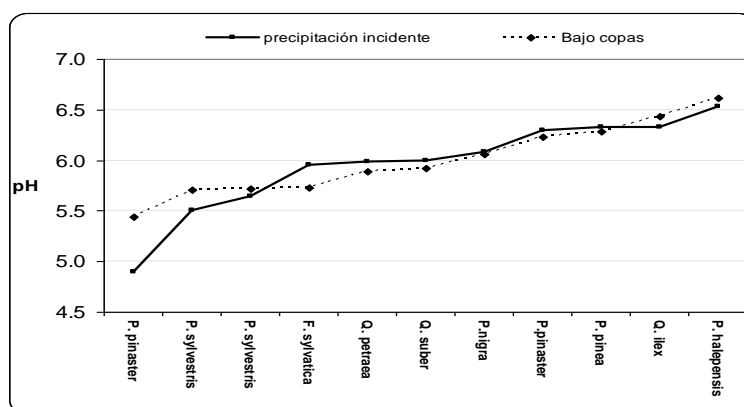


Figura 3: Variación media quincenal y error standard de la concentración de protones en el agua de precipitación a lo largo del año durante el período Mayo 1997–Diciembre 2003. Quincena 1 = 1 a 15 Enero, quincena 24 = 15 a 31 Diciembre.

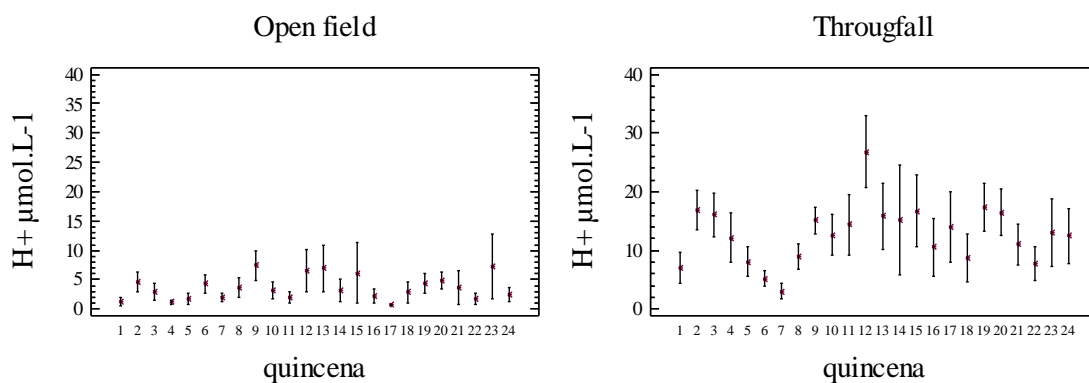


Tabla 2: Concentraciones medias anuales ponderadas por volumen de elementos en el agua de precipitación a cielo abierto (C.A.), trascolación (T) y cantidad de precipitación (P) para el período 1998-2003. T/C.A. es el cociente entre las medias de cada ion en la trascolación y a cielo abierto.

año	Tipo agua	P		$\mu\text{mol/L}^{-1}$									$N_{\text{inorg}}/S_{\text{inorg}}$
		mm	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	H	Ca	Mg	Na	K	N-NH ₄	N-NO ₃	S-SO ₄	Cl	
1998	C.A.	1840	24,4	4,9	22,9	33,7	111,3	30,9	14,7	16,9	66,7	126,7	0,5
1999	C.A.	2360	18,3	2,4	14,9	29,4	104,6	30,8	15,8	14,5	40,9	156,9	0,7
2000	C.A.	2212	18,7	5,8	16,6	18,9	87,4	36,0	9,7	11,7	31,2	91,3	0,7
2001	C.A.	2147	18,5	5,2	17,5	22,4	108,0	33,6	7,9	9,5	31,0	132,0	0,6
2002	C.A.	2444	30,7	3,0	29,0	26,0	137,2	63,3	9,5	13,8	40,3	119,2	0,6
2003	C.A.	1964	28,5	5,2	44,5	21,8	103,4	30,4	10,2	12,9	36,3	137,5	0,6
media	C.A.	2161	23,2	4,3 (pH=5,4)	23,9	25,3	109,2	38,2	18,0	13,1	40,5	127,2	0,6
1998	T	1452	36,7	13,1	41,5	57,8	188,8	63,0	16,2	26,9	80,9	187,6	0,5
1999	T	1927	42,0	7,4	45,0	72,6	241,0	62,6	17,4	29,4	89,2	335,8	0,5
2000	T	1905	42,7	13,6	42,3	59,6	209,9	66,4	13,3	37,0	83,5	257,5	0,6
2001	T	1674	51,4	14,2	40,7	75,9	297,2	59,3	18,5	29,5	80,0	371,4	0,6
2002	T	1810	73,8	12,9	55,4	85,7	369,1	99,0	14,6	39,2	95,9	395,1	0,6
2003	T	1747	63,2	15,8	61,1	74,5	256,4	60,0	19,2	45,8	103,6	318,5	0,6
media	T	1647	51,9	12,7 (pH=4,9)	47,8	71,3	261,7	68,7	16,5	34,9	89,1	314,1	0,6
T/C.A.				2,93	2,0	2,8	2,4	1,8	1,5	2,7	2,2	2,5	

Con respecto a la deposición de azufre, se consideran despreciables los procesos de lixiviado foliar y, por lo tanto, los procesos de lavado de las copas parecen ser el factor más importante del enriquecimiento de este elemento en el agua de trascolación. Las diferencias entre la precipitación incidente y bajo copas pueden aportar una buena estimación de la deposición seca de azufre. En esta parcela se manifiesta una elevada contribución a la deposición seca a la deposición total. Con una deposición anual media en los 6 años de $14 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ y de $25,3 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ bajo copas, aproximadamente un 45 % de la entrada de azufre se puede atribuir al lavado de la deposición seca.

Ajustando de nuevo la relación entre el pH de la precipitación bajo copas y a cielo abierto incluyendo la contribución los restantes iones presentes en el agua de lluvia, se ha encontrado una regresión lineal simple que explica el 78,5 % de la varibilidad del pH bajo copas.

$$\text{pH}_T = 0,46 + 0,67\text{pH}_{\text{PI}} - 0,33\log(\Delta\text{SO}_4_T) + 0,09\log(\text{Alc}_T) + 0,40\log(\Delta\text{BC}_T)$$

T = trascolación, PI = precipitación incidente; Alc_T = alcalinidad de la precipitación bajo copas; ΔSO_4_T = incremento de la concentración de sulfatos bajo copas; ΔBC_T = incremento de la concentración de cationes básicos (Ca, Mg, K) bajo copas.

El incremento de la concentración de nitratos en el agua de trascolación no mejora el ajuste de ecuación. El pH parece estar relacionado en mayor medida con el incremento de la concentración de sulfatos que de nitratos.

Una contribución adicional al enriquecimiento de protones al atravesar la cubierta arbórea puede ser la debida a la presencia de compuestos orgánicos de carácter ácido bien por secreción de las acículas durante el proceso de lixiviación de cationes o generados como productos secundarios en la cubierta arbórea y arrastrados por disolución con el agua de lluvia. Peña M.R. (2002) estima que un 27,5 % de la acidez total libre es debida a la presencia en el agua de precipitación de ácidos orgánicos presentes en el agua de lluvia en diferentes puntos de muestreo del noreste de la provincia de la Coruña. Los análisis de análisis carbono orgánico disuelto en las muestras de precipitación (tabla 3) muestran una concentración media tres veces superior en el agua bajo copas que en la parcela deforestada. Estos resultados apoyarían la posible contribución de ácidos orgánicos de carácter ácido débil, aunque sería necesario su análisis individualizado.

Parece, por tanto, que el incremento de la acidez del agua de lluvia bajo copas está relacionado con el aumento de la concentración de sulfatos. En alguna medida, que no ha podido cuantificarse, puede

influir la presencia de ácidos orgánicos de carácter ácido débil. El intenso incremento de la concentración de cationes de carácter básico especialmente magnesio y en segundo lugar potasio y calcio compensa la entrada sulfatos y nitratos de forma que el incremento medio de pH bajo copas no supera 0,5 unidades de pH.

Tabla 3: Valores medios, máximos y mínimos de la concentración de carbono orgánico disuelto en las muestras de precipitación correspondientes al año 2003. N = Número de muestras quincenales analizadas.

	DOC ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			N
	valor medio	min	max	
deposición	4,125	1,667	7,294	19
trascolución	13,383	1,028	26,492	21

Bibliografía

- FINE: Forest Information Services for Europe, E.F.I, www.efi/fine/Galicia/resources/ifn/resources_es.htm. Datos basados en el Tercer Inventario Forestal Nacional para Galicia.
- Forest Foliar Co-ordinating Center (FFCC) 1997: Forest Foliar Condition in Europe Results of large-escale foliar chemistry surveys (survey 1995 and from previous years).United Nations Economic Commission for Europe. European Commission. 207 pp. Bruselas, Ginebra, Viena. ISBN: 3-901347-05-4.
- Gómez Rey, M.X.; Calvo de Anta R. (2002): Datos para el desarrollo de una red integrada de seguimiento de la calidad de suelos en Galicia (N.O. de España): balances geoquímicos en suelos forestales (*Pinus radiata*). 1. Aportes de elementos por deposición atmosférica y hojarasca. Edafología, Vol 9, 181-196.
- González Gascon, R., González González,I.; de la Cruz Calleja, A.; Serrano Jativa M. y López Arias, M. (2004): Influencia de la entrada de azufre y nitrógeno con la deposición atmosférica en el estado nutritivo de una repoblación de P. pinaster. Actas X Simposio de Nutrição Mineral das Plantas, Lisboa, Faculdade de Ciências da Universidad de Lisboa (Portugal), 2004, 500-506. ISBN 972-9348-11-1.
- ICP Forests (2004): Manual on Methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests Part VI Sampling and Analysis of Deposition.70 pp. http://www.icp-forests.org/pdf/Chapt6_compl2004.pdf
- López Arias M. 2001: Nivel II Seguimiento Intensivo de los Ecosistemas Forestales en España: Manual de Campo para la recogida de muestras de deposición. Departamento de Uso Sostenible del Medio Natural. INIA. 18 pp.
- MMA 2005, Manual Red CE Nivel II. SPECAN http://www.mma.es/conserv_nat/acciones/sforestal/pdfs/manual_red_nivel2
- Peña R.M., García S., Herrero C., Losada, M.; Vázquez A. Lucas, T. (2002): organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. Atmospheric Environment, 36, 5277-5288.
- de Vries W., Vel E., Reinds G.J., Deelstra H., Klap J.M., Leeters E.E.J.M., HendriksC.M.A., Kerkvoorden, M., Landmann, G., Herkendell, J., Asuman, T, Erisman J.W., 2003-1: Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe 1. Objectives, set-up and evaluation strategy. Forest Ecology and Management 174 (2003) 77-95.
- de Vries W., Reinds G.J., Vel E., 2003-2: Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe 2: Atmospheric deposition and its impacts on soil solution chemistry. Forest Ecology and Management 174 (2003) 97-115.

PATRONES DE ACUMULACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN PLANTAS SUPERIORES: IMPLICACIONES PARA LA RED TRÓFICA

J.M. Murillo, T. Marañón, P. Madejón, M.T. Domínguez

IRNAS, CSIC. Aparatado 1052. 41080 Sevilla. murillo@irnase.csic.es.

Trace element accumulation patterns in plants: implications for the trophic web

Abstract.

The mine sludge that covered in 1998 ca. 4600 ha of the Agrio and Guadiamar valleys was removed immediately by a huge soil clean-up operation. However, the affected soils are still polluted by metals. We studied the accumulation of As, Cd, Tl and Zn in different organs of affected plants. The importance of their distinct accumulation patterns (from an ecosystem point of view) is discussed with regard to implications for the trophic web.

Key words: Arsenic, heavy metals, biomonitorization

Introducción

La madrugada del 25 de abril de 1998, el dique de contención de una balsa de decantación de la mina de los Frailes, en Aznalcollar (Sevilla), se desplazó unos 60 m, dejando abierta una brecha de casi 50 m, por donde salió una mezcla de lodos y aguas ácidas (unos 5 millones de m³) que inundó los suelos de las cuencas de los ríos Agrio y Guadiamar. La mezcla se extendió a lo largo de 60 km, hasta el límite del Parque Nacional de Doñana (Huelva). Tras el accidente, se retiró de forma inmediata la capa de lodos. Se realizó una segunda labor de limpieza de suelos en 1999, pero se sigue detectando un nivel de contaminación residual por metales pesados en muchas zonas, cuya distribución es muy aleatoria a lo largo de la cuenca (Aguilar et al., 2004; Cabrera et al., 2005).

Actualmente, la zona afectada ha sido declarada espacio protegido (Corredor Verde del Guadiamar) y forma parte de la Red de Espacios Protegidos de Andalucía (RENPA: Arenas, 2003). Tras los primeros estudios Grimalt y Macpherson, 1999), se puso en marcha un complejo programa de investigación multidisciplinar denominado PICOVER (CMA, 2003), que desembocó en el programa actual (SECOVER), centrado ya en la restauración y funcionalidad ecológica de este espacio. La biomonitorización de las comunidades vegetales de la zona afectada fue una de las principales tareas en estos programas, tanto por su importancia para la restauración del Corredor, como por su impacto sobre las redes tróficas de los distintos ecosistemas implicados.

Dentro de los OBJETIVOS globales que se han perseguido en los estudios de vegetación (estudio inicial de los cultivos afectados (Murillo et al., 1999; Madejón et al., 2003) estudio de la vegetación natural de la zona afectada (Madejón et al., 2002; Madejón et al., 2004; Madejón et al., 2005a; Madejón et al., 2006a,b,c) y estudio de la implantación de nuevas especies, tanto reforestadas como introducidas por vías naturales (Murillo et al., 2005), este trabajo recoge la importancia que tiene considerar, desde un punto de vista ecosistémico, distintos patrones de acumulación de elementos traza en plantas superiores, concretamente: As, Cd, Tl y Zn.

Materiales y Métodos

En este trabajo se estudia la acumulación de As, Cd, Tl y Zn en hojas de álamo blanco (*Populus alba* L., salicácea de bosques de ribera), hojas y frutos de encina (*Quercus ilex* L., Subs. *ballota* (Desf.) Samp) y acebuche (*Olea europaea* L., var. *sylvestris* (Mill.) Lehr) (ambas especies de bosque mediterráneo) y diversos órganos de algunas herbáceas representativas de la zona: grama (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.), plantago (*Plantago lanceolata* L.), y crucíferas (*Raphanus raphanistrum* L.; *Hirschfeldia incana* (L.) Lagrèze-Fossat). Las plantas fueron muestreadas en diversas zonas de la cuenca del Guadiamar, en suelos afectados por el vertido minero y en otros que no lo fueron (controles). Los muestreos se hicieron en 1999 (durante las labores de limpieza de suelos) y período 2001-2005 (después

de la limpieza). En cada sitio se marcaron cinco árboles, de los que se recolectaron hojas (y frutos de encina y acebuche). La grama se muestreó recolectando la parte aérea (tres muestras por sitio, con separación mínima de 30 m). También se tomaron plantas completas de otras herbáceas (de tres a cinco por sitio) separándose distintas fracciones para su análisis (parte aérea de la grama; raíz, tallo, hojas, flores y frutos en otras especies).

Las muestras fueron descontaminadas mediante lavado (en el caso de la grama, también se analizaron muestras sin descontaminar), secadas, molidas y digeridas en horno microondas con HNO₃ concentrado; en los extractos obtenidos se analizó As, Cd, Tl y Zn mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (con patrón interno de Rh y estándares multielementos para calibración). La exactitud de la metodología analítica se contrastó mediante análisis de distintas muestras de referencia: CRM 281 (*ryegrass*), CRM 279 (lechuga de mar), BCR 62 (hojas de olivo) y NCS DC 733350 (hojas de álamo). La comparación entre plantas afectadas y no afectadas por el vertido se realizó mediante análisis de la varianza (con transformación logarítmica de las variables que no presentaron una distribución normal). La comparación de medias se hizo mediante la prueba de Tukey. Se utilizó el programa estadístico SPSS 12.0 para Windows.

Resultados y Discusión

La contaminación residual depende del grado de limpieza de los suelos. Los márgenes del río y el suelo bajo la copa de árboles fueron prácticamente inaccesibles a las labores de limpieza y siguen estando muy contaminadas (concentraciones de As y Zn que pueden estar por encima de los límites de intervención: Tabla 1). En los lodos, las concentraciones (mg kg⁻¹) fueron: 2900 (As), 25 (Cd), 60 (Tl) y 7000 (Zn) (Cabrera et al., 1999). En estos suelos, el S (elemento mayoritario en las piritas) puede alcanzar valores próximos al 2%, mientras que en suelos bien limpios y enmendados es del orden de 0,2 %.

Tabla 1. Concentraciones de As, Cd, Tl y Zn (rango, mg kg⁻¹) en suelos de la cuenca del Guadiamar con distinto grado de limpieza.

Tipo de suelo	As	Cd	Tl	Zn
No afectados	8 - 30	0.10 – 1.00	0.50 – 1.00	50 - 200
Afectados limpios	70 - 150	1.50 – 3.50	2.00 – 4.00	400 - 600
Afectados sin limpiar	150 - 800	3.50 – 6.00	4.00 – 8.00	600 - 1500

Valores fitotóxicos	15 - 50	3 - 8	> 20	70 - 400
Umbral de intervención para zonas forestales	> 100	> 15	> 10	> 1000

Especies arbóreas

Debido a esta falta de limpieza, los árboles de ribera (álamos) o de bosque mediterráneo (encina, acebuche) siguen soportando suelos con una acusada contaminación residual. Los primeros tienen gran capacidad para acumular Cd y Zn en sus hojas (carácter general de las Salicáceas), circunstancia que no se da en encina y acebuche (Tabla 2). La influencia de la hojarasca de estas especies sobre la calidad del suelo será, pues, muy diferente.

Las concentraciones de As fueron bastante moderadas en todos los casos, aspecto importante teniendo en cuenta que este elemento fue uno de los que mayor alarma social causó tras el accidente minero, por su conocida toxicidad para animales y plantas. No obstante, cabe destacar que hojas muy rugosas, como las de la encina, son más propensas a la contaminación externa (polvo adherido), lo que explicaría que durante 1999 las concentraciones de As fueran altas tanto en las hojas de árboles afectados como en las de los no afectados, contaminación derivada de las densas nubes de polvo originadas durante la limpieza de suelos (Madejón et al., 2005b). En el año 2001 las concentraciones ya fueron bajas. Esto justificaría la prohibición del ramoneo, durante un tiempo prudencial, incluso en áreas colindantes a las propiamente afectadas.

Los restantes elementos fueron menos afectados por la contaminación externa con polvo. Las concentraciones de Tl fueron muy bajas en general, debido a la escasa movilidad de este elemento en los lodos y suelos contaminados (Vidal et al., 1999; Martín et al., 2004). Su transporte hacia frutos fue muy bajo tanto en encina (bellotas) como en acebuche (acebuchinas). En estas últimas, las concentraciones de Tl fueron algo mayores en 1999 debido posiblemente a la contaminación externa. Su carácter de frutos untuosos pudo facilitar la adherencia de polvo durante las labores de limpieza de suelos, circunstancia que afectó especialmente al As (Tabla 2), hasta el extremo de que en 1999 las concentraciones en frutos fueron mayores que en hojas, al contrario que en el año 2001.

Salvo situaciones como la indicada (elevada contaminación externa), las concentraciones de elementos trazan fueron menores en frutos que en hojas, lo que beneficiará a animales frugívoros y granívoros frente a folívoros; éstos pueden verse afectados si la hoja presenta una capacidad de acumulación importante. Sin embargo, esta capacidad de acumular determinados elementos traza, como la de las Salicáceas para Cd y Zn, resulta útil para la biomonitorización de zonas contaminadas por estos elementos (Madejón et al., 2004; Madejón et al., 2006a). En general, las concentraciones de bellotas y frutos estuvieron muy por debajo de los máximos tolerados por aves y cerdos, sus principales consumidores en bosques mediterráneos (Tabla 2).

Tabla 2. Concentraciones de As, Cd, Tl y Zn en hojas y frutos de especies arbóreas de la cuenca del Guadiamar. Para cada año, parejas de valores que difieren significativamente se indican mediante asterisco (valores medios en mg kg⁻¹, materia seca).

Especie	Órgano	Año	Suelo	As	Cd	Tl	Zn
Álamo	Hoja	1999	No afectado	1.59*	0.19*	0.03*	72*
			Afectado	2.71	3.82	0.11	542
		2001	No afectado	0.98*	0.16*	0.01*	52*
			Afectado	1.85	3.07	0.10	455
Encina	Hoja	1999	No afectado	10	0.12	0.14	54
			Afectado	14	0.13	0.20	65
		2001	No afectado	0.66	0.07	0.01	28*
			Afectado	0.92	0.09	0.03	59
	Fruto	1999	No afectado	0.04	0.02	0.008	20
			Afectado	0.03	0.02	0.017	21
	2001	No afectado	0.02	0.02	0.002*	9.3	
		Afectado	0.03	0.01	0.011	9.3	
Acebuche	Hoja	1999	No afectado	0.33*	0.02*	0.015	28*
			Afectado	1.35	0.04	0.017	57
		2001	No afectado	0.14*	0.02	0.007	21*
			Afectado	0.35	0.05*	0.005	43
	Fruto	1999	No afectado	1.71*	0.03	0.023	34
			Afectado	4.16	0.05	0.068	30
	2001	No afectado	0.05*	0.01*	0.003	16*	
		Afectado	0.13	0.03	0.004	25	

Valores máximos tolerados por aves				50	0.5	?	1000
Valores máximos tolerados por cerdos				50	0.5	?	1000

Especies herbáceas

Las especies herbáceas también pueden acumular cantidades importantes de elementos traza en sus hojas, lo que justificaría la prohibición del pastoreo en las zonas contaminadas, al menos hasta que las concentraciones fuesen inferiores a los niveles tolerados por el ganado.

Por ejemplo, en la grama, planta abundante en la cuenca del Guadiamar, especialmente en los primeros años, cuando los suelos estuvieron muy alterados por las labores de limpieza y adición de enmiendas (Madejón et al., 2006b), las concentraciones de As, y Cd, fueron prohibitivas para el ganado en los suelos inaccesibles para las labores de limpieza (sin limpiar, Tabla 3).

En muestras sin lavar se llegaron a registrar valores extremos de As y Cd de 250 y 3.5 mg kg⁻¹, respectivamente, durante 1999. Este valor se redujo considerablemente en 2001, en el caso del As (máximo de 29 mg kg⁻¹), pero no así en el caso del Cd (máximo de 4 mg kg⁻¹), lo que parece indicar que, para ciertas plantas, el Cd seguía teniendo especial relevancia en los suelos contaminados, tres años después del vertido. Algo similar ocurrió en el caso del Zn; La mayor concentración se registró en 2001, en una muestra sin lavar (415 mg kg⁻¹), valor que podría resultar problemático para herbívoros sensibles a este elemento. Por consiguiente, en este tipo de escenarios resulta aconsejable una monitorización a largo plazo de elementos como Cd y Zn, muy móviles.

La escasa movilidad del Tl en estos suelos, antes referida, volvió a manifestarse en el caso de la grama, cuya concentración más alta en muestras lavadas (0.77 mg kg⁻¹, 1999) estuvo muy por debajo de los 20 mg kg⁻¹ que comienzan a resultar críticos para muchas plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Sin embargo, desde un punto de vista ecosistémico, la monitorización debe contemplar la presencia de otras plantas con capacidad para acumular Tl, o cualquier otro elemento, incluso bajo condiciones de baja movilidad, como han podido comprobar algunos autores en ciertas Brassicáceas (*Thlaspi caerulescens* es más efectiva movilizándolo Zn de las fracciones menos solubles del suelo que de las más solubles: McGrath et al., 1997).

Se ha podido comprobar que algunos miembros de esta familia (*Brassicaceae*) también poseen una capacidad elevada para acumular Tl bajo condiciones de baja movilidad. Martín et al. (2004) comprobaron que en estos suelos, aproximadamente un 75% del Tl aparecía bajo formas no extraíbles (como componente de partículas del lodo minero o adsorbido en óxidos cristalinos); el Tl restante aparecía retenido u ocluido en óxidos amorfos o muy pobremente cristalizados. De esta forma, el Tl soluble en agua (realmente biodisponible) resultaba < 0.1% del total.

Tabla 3. Concentraciones de As, Cd, Tl y Zn en la grama de suelos no afectados y afectados por el vertido en la cuenca del Guadiamar; suelos afectados con distinto grado de limpieza y recuperación (afectados = afectados y enmendados; sin limpiar = afectados y no enmendados). Valores medios (mg kg⁻¹, materia seca), para cada año y elemento, valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($P < 0.05$).

Tratamiento	Año	Suelo	As	Cd	Tl	Zn
Lavadas	1999	No afectados	0.78 c	0.03 b	0.01 c	54 b
		Afectados	7.55 b	0.62 a	0.14 b	130 a
		Sin limpiar	75.0 a	0.72 a	0.73 a	179 a
	2001	No afectados	0.34 b	0.04 c	0.007 b	38 b
		Afectados	0.71 b	0.42 b	0.017 b	78 b
		Sin limpiar	7.06 a	2.03 a	0.11 a	202 a
Sin lavar	1999	No afectados	1.04 c	0.25 b	-	46 c
		Afectados	14.0 b	0.59 ab	-	128 b
		Sin limpiar	100 a	1.48 a	-	232 a
	2001	No afectados	1.34 b	0.16 b	-	40 b
		Afectados	2.83 b	0.62 b	-	92 ab
		Sin limpiar	55.7 a	3.24 a	-	319 a
Valores máximos tolerados por el ganado			50	0.5	?	500

Por esta razón, la mayoría de las especies analizadas por nosotros en la cuenca del Guadiamar presentaron concentraciones muy bajas de Tl (en un rango aproximado de 0.02 – 0.7 mg kg⁻¹, Madejón et al., 2005a). Pero sería erróneo pensar que en ningún caso este elemento podría plantear problemas desde un punto de vista trófico. Nosotros hemos comprobado que al menos un miembro de la familia *Brassicaceae*, concretamente *Hirschfeldia incana*, puede llegar a acumular cantidades altas de Tl en sus flores, con valores máximos cercanos a los 50 mg kg⁻¹. Esta concentración superaría con creces el ‘umbral de seguridad’ para la red trófica de 2.5 mg kg⁻¹ contemplado por Makridis y Amberger (1996) y el nivel excesivo o tóxico de 20 mg kg⁻¹ para hojas maduras de diversas plantas (Kabata-pendias y Pendias, 1992). Las flores de diversas crucíferas pueden ser consumidas no sólo por animales, sino incluso por personas, a las que denominan ‘quesitos’ en algunas localidades (Tardío et al., 2005).

Las concentraciones de Tl en las flores de *Raphanus*, planta perteneciente a la misma tribu que *Hirschfeldia*, son mucho más bajas, lo que demuestra la especial capacidad de esta última para absorber Tl. Otra planta, como el *Plantago*, es capaz de acumular cantidades importantes de As en sus espigas florales (hasta casi 23 mg kg⁻¹), mientras que la máxima concentración de Tl no va más allá de 1,0 mg kg⁻¹. De ahí la necesidad de examinar un mayor número de *Brassica* espontáneas de la cuenca, por su incidencia potencial sobre la transferencia de Tl en la red trófica.

Tabla 4. Concentraciones de As, Cd, Tl y Zn en las estructuras florales de especies herbáceas recolectadas en suelos no afectados y afectados por el vertido (limpios y enmendados) en la cuenca del Guadiamar. Valores medios (mg kg⁻¹, materia seca); para cada año y elemento, valores seguidos por una misma letra no difieren significativamente ($P < 0.05$). En el caso de suelos afectados se especifica entre paréntesis el valor máximo registrado para cada elemento.

Especie	Suelo	As	Cd	Tl	Zn
<i>Hirschfeldia incana</i>	No afectado	0.29*	0.05*	0.01*	75.8
	Afectado	3.34 (11.8)	0.19 (0.36)	13.4 (45.6)	102 (143)
<i>Raphanus raphanistrum</i>	No afectado	0.76	0.07*	0.02*	54.3
	Afectado	2.41 (6.83)	0.59 (0.88)	0.08 (0.15)	82.1 (124)
<i>Plantago lanceolata</i>	No afectado	0.62*	0.13	0.01	97.8
	Afectado	9.00 (22.8)	0.21 (0.42)	0.30 (1.21)	84.2 (124)

Conclusiones

Las plantas son organismos muy útiles para la biomonitorización de suelos contaminados por elementos traza, capaces de reflejar aumentos de concentración, tanto en la solución del suelo como en el aire circundante. Sin embargo, una zona contaminada rara vez lo está por un solo elemento, por lo que desde un punto de vista ecosistémico deben monitorizarse especies con distintos patrones de acumulación y respuesta a distintos elementos traza. En cada caso, también se debe contemplar qué órganos de una determinada especie resultan más afectados por la presencia de elementos traza, ya que serían los que podrían influir de forma más directa en el flujo de metales de la red trófica.

Agradecimientos.

Trabajos financiados por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, en el marco de los Proyectos de Investigación del PICOVER (1999-2004) y SECOVER (2005-).

Bibliografía

- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Simón, M. 2004. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution*, 132, 395-401.
- Arenas Cabello, J.M. 2003. Situación actual y propuestas para la mejora de la funcionalidad del corredor fluvial del Guadiamar. En: *Conectividad Ambiental: Las Áreas Protegidas en la Cuenca Mediterránea*. Consejería

- de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (Dirección general de la RENP y Servicios Ambientales), 139-155.
- Cabrera, F., Clemente, L., Díaz-Barrientos, E., López, R., Murillo, J.M. 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *The Science of the Total Environment*, 242, 117-129.
- Cabrera, F., Clemente, L., Córdón, R., Hurtado, M.D., López, R., Madejón, P., Marañón, T., Moreno, F., Murillo, J.M., Nagel, I. 2005. Heavy metal pollution in soils of the Guadiamar river valley. En: *Integrated Assessment and Management of the Ecosystems Affected by the Aznalcollar Mining Spill (SW, Spain)* (Del Valls, T.A. y Blasco, J., Eds.). UNESCO/Unitwin, Cádiz, 33 - 40.
- CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2003. *Ciencia y Restauración del Río Guadiamar*. Abril 1998-Abril 2001. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía, 577 pp.
- Grimalt J O, Macpherson E, (Eds.). 1999. The Environmental impact of the mine tailing accident in Aznalcóllar (special volume). *The Science of the Total Environment*, 242, 1-337.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 365 pp.
- Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M., Robinson, B. 2006a. In defence of biomonitors. *Environmental Pollution* (en prensa)
- Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F. 2006b. Bioaccumulation of trace elements in a wild grass three years after the aznalcóllar mine spill (South Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* (en prensa).
- Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M. 2006c. Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. *Science of the Total Environment*, 355, 187-203.
- Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Rossini Oliva, S., Valdés, B. 2005a. Thallium accumulation in floral structures of *Hirschfeldia incana* (L.) Lagrèze-Fossat (Brassicaceae). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 74, 1058-1064.
- Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M., Cabrera, F. 2005b. Evolution of arsenic, lead, iron and manganese in evergreen trees affected by the Aznalcóllar mine spill. En: *Integrated Assessment and Management of the Ecosystems Affected by the Aznalcollar Mining Spill (SW, Spain)* (Del Valls, T.A. y Blasco, J., Eds.). UNESCO/Unitwin, Cádiz, 91 - 98.
- Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M., Robinson, B. 2004. White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests. *Environmental Pollution*, 132, 145-155.
- Madejón, P., Murillo, JM, Marañón, T, Cabrera, F, Soriano, MA. 2003. Trace element and nutrient accumulation in sunflower plants two years after the Aznalcóllar mine spill. *The Science of the Total Environment*, 307, 239-257.
- Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F., López, R. 2002. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *The Science of the Total Environment*, 290, 105-120.
- Makridis, Ch, Amberger, A. 1996. Thallium concentration in soils and crops and critical values with respect to food chain. In: C. Rodríguez-Barrueco (ed.) *Fertilizers and Environment*, Kluwer, Dordrecht, 1996, pp. 443-448.
- Martín, F., García, I., Dorronsoro, C., Simón, M., Aguilar, J., Ortiz, I., Fernández, E., Fernández, J. 2004. Thallium behavior in soils polluted by pyrite tailings (Aznalcóllar, Spain). *Soil & Sediment Contamination*, 13, 25-36
- McGrath, S.P., Shen, Z.G., Zhao, F.J. 1997. Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, 188, 153-159.
- Murillo J.M., Madejón, E., Madejón, P., Cabrera F. 2005. The response of wild olive to the addition of a fulvic acid-rich amendment to soils polluted by trace elements (Sw Spain). *Journal of Arid Environments*, 63, 284-303.
- Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F., López R. 1999. Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadiamar spill. *The Science of the Total Environment*, 242, 281-292.
- Tardío, J., Pascual, H., Morales, R. 2005. Wild food plants traditionally used in the province of Madrid, central Spain. *Economic Botany*, 59, 122-136.
- Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Sastre, J., Jiménez, G., Dagnac, T., Rubio, R., Rauret, G., 1999. Prediction of the impact of the Aznalcóllar toxic spill on the trace element contamination of agricultural soils. *The Science of the Total Environment*, 242, 131-148.

CICLO BIOGEOQUIMICO DEL Si: BIOMINERALIZACIONES SILÍCEAS

Margarita L. Osterrieth

Centro de Geología de Costas y del Cuaternario, FCEyN, UNMdP. CC 72. Mar del Plata 7600, (Argentina).
<mosterri@mdp.edu.ar>.

The biogeochemical cycle of Si: Silicean biomineralization

Abstract

Most research on the biogeochemical cycle of Si has been performed based on the changes in silicean rocks and their role within their marine cycle; substantially less work has been done on this element in the land cycle, which is why this paper will address the basic and general concepts of this cycle within a conceptual framework that considers it as a bi-cycle, where the land's environment and the continental waters are what feed this element in the oceanic cycle.

The focal point will be on the explanation of the different states of the silicon and diverse processes involved in the continental environments that condition its presence, mobilization, transformation, transportation, mineralization, and availability. A deeper analysis will be made of the characteristics, origin, and importance of the silicean biomineralization (silicobiotoliths) as they are linked to bacteria, algae, plants, and animals in the land environment. In particular, the silicean biomineralization of plants (silicophytoliths) will be detailed: the history, origin, evolution, alteration, and relationship with the substrata (sediments and soils). As examples of the complexity and diversity of the aspects linked to the biogeochemical cycle of silica, the following topics will be addressed:

- The relationship between the different types of plants, their silicophytoliths and the evolution and degradations of soils in the different atmospheres of both tropical and temperate climates.*
- Because silicophytoliths are the only silica biomorphs always present, their evaluation, as a part of the total mineralogy, provides a definition of the contents and qualitative characteristics of the pedogenesis and its intensity. Furthermore, it enables us to infer the presence communities of typical grasses in the metabolic routes of 3 C and 4 C, as well as of the sedges as they are related to edaphic climate and the environment.*
- The participation of this element in the conformation of matrixes of peds in natural soils and agrosystems that have undergone different types of management in plains environments, as well as in soils and paleosols in coastal environs (dunes and marshes) linked to climatic changes and oscillation of sea levels during the Late Quaternary.*
- The state and quantity of amorphous silica (organic and inorganic) in soils, sediments, fresh and subterranean bodies of water, with paradigmatic examples of research carried out in the Pampean lowlands and plains in Argentina.*

In the last few years, important progress has been made in the specification of the silica in natural water but not in soils and sediments, which means there are still numerous aspects that require greater research and debate. Therefore such stress must be placed on the need to increase the study of this cycle, as can be seen in the deficiency of knowledge of the continental systems when compared to other greater cycles. The definition of the chemical forms and/or species present in the environment that intervene in these cycles will depend upon the comprehension of the geochemical and biochemical processes involved

Key words: Silica cycle, Biomineralizations, Pampean plains, Silicobiotoliths, Silicophytoliths.

Revisión bibliográfica

El estudio del ciclo de un elemento requiere del conocimiento de los procesos que dependen juntamente de la biología de los organismos que utilizan ese elemento, su disponibilidad geológica y de su química orgánica e inorgánica. O sea, la comprensión de los ciclos biogeoquímicos es realmente un problema de naturaleza interdisciplinar, independiente de la importancia de cada uno de ellos, según el ambiente o sistema considerado.

La mayoría de las investigaciones del ciclo biogeoquímico del Si se han realizado sobre la alteración de rocas silíceas (Bartoly, 1981; Jones et al., 1997; Monger y Kelly, 2002), y en el ciclo oceánico actual (Conley, 1997; Leinen, 1986; SCOPE, 2005; Ragueneau et al., 2000), siendo sustancialmente menores las investigaciones de este elemento en el ciclo terrestre (Conley, 2002; Meunier, 2003; Basile-Doelsch et al., 2005; Fraysse et al., 2005). Por lo tanto, se abordan en esta ponencia los conceptos básicos y generales de este ciclo en el marco conceptual de considerarlo como

un *bi-ciclo*, donde el ambiente terrestre y las aguas continentales son las que alimentan de este elemento al ciclo marino (Exley, 1998).

El trabajo se centra en la explicación de los estados de la sílice (Monger y Kelly, 2002) y los diferentes procesos involucrados en los ambientes continentales que condicionan su presencia, movilización, transformación, transporte, mineralización y disponibilidad (Meunier et al., 1999; Derry, et al, 2005; Basile-Doelsch et al., 2005).

Se profundiza en las características, origen e importancia de las biomineralizaciones silíceas (silicobiolitos) vinculadas a bacterias, algas, plantas y animales en el ambiente terrestre (Rovner, 1971; Jones, 1995; B. de Pomar., 1970, 1975; Lowenstam, 1981; Simkiss y Wilbur, 1989).

En particular se abordan más detalladamente las biomineralizaciones silíceas de las plantas (silicofitolitos): Historia, origen, evolución (Bartoly y Wding, 1880; Piperno, 1988; Osterrieth, 2000; Meunier, 2003)

Como ejemplos de la complejidad y diversidad de los aspectos vinculados al ciclo biogeoquímico del Si, se tratarán los siguientes temas:

- La relación entre los distintos tipos de plantas, sus silicofitolitos y la evolución y degradación de suelos en diferentes ambientes, de climas tropicales y templados. Poniendo en evidencia la importante contribución de las plantas y microorganismos del suelo en los procesos de incorporación de Si a la fase sólida y acuosa de los suelos y aguas superficiales (Jones, y Beavers, 1963; Labouriau, 1983; Wilding y Drees, 1968; Alexandre et al., 1994, 1997; Meunier et al., 2001; Carnelli et al., 2001; Borrelli et al., 2004; Fraysse et al., 2005).
- Considerando que los silicofitolitos son los únicos biomorfos de sílice que están siempre presentes, su evaluación, como parte de la mineralogía total, permite definir los contenidos y características cualitativas de la pedogénesis y su intensidad. Los aportes oscilan entre el 5 y 30% de la mineralogía de la fracción limo y arenas muy finas (Gol'eva, 1997; Pinilla, y Bustillo, 1997; Osterrieth., 1998; Osterrieth. y Martínez, 1993; Osterrieth et al., 2005). Además, ha sido posible inferir la presencia de comunidades de gramíneas típicas de rutas metabólicas 3 C y 4 C, así como de ciperáceas, en relación con el clima edáfico y los cambios ambientales del Pleistoceno tardío a la actualidad (Twiss, 1986, Frenlund y Tieszen. 1997).
- La participación de este elemento en la conformación de matrices de agregados de suelos naturales y de agrosistemas sometidos a distintos tipos de manejos en ambientes de llanuras: Mediante estos estudios en muestras no disturbadas, se ha detectado la presencia de matrices enriquecidas en sílice amorfo, que han condicionado la morfología y rugosidad de los agregados, en estrecha relación con las prácticas de manejo (Osterrieth, 2001; Pecorari et al., 1990; Borrelli y Osterrieth. 2001, 2002, 2004; Alvarez et al., 2005). Así como en suelos y paleosuelos de ambientes costeros (dunas y marismas) vinculados a cambios climáticos y oscilaciones del nivel del mar durante el Cuaternario tardío (Vallejo et al., 2002; González. y Osterrieth. 1996; Sebag et al., 1999; Osterrieth et al 1998, 2005; Osterrieth y Fernández, 2005).
- El estado y cantidad de la sílice amorfa (inorgánica y orgánica) en suelos, sedimentos (Wirth y Gieskes, 1979; Frenguelli, 1930; Osterrieth, 2000; Borrelli et al., 2005), cuerpos de agua dulce (Sabatino y Osterrieth, 2004) y aguas subterráneas (Derry, et al, 2005), con ejemplos paradigmáticos de investigaciones realizadas en la Pampa deprimida y Llanura pampeana de Argentina. En estos ambientes, la disolución de la sílice amorfa es el único proceso que permite explicar los altos tenores de sílice disuelto (> 60 mg/L) en los niveles más superficiales del acuífero pampeano (Martínez y Osterrieth, 1999, Miretzky et al., 2001).

En los últimos años se ha producido un importante avance en el tema de la especificación de la sílice en aguas naturales, no así en suelos y sedimentos, por lo que todavía son numerosos los aspectos que requieren mayor investigación y debate (Conley, 2002). Por ello se puntualiza la necesidad de incrementar el estudio de este ciclo, vistas las deficiencias de su conocimiento en el sistema continental respecto de otros ciclos mayoritarios. Definir las formas químicas y/o especies presentes en el medio ambiente en los que interviene dependerá de la comprensión de los procesos geoquímicos y biogeoquímicos que lo involucran, como así también su interacción con otros ciclos como los del carbono, por ejemplo (Wilding et al., 1967; Ragueneau et al., 2000). Son relevantes los estudios basados en la cuantificación de los isótopos estables del Si, mediante metodologías de alta precisión, ya que permiten obtener cuantificaciones precisas sobre los contenidos de Si en los distintos estadios del ciclo

biogeoquímico tanto para ambientes oceánicos como terrestres (Basile-Doelsch., 2002; 2005; Ziegler et al., 2000, 2002; De La Rocha et al., 1998, 2000).

Agradecimientos.

Este trabajo se ha realizado en el marco de los proyectos de investigación de la UNMDP EXA/ 292/04 y BID 1201/OC-AR- PICTR 2003-439

Bibliografía

- Alexandre, A.; F. Colin y D. Meunier. 1994. Les phytolithes, indicateurs du cycle biogeochemical du silicium en forêt équatoriale. C. R. Acad. Sci. Paris. 319,II: 453-458.
- Alexandre, A., J.D. Meunier, F. Colin and J.M. Koud, 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (1997), pp. 677–682.
- allen, B. L. Y Hajek, B. F. 1989. Mineral occurrence in soil environments. *Minerals in Soil Environments* (2^o edition): 199-278.
- Alvarez F., M, L. Montti Y M. Osterrieth. 2005. Morfología y estabilidad de agregados en Argiudoles típicos bajo distintos tipos de uso. *Actas XVI Congreso Geológico Argentino*:137
- Bartoli, F., 1981. Le cycle biogéochimique du silicium sur roches acides. Application à deux systèmes forestiers tempérés. Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 187p.
- Bartoly F Y L. Wilding., 1880. Dissolution of biogenic opal as a function of its physical and chemical properties. *Joural. S. Sc Soc. Am.* 44:873-878.
- Basile-Doelsch., I., 2002. Si stable isotopes in the Earth's surface: A review. *J. Geochemical Exploration*, En: [http:// www.sciencedirect.com/science](http://www.sciencedirect.com/science).
- Basile-Doelsch, I., J.D. Meunier y C. Parron, 2005. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle, *Nature* **433**, pp. 399–402.
- Bertoldi de Pomar, H. 1970. Fitólitos y Zoolitos. Su significado geológico en sedimentos continentales. *Boletín de la Asociación Geológica de Córdoba*. Tomo 1,1: 21-31.
- Bertoldi de Pomar, H. 1975. Los silicofitólitos: Sinopsis de su conocimiento. *Darwiniana*, 19: 173-206.
- Borrelli, N. y M. Osterrieth.. 2001. Sílice amorfo de origen orgánico e inorgánico en suelos de agroecosistemas y campos naturales de Laguna de Los Padres, Buenos Aires. *Evaluación preliminar. Natura Neotropicalis* 32(1): 27-32.
- Borrelli, N. y M. Osterrieth. 2002. Ciclo biogeoquímico de la sílice en Argiudoles típicos (Laguna de Los Padres, Buenos Aires). *Actas XVIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Suelo, Medio Ambiente y Sociedad*. CD: 6.
- Borrelli, N. y M. Osterrieth. 2004. Influencia de la cobertura vegetal en el ciclo biogeoquímico de la sílice de Argiudoles típicos. *Actas XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. CD: 370.
- Borrelli, N.; M. Osterrieth y M. Cabello. 2005. Degradación de fitólitos de gramíneas. experimentación *in vitro*. III Encuentro de Investigaciones Fitolíticas del Cono Sur. *Actas*: 4-5.
- Carnelli, A. L.; M. Madella y J. P. TheurillatS. 2001. Biogenic Silica Production in Selected Alpine Plant Species and Plant Communities. *Annals of Botany* 87: 425 – 434.
- Conley, D. 1997. *Limnology and Oceanography*. 42: 774-777
- Conley, D., J., 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle, *Glob. Biogeochem. Cycles* 16 (4), p. 1121.
- De La Rocha, M.A. Brezinski, M.J. DeNiro and A. Shemesh, 1998. Silicon isotope composition of diatoms as an indicator of past oceanic change, *Nature* 395, 680–683.
- De La Rocha, M.; A. Brezinski y M.J. DeNiro, 2000. A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000), pp. 2467–2477.
- Derry, A.C. Kurtz, K. Ziegler and O.A. Chadwick, 2005., Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds, *Nature* 433, pp. 728–731.
- Exley, C., 1998. Silicon life: A bioinorganic solution to bioorganic essentiality. *Journal of Inorganic Biochemistry* 69: 139-144
- Frayse, F. Cantais, O.S. Pokrovsky, J. Schott y J.D. Meunier., 2005. Aqueous reactivity of phytoliths and plant litter: Physico-chemical constraints on terrestrial biogeochemical cycle of silicon. En *Journal of Geochemical Exploration*. En: [http:// www.sciencedirect.com/science](http://www.sciencedirect.com/science).
- Fredlund, G. y L. Tieszen;., 1997. Calibrating grass phytolith assemblages in climatic terms: application to late Pleistocene assemblages from Kansas and Nebraska. *PALAEO* 136.199-211.
- Frenguelli, J. 1930. Partículas de sílice organizadas en el loess y en limos pampeanos. Células silíceas de Gramíneas. *An. Soc. Cient. Sta. Fé*, 2: 64- 109.

- Gol'yeva, A.A. 1997. Biomorph analysis as a component of the genetic and morphological study of soil. Eurasian soil Science. Vol. 30, No. 9. 927-936,
- Gonzalez, G. y M. Osterrieth. 1996. Silicobiolitos en Suelos Paleosuelos y sus materiales parentales, Buenos Aires. Argentina. The state –of-the-art-phytoliths in soils and plants. Eds. Pinilla, Tresserras, Machado. C.S.I.C. Espana. 83-92.
- Jones B., R. Renaut., y M. Roses., 1997. Biogenicity of Silica precipitation around geysers and hot-spring vents, North Island, New Zeland.. Journal of Sedimentary research, Vol 67. No 1: 88-104.
- Jones, R. L. y Beavers, A. H. 1963a. Some mineralogical and chemical properties of plant opal. Soil Science, 96: 375- 379.
- Labouriau, L. 1983. Phytolith work in Brazil, a minireview. Phytolith Newsletter, 2: 6- 10.
- Leinen, M., 1986. Distribution of biogenic silica and quartz in recent deep-sea sediments. Geology 14(3): 199-203.
- Lowenstam, R., 1981. Minerals formed by organisms. Science, 211: 1126- 1131.
- Meunier, J. D., F. Colin y C. Alarcón, 1999. Biogenic silica storage in soils, *Geology* **27**, 835–838.
- Meunier, J. D., A. Alexandre, F. Colin y J.J. Braun, 2000. Intérêt de l'étude du cycle du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux, *Bull. Soc. Géol. Fr.* **172** (2001), pp. 533–538.
- Meunier, J. D., 2003. Le role des plantes dans le transferí du silicium a la surface des continents. C.R Geociencias, 335: 1199-1206
- Martínez, D. E. y M. Osterrieth. 1999. Geoquímica de la sílice disuelta en el Acuífero Pampeano en la Vertiente Sudoriental de Tandilia. Hidrología Subterránea, N° 13: 241 – 250.
- Miretzky, P.; V. Conzonno y A. Fernández Cirelli., 2001. Geochemical processes controlling silica concentrations in groundwaters of the Salado River drainage basin, Argentina. Journal of Geochemical Exploration 73: 155-166.
- Monger C., y E. Kelly, 2002. Silica Minerals. En: Dixon y Schulze (Eds.). Soil mineralogy with environmental applications. Soil Sci. Soc. Am. Inc: 611-636.
- Osterrieth, M. L. y G. Martínez. 1993. Paleosols on Late Cainozoic Sequences in the Northeastern side of Tandilia Range, Buenos Aires, Argentina. Quaternary International. Vol. XVII: 57-65.
- Osterrieth, M. L. 1998. Phytoliths in Late Quaternary paleosoils of the Pampean Plains, Buenos Aires Argentina: Paleoenvironmental implications. Res. II Int. Meet. of Phyt., 1: 33.
- Osterrieth, M. L. 2000. Silicofitolitos una herramienta para la comprensión de procesos pedológicos del Cuaternario. Actas XVII Congreso Arg. De la Ciencia del Suelo .CDR: 4pp.
- Osterrieth, M., Zucol, A. y López de Armentia, A. 1998. Presencia de restos vegetales carbonizados en secuencias sedimentarias costeras del Holoceno Tardío de Mar Chiquita. Actas V Jorn. Geol. Bon., 2: 251- 255.
- Osterrieth, M. 2005. Silicobiolitos/silicofitolitos: Su rol en la matriz de suelos y paleosuelos de ambientes costeros de Buenos Aires, Argentina. En: *Análisis fitolítico de vegetación, suelos, sedimentos y sitios arqueológicos: Estado actual de su conocimiento en Latinoamérica*. Zucol, Osterrieth y Brea (eds). 16 pp.
- Osterrieth M. Fernández Honaine M. 2005., Micromorphology and phytoliths study in coastal dunes of the Southeastern Pampean Plains, Buenos Aires province, Argentina. In Madella, M and Zurro, D. Plant, People and Places - Recent Studies in Phytolith Analysis. Oxford: Oxbow (in press)
- Osterrieth, M; H. Morras y F. Alvarez. 2005. Silicobiolitos in soils and in loessic sediments from the rolling pampa, province of Buenos Aires, Argentina. The Phytolitharien, 17(2) : 16-17
- Pecorari, C.; J. Gueriff y P. Strengel. 1990. Fitolitos en suelos Pampeanos. Influencia sobre las propiedades físicas determinantes de la evolución de la estructura. Ciencia del Suelo. Vol. 8: 135-141.
- Pinilla, A. y M Bustillo., 1997. Silicofitolitos en secuencias arcillosas con silcretas, Mioceno medio, Madrid. In: Pinilla, A., Juan-Tresserras, J. and Machado, M.J. (eds). First European Meeting on phytolith Research. Madrid. Monografías del Centro de Ciencias Medioambientales. Pag. 225.
- Piperno, D. R. 1988. Phytolith analysis: An archeological and geological perspective. Academic Press, San Diego, CA.
- Ragueneau O., P. Tréguer, A. Leynaert, R. F. Anderson, M. A. Brzezinski D. J. DeMaster, R. C. Dugdale, J. Dymond, G. Fischer, R. François, C. Heinze, E. Maier-Reimer, V. Martin-Jézéquel, D. M. Nelson and B. Quéguiner ,. 2000. A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy, *Glob. Planet. Change* 26 (2000), pp. 317–365.
- Rovner, I. 1971. Potential of opal phytoliths for use in paleoecological reconstruction. Quaternary Research, 1: 343- 359
- Sabatino, M. y M. Osterrieth. 2005. Análisis fitolítico de los sedimentos del cauce del río Quequén Grande. III Encuentro de Investigaciones Fitolíticas del Cono Sur. Actas: 54-55.
- Sebag D., Verrecchia, E. y S. Durand., 1999. Biogeochemical cycle of silica in an apohlyhaline interdunal holocene lake (Chad N'Guigmi region, Niger). Naturwissenschaften, 86: 475-478.

- SCOPE, 2005 <http://www.icsu-scope.org/projects/cluster2/silica.htm>.
- Simkiss, K. Y. Wilbur, K., 1989. Biomineralization: Cells Biology and mineral deposition. Acad. Press Inc. N.Y.:327pp.
- Twiss, P. C., 1986. Morphology of opal phytoliths in C3 and C4 grasses. In: Rovner, I. (Ed.). Plant opal phytolith analysis in archaeology and paleoecology. Occasional Papers of the Phytolitharion, North Carolina State University, Raleigh, 1: 4- 11.
- Vallejo Gomez, E., S. Sedov; C. Oleschko y S. Shoba. 2000. Phytoliths in surface and buried Andosols of Central Mexico. Morphological variety, rates of accumulation and weathering. Actas III IMPR. Man and the (paleo) environment. The phytolith evidence. 17 p.
- Wilding, L. P. Y. Drees, L. R. 1968. Biogenic opal in soils as an Index of vegetation history in the Prairie Peninsula. In: The Quaternary of Illinois. R. E. Bergstrom. College of Agricultural, University of Illinois, Urbana, 14: 96- 103.
- Wilding, L. P.; Brown, R. y Holowaychuk, N. 1967. Accessibility and properties of occluded carbon in biogenic opal. Soil Science, 103: 56- 61.
- Wirth and J.M. Gieskes, The initial kinetics of the dissolution of vitreous silica in aqueous media, *J. Coll. Int. Sci.* 68 (1979), pp. 492–500.
- Ziegler, K. O.A. Chadwick, E.F. Kelly, M.A. Brezinski and M. DeNiro, 2000. Silicon isotope fractionation during weathering and soil formation: experimental results, *Goldschmidt Conference*, Cambridge Publication, Toulouse, France, vol.: 1135.
- Ziegler, K., O.Chadwick, E.F. Kelly and M.A. Brezinski, 2002. The $\delta^{30}\text{Si}$ of soil weathering profiles: indicators of Si pathways at the lithosphere/hydro(bio)sphere interface, *Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland* . Cambridge Publication, Toulouse, France. vol.: 1136

Sección VI. Procesos y tecnologías ambientales

ALEXANDRE-FRANCO, M., M. D. GUTIÉRREZ, M. L. GODINO, R. LÓPEZ y V. GÓMEZ: Modificación de un carbón activado comercial para su utilización en el tratamiento de aguas	593
ALONSO BORBALÁN, A., J. LÓPEZ RUIZ: Zeotecnología (Protección ambiental): Sodificación y eliminación de amonio	603
AVENDAÑO, J. R., E. U. HERNÁNDEZ y J. M. DEL RÍO: Dispersión y estabilidad de una resina epoxy bajo la forma de una emulsión o/w. Substitución solventes orgánicos volátiles por medio de agua como fase dispersante	609
BERNAL GONZÁLEZ, R., L. A. CAMPA MACÍAS y R. LIMAS BALLESTEROS: Oxidación de clorobenceno adsorbido en carbón activado mediante ozono/ultravioleta en un lecho fluidizado sólido-líquido-gas	615
CERECEDA BALIC, F., N. SCHIAPPACASSE, V. VIDAL y P. OLAYA: Desarrollo de un nuevo sistema de extracción de PUF para la determinación de HAPs presentes en aerosoles atmosféricos	625
ESTEVEZ, A.M., A. RODRIGUEZ, J.M. RONDRIGUEZ, J.R. SANCHEZ y P.A. AUGUSTO: Limpieza de gases I: Filtración magnética de un aerosol de óxido de hierro mediante parrillas magnetizables	
FERNÁNDEZ FEAL, M. C., M. L. FERNÁNDEZ LEAL, J. SANESTEBAN, P. ESCUDERO, S. BOUZA, J. R. PÉREZ PRADO y R. CHAO: Evolución del contenido de azufre en la gasolina comercializada en Galicia (España) como consecuencia de la aplicación del Real Decreto 1700/2003	631
FERNÁNDEZ FEAL, M. L., M. C. FERNÁNDEZ LEAL, J. SANESTEBAN, P. ESCUDERO, S. BOUZA, J. R. PÉREZ PRADO y R. CHAO: Determinación del contenido de partículas sólidas en gasóleo (Clase A)	639
FERNÁNDEZ TURIEL, J. L., V. MARÍN y D. GIMENO: Utilización de zeolitas para la remoción de arsénico en aguas	647
GARCÍA, A. R. y A. F. DE IORIO: Adsorción de P en roca calcárea no consolidada utilizada como medio de sostén en corrales de engorde de ganado vacuno	657
GARCÍA VALLÉS, M., J. M. NOGUES, G. ÁVILA y S. MARTÍNEZ: Obtención de pantallas acústicas a partir de residuos industriales	665
GARRIDO, O. B., E. R. SILVA: Modelo de célula electroquímica para estudios da remediação de solos	673
GONZÁLEZ, M., J. FLORES, E. ADUNA y M. MAUBERT: Retención de ion amonio (NH ₄ ⁺) por zeolitas naturales mexicanas (clinoptilolitas).....	681
MARTÍNEZ, S., J. M. NOGUÈS, G. ÁVILA y M. GARCÍA-VALLÈS: Vitriificación de lodos de EDAR	689
MASSOBRIO, M. J., A. R. GARCÍA, E. PALACÍN, A. SFEIR y M. PISCITELLI: Incidencia de las características geoambientales sobre los niveles de nutrientes y sales presentes en la escorrentía superficial generada en suelos con usos ganaderos intensivos	697
NAVNTOFT, C., E. WOLFRAM, A. PALADINI, L. DAWIDOWKI y M. A. BLESA: Irradiancia e irradiación UV-A a partir de medidas con radiómetros a 380 nm para aplicaciones ambientales de la energía solar	705
OLIVARES-MARÍN, M., C. FERNÁNDEZ, A. MACÍAS y V. GÓMEZ: Retención de mercurio por carbón activado preparado a partir de residuos agroindustriales	715
POWELL, P. A., M. LITTER, M. A. BLESA y M. C. APELLA: Desinfección solar de aguas por fotólisis y fotocatalisis: Aplicación en Tucumán (Argentina)	725
POZNYAK, T., T. CHAIREZ, A. GARCÍA y A. POZNYAK: Aplicación de una red neuronal dinámica para la estimación de la dinámica de la degradación	

de antraceno por ozonación simple en un modelo de suelo contamiando.....	735
PRÉNDEZ, M., H. PERALTA y R. PALMA: Cuantificación de elementos pesados en un potencial biomonitor de la calidad del aire en la Península Antártica	743
PUNTA, A., M. PRÉNDEZ y P. MEDINA: Emisión de material particulado desde vehículos diesel livianos y medianos nuevos	751
RODRÍGUEZ, J. M. ^a , A. ÁLVARO, J. M. ^a RODRÍGUEZ, J. R. SÁNCHEZ, P. A. AUGUSTO y A. M. ESTÉVEZ: Limpieza de gases II: Filtración magnética de un aerosol de óxido de hierro mediante un lecho granular estabilizado magnéticamente	759
SEPÚLVEDA SÁNCHEZ, J. D., S. BLANCO JIMÉNEZ, R. BERNABÉ CABANILLAS y B. CÁRDENAS GONZÁLEZ: Determinación del perfil morfoquímico mediante microscopía electrónica y análisis de Rayos X en una fuente industrial metalmecánica (México)	769
STUCCI SILVA, L. F., W. PICKINA, I. SPACINO, S. GIANCOLI y W.J. BARRETO: Substituição de Fe(III) por Ni(II) em um sideróforo modelo: Um estudo cinético y espectroscópico	777
VÍLCHEZ GÓMEZ, R., J. M. BARRIGÓN, M. MELLADO, D. GUZMÁN, V. GÓMEZ, J. A. MÉNDEZ y M. A. GÓMEZ: Modelización del campo sonoro en ambientes urbanos	

MODIFICACIÓN DE UN CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL PARA SU UTILIZACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

Alexandre-Franco¹, M. F., Gutiérrez-Valero², M.D., Godino-Salido², M. L., López-Garzón², R. y Gómez-Serrano¹, V.

¹Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n, 06071 BADAJOZ, España, ²Departamento B3, Campus de las Lagunillas, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 JAÉN, España vgomez@unex.es

Modification of commercial activated carbon for its use in water treatment

Abstract

Commercial activated carbon has been modified by chemical treatment with hydrogen peroxide, nitric acid, and ozone. The process variables studied have been the concentration of the oxidizing agent either in aqueous solution (H_2O_2 , HNO_3) or in gas phase (O_3) and temperature. The products obtained have been analysed by FT-IR spectroscopy and by gas adsorption (N_2 , -196). The oxidation of the carbon results in formation of C=O containing oxygen surface groups. The extent to which these groups are formed, and their variety depends on the oxidizing agent and also on its content in the reaction medium and on temperature. The oxidation treatments, in general, do not produce important changes in the porous structure of the starting carbon.

Key words: Activated carbon, chemical treatment, surface chemistry, porous structure

Introducción

El carbón activado es un adsorbente único y muy versátil, debido fundamentalmente a la extensión de su área superficial, estructura microporosa, gran capacidad de adsorción y elevado grado de reactividad química superficial. Entre las principales aplicaciones del carbón activado se encuentran su utilización en procesos de purificación, decoloración, desodorización, descloración, y desintoxicación del agua potable. También se aplica en la recuperación de disolventes y en la purificación del aire en espacios cerrados, en el procesado de alimentos y en la industria química; en la purificación de productos químicos y alimentarios, y en una gran variedad de aplicaciones de separación de sustancias en fase gaseosa. Cada vez es más utilizado en hidrometalurgia en la recuperación del oro y la plata, así como de otras especies químicas. Asimismo, se emplea en medicina para combatir ciertas enfermedades bacterianas. Por tanto, el carbón activado tiene interés en muchos sectores económicos relacionados con industrias tan diversas como las de la alimentación, farmacéutica, química, petróleo, minería, nuclear, transporte, vacío, etc. [1].

Las propiedades adsorbentes del carbón activado constituyen la base de sus numerosas aplicaciones. Dichas propiedades están muy relacionadas no sólo con el grado de desarrollo de su porosidad, sino también con la naturaleza química de su superficie. A saber, en el carbón activado hay una serie de elementos químicos (heteroátomos) enlazados, tales como el oxígeno y el hidrógeno. Estos elementos pueden proceder del material de partida, pero que han permanecido en el producto carbonizado intermedio y que están aún presentes en el producto final como consecuencia de una carbonización imperfecta, o se han enlazado a la superficie del carbón durante el proceso de activación. La presencia de oxígeno e hidrógeno tiene un gran efecto sobre las propiedades del carbón activado. Estos elementos se combinan con átomos de carbono pertenecientes a la parte orgánica del carbón.

El oxígeno forma unos complejos fisicoquímicos (también llamados grupos funcionales superficiales oxigenados) de composición variable) C_xO_y , que al calentar descomponen dando una mezcla de monóxido de carbono y dióxido de carbono. Los métodos que permiten formar complejos de oxígeno pueden clasificarse en los dos grandes grupos siguientes: (1) métodos basados en la utilización de gases oxidantes y (2) métodos que implican el empleo de disoluciones oxidantes. Los gases oxidantes más utilizados son: oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Algunas de las disoluciones oxidantes son: permanganato potásico en medio ácido, ácido nítrico, una mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico, agua de cloro, hipoclorito sódico, persulfato amónico, etc. [2]. Los heteroátomos pueden enlazarse a átomos superficiales del carbón, formando grupos funcionales típicos de los compuestos aromáticos que reaccionan de forma similar a ellos con muchos reactivos, o pueden formar parte de la estructura cristalina del carbón activado, en cuyo caso presentan un comportamiento

químico inerte, como consecuencia de su escasa accesibilidad. Estas consideraciones son aplicables no sólo al oxígeno, sino también a otros heteroátomos como el azufre. Finalmente, los grupos funcionales superficiales suelen constar de más de un heteroátomo, por ejemplo, el oxígeno y el hidrógeno juntos en grupos como $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$. Los grupos funcionales de oxígeno suelen dividirse en dos grupos principales: grupos funcionales ácidos y grupos funcionales básicos, según que sean neutralizados por bases o por ácidos, respectivamente. Por último, es de hacer notar que la naturaleza química de la superficie del carbón activado tiene una gran importancia ya que influye de modo significativo sobre sus propiedades adsorbentes, electroquímicas, catalíticas, ácido-base, hidrofílicas-hidrofóbicas, etc. [3].

La caracterización superficial del carbón y su estructura porosa con respecto a la composición química de la superficie, distribución de tamaños de poro, y área superficial es de vital importancia siempre que se pretenda disponer de datos cuantitativos de procesos que comienzan o tienen lugar en la superficie del carbón activado, tales como reacciones superficiales, adsorción, desgasificado, y tratamientos superficiales. Un conocimiento más preciso de la química superficial del carbón activado es también esencial para el desarrollo apropiado y mejora del carbón activado para aplicaciones específicas. Para un máximo desarrollo del área superficial, hay necesidad de modificar la superficie del carbón y su estructura porosa efectuando diferentes tratamientos superficiales para obtener nuevos carbones con una porosidad adecuada y con propiedades modificadas para hacer frente a nuevos problemas y desarrollos recientes en el área del tratamiento de las aguas residuales, donde se requieren grandes cantidades de carbón activado [1]. En esta línea puede encuadrarse el presente trabajo de investigación, en el que, continuando con una serie de estudios realizados con anterioridad [4-14], se ha procedido a la modificación superficial de un carbón activado comercial utilizando tres agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno, ácido nítrico y ozono) y al posterior estudio de los productos resultantes para obtener información sobre la magnitud de los cambios producidos en la superficie química y en la estructura porosa.

Materiales y métodos experimentales

En el estudio se ha utilizado un carbón activado granular (Merck, 1,5 mm; CAJ). Su oxidación se ha efectuado con H_2O_2 y HNO_3 en disolución acuosa y con O_3 en fase gaseosa. En los dos primeros casos se mezclan 40 g de CAJ con 40 mL de una disolución acuosa de H_2O_2 o HNO_3 de concentración variable. Las fases líquida y sólida se mantienen en contacto durante 24 h a dos temperaturas diferentes (temperatura ambiente y $<0^\circ\text{C}$, H_2O_2 ; temperatura ambiente y 85°C , HNO_3) durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se lava primero repetidas veces el producto obtenido con agua destilada, después se seca en estufa a 120°C durante 24 h y por último se pesa. Las disoluciones oxidantes se han preparado a partir de productos comerciales (Panreac; H_2O_2 , 30 % peso/volumen; HNO_3 , 69 % peso). La oxidación con ozono se ha llevado a cabo variando la concentración de O_3 en la corriente gaseosa y la temperatura (25, 100°C). En los tratamientos de ozonación se han empleado 5 g de muestra. En la Tablas 1 y 2 se especifican las condiciones de preparación de las muestras, las notaciones utilizadas y los cambios de masa.

Abreviaturas: M_i , masa inicial de carbón; PDO, preparación de la disolución de partida del agente oxidante (de esta disolución se tomaban 40 mL para el tratamiento de oxidación); M_f , masa final de producto; AM, aumento de masa.

Los espectros FT-IR se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1720, entre 400 y 4000 cm^{-1} . Se han efectuado 50 barridos a la resolución de 2 cm^{-1} . Las patillas se han preparado mezclando el carbón con KBr (Merck, para espectroscopia) en la proporción 1:600 en un mortero de ágata. La mezcla resultante se compacta a la presión de 10 toneladas durante 3 min con ayuda de una bomba hidráulica, también Perkin-Elmer. Como fondo se ha empleado el espectro registrado para una patilla de la misma masa y grosor, pero hecha exclusivamente con KBr.

La información sobre la textura porosa de CAJ y los productos oxidados se ha obtenido por adsorción física de gases a bajas temperaturas (N_2 -196°C). Se ha utilizado un equipo semiautomático de adsorción *Autosorb-1*, *Quantachrome*. Una cantidad aproximada de 0,1 g de muestra se desgasifica en el propio aparato a 250°C durante 12 h, siendo la presión final en el sistema inferior a 10^{-3} Torr. A partir de la isoterma experimental de adsorción se ha estimado el área superficial de los carbones aplicando la ecuación de BET [15] (S_{BET}) entre $p/p^0 = 0,07$ y $p/p^0 = 0,33$, tomando como área cubierta por cada molécula de adsorbato en el estado adsorbido el valor de $16,2\text{ \AA}^2$ [16]. Los volúmenes de

microporos (V_{mi}) y mesoporos (V_{me}) se han obtenido leyendo simplemente el volumen adsorbido (V_{ad}) a dos valores diferentes de p/p^0 , 0,1 y 0,95. Así, $V_{mi} = V_{ad}$ a p/p^0 0,1 y $V_{me} = V_{ad}$ a p/p^0 0,95 – V_{ad} a p/p^0 0,1. También se ha calculado un volumen de microporos (W_0) por el método más normal basado en la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich [17]. V_{mi} , V_{me} y W_0 se han expresado como líquido.

Tabla 1. Oxidación de CAJ con H_2O_2 y HNO_3

Oxidante	Notación	M_i	PDO Oxidante/ H_2O	T/°C	M_f	AM/ % peso
H_2O_2	PH1	40	100/300	Ambiente	40,12	0,30
	PH2	40	200/200	Ambiente	40,49	1,23
	PH3	40	300/100	Ambiente	40,96	2,40
	PH4	40	200/200	< 0 °C	40,56	1,40
HNO_3						
	AN1	40	100/300	Ambiente	41,30	3,25
	AN2	40	200/200	Ambiente	41,44	3,60
	AN3	40	300/100	Ambiente	41,71	4,28
	AN4	40	200/200	85 °C	40,31	0,78

Abreviaturas: Q, caudal de gas; C_{O_3g} , concentración de O_3 en el gas; T, temperatura; t, tiempo.

Tabla 2. Oxidación de CAJ con O_3

O_3	Notación	Q/L h^{-1}	$C_{O_3g}/mg L^{-1}$	T/°C	t/h	% quemado
	O1	25	30	25	1	2,3
	O2	25	60	25	1	5,8
	O3	25	30	100	1	4,7

Resultados y discusión

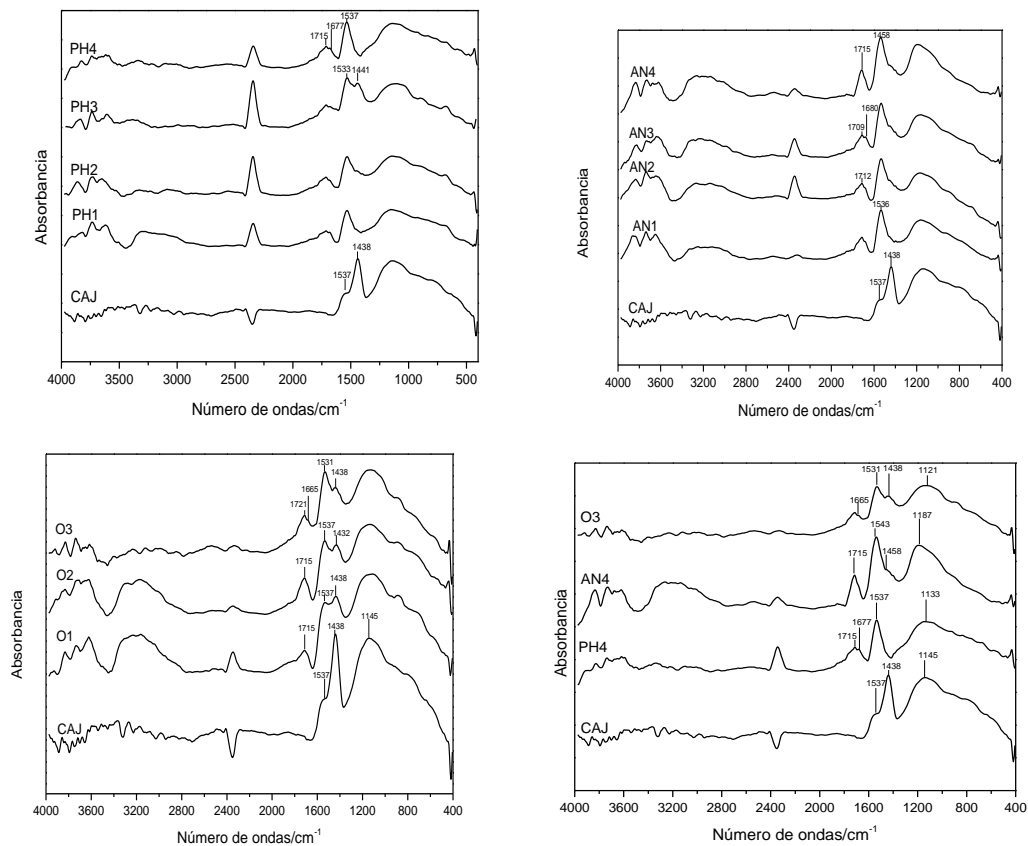
Los datos de cambio de masa (Tablas 1 y 2) indican que la oxidación del carbón en fase líquida origina un aumento en la masa de muestra, que es más importante con HNO_3 que con H_2O_2 . En la ozonación hay una cierta gasificación del carbón, disminuyendo la masa de muestra. Por tanto, se comprueba que O_3 es un agente oxidante más poderoso que H_2O_2 y HNO_3 . En ambas fases, el efecto de la concentración de agente oxidante sobre la masa es más importante que el efecto de la temperatura.

En la Figura 1 pueden observarse los espectros FT-IR registrados para CAJ y las tres series de muestras. A modo comparativo se han representado juntos los espectros de CAJ y de uno de los productos oxidados con cada uno de los agentes. En primer lugar, el espectro obtenido para CAJ muestra la presencia de tres bandas más intensas centradas a 1537, 1438 y 1145 cm^{-1} , las cuales denotan la presencia en el material de estructuras con enlaces C=C y C-O. En relación con estos resultados se ha de tener presente que el carbón activado, como el grafito, está formado por capas de anillos bencénicos y que la estructuras tipo éter son térmicamente muy estables, por lo que han podido permanecer en el carbón activado después de su preparación. En los espectros de los productos oxidados se registra una nueva banda a 1715 cm^{-1} que, por su posición, puede estar asociada a la vibración de tensión del grupo C=O en grupos carboxilo superficiales. La intensidad de esta banda indica una mayor formación de estos

grupos con HNO_3 y O_3 . Por otra parte, en algunos espectros (PH4, AN3, O3, *etc.*) se registra un hombro a 1677 cm^{-1} que podría estar causado por el mismo modo de vibración del grupo $\text{C}=\text{O}$, pero en estructuras superficiales tipo quinona. Cuando la oxidación de CAJ se lleva a cabo en fase líquida, puede comprobarse que tiene lugar un importante efecto de la temperatura sobre los grupos funcionales superficiales. Así, el tratamiento de modificación de la superficie del carbón es más efectivo a una temperatura inferior a 0°C (esta temperatura se consiguió empleando una mezcla de hielo y cloruro sódico) para H_2O_2 y a 85°C para HNO_3 . Con O_3 , sin embargo, se prepara un producto con un contenido más alto de grupos oxigenados con el aumento del contenido del agente oxidante en la fase gaseosa, mientras que la subida de la temperatura parece afectar más bien a la variedad de las estructuras oxigenadas que se forman debido al tratamiento de oxidación.

Las isotermas de adsorción determinadas para CAJ y los productos resultantes de su oxidación presentan la forma que muestra la Figura 2 (como ejemplo, sólo se presentan las isotermas obtenidas para la serie de productos ozonizados). Su forma puede considerarse como intermedia entre los tipos I y IV de la clasificación de BDDT [18], que son típicas de sólidos microporosos y de sólidos con mesoporos, respectivamente. Por tanto, los carbones objeto de estudio han de poseer un buen desarrollo de la microporosidad y además un contenido relativamente elevado de mesoporos. Por otra parte, el codo bastante abierto de las isotermas y el aumento continuo de la adsorción con p/p^0 son compatibles con la presencia en los adsorbentes de una distribución ancha de porosidad en las regiones de los microporos y los mesoporos. Los valores de S_{BET} , V_{mi} , V_{me} y W_0 se han recopilado en la Tabla 3. A la vista de estos se deduce que el CAJ posee un buen desarrollo de la porosidad. Así, para este carbón $S_{\text{BET}} = 843\text{ m}^2/\text{g}$ y $V_{\text{mi}} = 0,41\text{ cm}^3/\text{g}$, que se encuentran dentro del intervalo normal de variación de estos parámetros para carbones activados típicos comerciales [1, 2].

Figura 1. Espectros FT-IR de CAJ y los productos oxidados



Por otra parte, la oxidación del carbón, con independencia del agente oxidante utilizado, apenas si tiene un efecto importante sobre la estructura porosa de CAJ, lo que puede ser un resultado interesante ya que indica que por tratamiento químico de este carbón activado es posible modificar la naturaleza química de su superficie sin que se vean afectadas de forma significativa sus propiedades texturales. Los tratamientos químicos de CAJ afectan a los microporos más estrechos del material, tal como se desprende del hecho de que todas las isotermas sean prácticamente paralelas entre sí. El efecto sobre la mesoporosidad es algo más importante tan sólo en el caso de algunas muestras, a saber, PH4, AN4 y O2. También se comprueba que existen ciertas diferencias significativas en el efecto del tratamiento de oxidación dependiendo de que éste se lleve a cabo en fase líquida o en fase gaseosa. Así, la pérdida de porosidad es mayor con la subida de la temperatura en los tratamientos con H₂O₂ y HNO₃ y con el aumento de la concentración con O₃.

Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Productos ozonizados

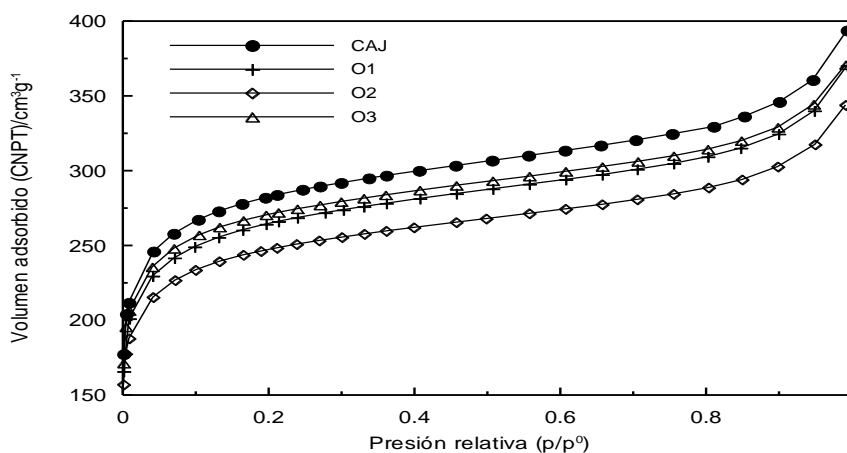


Tabla 3. Datos de texturales de CJA y los productos oxidados.

Muestra	S _{BET} /m ² g ⁻¹	V _{mi} /cm ³ g ⁻¹	V _{me} /cm ³ g ⁻¹	W ₀ /cm ³ g ⁻¹
CAJ	843	0,41	0,15	0,40
PH1	804	0,39	0,14	0,38
PH2	850	0,41	0,16	0,40
PH3	781	0,38	0,14	0,37
PH4	764	0,38	0,12	0,37
AN1	827	0,40	0,14	0,39
AN2	812	0,40	0,14	0,39
AN3	822	0,40	0,15	0,38
AN4	730	0,34	0,13	0,32
O1	794	0,39	0,14	0,37
O2	741	0,36	0,13	0,35
O3	809	0,39	0,15	0,38

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio ponen de manifiesto que utilizando H₂O₂ y HNO₃ en fase líquida y O₃ en fase gaseosa y controlando el contenido de agente oxidante en el medio de reacción y la temperatura del proceso de oxidación es posible modificar la composición química superficial del carbón activado, sin originar cambios importantes en su estructura porosa. Como

consecuencia de la oxidación del carbón se forman estructuras que contienen el grupo C=O, si bien la variedad y el contenido de estas estructuras dependen del agente oxidante y de las otras variables del proceso de oxidación.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia y Tecnología por el aporte económico proporcionado mediante el proyecto BQU2002-03600, que ha hecho posible la realización del mismo.

Bibliografía

- [1] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, Nueva York (1988).
- [2] J. T. Cookson, En: *Carbon Adsorption Handbook* (Eds. P. N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch), Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Michigan (1978).
- [3] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, *Active Carbon*, Ellis Horwood, Nueva York (1991).
- [4] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramos, C. Valenzuela-Calahorro, A. J. López-Peinado, *Spectrosc. Lett.* 26(6), 1117 (1993).
- [5] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. J. López-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro, *Fuel* 73(3), 387 (1994).
- [6] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. J. López-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro, *Thermochim. Acta* 254, 249 (1995).
- [7] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. J. López-Peinado, *Información Tecnológica* 7(5), 61 (1996).
- [8] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. J. López-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro, *Thermochim. Acta* 291, 109 (1997).
- [9] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. J. López-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro, *Adsorpt. Sci. & Technol.* 15(2), 91 (1997).
- [10] V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C. J. Durán-Valle, J. Pastor-Villegas, *Carbon* 37, 1517 (1999).
- [11] V. Gómez-Serrano, P. M. Álvarez, J. Jaramillo, F. J. Beltrán, *Carbon* 40, 513 (2002).
- [12] V. Gómez-Serrano, P. M. Álvarez, J. Jaramillo, F. J. Beltrán, *Carbon* 40, 523 (2002).
- [13] F. J. López-Garzón, M. Domingo-García, M. Pérez-Mendoza, P. M. Álvarez, V. Gómez-Serrano, *Langmuir* 19, 2838 (2003).
- [14] P. M. Álvarez, F. J. Beltrán, V. Gómez-Serrano, J. Jaramillo, E. M. Rodríguez, *Water Res.* 38, 2155 (2004).
- [15] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [16] A.L. McClellan, H. F. Harnsberger, *J. Colloid Interf. Sci.* 23, 577 (1967).
- [17] M.M. Dubinin, *Progress in Surface and Membrane Science* (Eds. J. F. Danielli, M. D. Rosenberg, D. A. Cadenhead), Vol. 9, p. 1, Academic Press, Londres (1975).
- [18] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723 (1940).

ZEOTECNOLOGÍA (PROTECCIÓN AMBIENTAL): SODIFICACION Y ELIMINACIÓN DE AMONIO.

Alonso Borbalán y Á. López Ruiz, J.

Grupo de Investigación Zeolitas. Universidad de Cádiz. CASEM. jose.lopezruiz@uca.es.

Zeotechnology (environmental protection): Sodification and ammonium elimination

Abstract

The ammonium elimination is necessary in processes of water depurations. The zeolites are usefull in these processes, but their yields decrease in water of high salinity. So, to obtain better yields the preparation of zeolitic modified varieties is recommendable. A form of treatment is the sodification by a solution of concentrated NaC. In this work we assay the substitution of NaCl soltution by seawater. Good results are obtained.

Key words: *Zeolites, ammonium elimination, sodification, by seawater.*

Introducción

Las zeolitas y los productos zeolíticos en general, son aluminosilicatos que disponen de una amplia variedad de propiedades y de utilizaciones. Existen muchas variedades naturales y una amplísima gama de productos artificiales y modificados. Unos u otros se utilizan extensamente en aplicaciones industriales (adsorbentes, tamices moleculares, catalizadores, detergentes, regeneración de suelos agrícolas, dosificación de abonos, eliminación de metales pesados, tratamiento de aguas, compostaje, etc.), originando un amplio campo tecnológico que suele llamarse zeotecnología.

En este trabajo queremos referirnos a una de sus utilizaciones dentro de la protección ambiental, como es la eliminación de amonio en aguas residuales de diversa procedencia (Rodríguez et al., 2003). Para ello estudiamos, el efecto de cuatro variedades zeolíticas incluida la sodificación de dichas cuatro variedades.

Dada las dificultades de la eliminación amónica con zeolitas, en aguas salinas (López Ruiz, 2003), hemos ensayado unas zeolitas modificadas que mejoran los rendimientos eliminatorios en tales circunstancias, como son las resultantes de su sodificación. La sodificación es un proceso mediante el cual los cationes intercambiables que existen en las zeolitas se sustituyen por cationes sódicos, lo que, generalmente, facilita el cambio amónico, con lo que se facilita la eliminación de este catión de sus disoluciones. Para dicha modificación empleamos en este trabajo no solo el método convencional sodificante consistente en el tratamiento con una disolución concentrada de NaCl, sino la utilización directa de agua de mar. Ello lleva consigo evitar el uso de NaCl previamente cristalizado, muchas veces a partir de agua de mar, sino el empleo directo de la disolución sódica, predominantemente, que constituye dicha agua del mar.

Como la sodificación de zeolitas puede ser objeto de notable interés en un futuro casi inmediato, especialmente para determinados procesos de intercambio catiónico, nos ha parecido que el estudio de esta nueva metodología sodificante, con aguas de mar, merece suficiente interés como para comenzar a ser estudiada con la mayor atención.

Por otra parte, la diferente concentración sódica de la disolución de NaCl (20%) y del agua del mar (3,5% de salinidad media), puede ser condicionante negativo para la nueva metodología sodificante con agua de mar, que ensayamos. Sin embargo, los resultados obtenidos con las cuatro zeolitas ensayadas, nos muestran unas diferencias de escasa cuantía, que nos permiten sostener la conveniencia de usar preferentemente agua de mar, en los futuros procesos sodificadores que nos ocupan

Desde hace tiempo, nuestro Grupo de Investigación Zeolitas de la Universidad de Cádiz, se ocupa de la importante propiedad zeolítica del intercambio iónico. Dentro de ella nos ha interesado especialmente el referido al cambio amónico, a través del cual, los cationes amónicos son eliminados de las aguas, con importantes rendimientos.

Esta eliminación es plenamente satisfactoria en el caso del tratamiento de aguas de escasa salinidad, pero resulta de mucha menor eficacia cuando las aguas están altamente salinizadas, como puede ocurrir en algunas residuales, y en las de mar. Esta disminución de rendimiento zeolítico obliga

la búsqueda y utilización de nuevas variedades zeolíticas, que preparamos en nuestro Laboratorio (Ferreiro et al.,1998).

Material y métodos

En el presente trabajo utilizamos cuatro productos zeolíticos originales y sus correspondientes variedades sodificadas: Zesep-56, clinoptilolita, ATZ y mordenita 4/20 (Tabla 1).

Estos productos han sido modificados a 20 °C mediante dos tipos de sodificaciones, de acuerdo con la siguiente metodología: sometemos 4,00 g del producto original suspendido en 100 mL de disolución de NaCl (20 %), llamado producto zeolítico.Na, o en agua de mar natural de 3,5 % de salinidad, llamado producto zeolítico (Na.AM), a agitación durante 2 h. Se decanta la suspensión de zeolita, y repite el procedimiento con nueva disolución sódica; filtra, lava con 100 mL de agua destilada, y seca a 105 °C.

El amonio contaminante que se pretende eliminar se encuentra presente en una concentración de 10 mg/L, ya sea en agua destilada (AD) o en agua de alta salinidad (35 g/L) (AS). El control de su concentración se lleva a cabo mediante el método espectrofotométrico del indofenol (Strickland y Parson, 1984).

La capacidad de retención amónica de cada producto zeolítico a 20 °C, se ha determinado mediante agitación de 1,00 g de cada uno de ellos, en 100 ml de disolución amónica, durante dos horas, con sedimentación de 24 h, de acuerdo con la metodología convencional que usamos corrientemente.

Tabla 1. Productos zeolíticos utilizados y características más elementales.

Producto	Características
Zesep-56	Obtenido por zeolitización de sepiolita (Ferreiro et al., 1998)
Clinoptilolita	Zeolita natural americana
ATZ	Filipsita (zeolita) natural italiana
4/20	Mordenita (zeolita) natural española

Resultados

Los resultados de las retenciones amónicas se encuentran en la Tabla 2.

Discusión

En este trabajo se ha confirmado la eficacia del uso de productos zeolíticos en la eliminación de amonio, en diversa cuantía según. se trate de disoluciones de baja (agua destilada inicial) o alta salinidad.

Por otra parte, la sodificación de productos zeolíticos es un procedimiento sencillo y económico que consigue incrementar, generalmente, como hemos comprobado en nuestro caso, la capacidad de eliminación de amonio por parte e los productos zeolíticos.

Como la cuantificación de las propiedades de las zeolitas, son específicas en cada caso concreto, lo que se confirma en el del amonio, no toda sodificación lleva al aumento sensible de intercambio zeolítico de Na⁺ por NH₄⁺, sino sólo en algunos casos, que en nuestro estudio han sido la mayoría.

En la Tabla 2 se observa que la eficacia del proceso eliminador de amonio aumenta con los productos zeolíticos sodificados que se han ensayado, cuando el amonio esta disuelto en agua destilada, excepto con la clinoptilolita, con la que apenas si se obtiene alteración de su capacidad intercambiadora. En cambio, el incremento debido a la sodificación es espectacular en el caso del Zesep-56, que la duplica. Asimismo, en disoluciones de alta salinidad, los tratamientos de sodificación también mejoran en todos los productos, incluida la Clinotilolita.Na, los rendimientos eliminadores. Es decir, que en

general, son positivos a los efectos eliminitorios que nos ocupan, los tratamientos de sodificación efectuados en los productos zeolíticos que hemos estudiado.

Por otra parte, debe tenerse en cuenta la economía y facilidad de los procesos sodificadores que se llevan a cabo con agua de mar, cuyos rendimientos, en la eliminación amónica, suelen ser cercanos a los alcanzados con disoluciones concentradas de NaCl.

Tabla 2. Retenciones (X.10-3 meq NH₄⁺/g zeolita) y concentraciones amónicas finales de las disoluciones descontaminadas, en agua destilada (AD) y en agua de alta salinidad (AS), originadas por los diversos productos zeolíticos.

Producto zeolítico	Retenciones	Concentraciones finales
	AD AS	AD AS
Clinoptilolita		
“ . Na	54,73 11,99	0,15 7,84
“ . (Na.AM)	54,36 14,31	0,22 7,42
	53,05 9,74	0,45 8,25
ATZ		
“ . Na	51,20 9,40	0,78 8,31
“ . (Na.AM)	-- --	-- --
	54,27 11,21	0,23 7,98
4/20		
“ . Na	53,54 8,32	0,36 8,50
“ . (Na.AM)	55,56 10,78	0,00 8,06
	54,72 9,70	0,15 8,25
Zesep-56		
“ .Na	12,91 4,67	7,68 9,16
“ . (Na.AM)	25,44 6,45	5,42 8,84
	26,50 5,92	5,23 8,93

Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos podemos decir que, en general, la sodificación es un procedimiento sencillo y económico para incrementar el cambio catiónico de los productos zeolíticos, con respecto al amonio. Por otra parte, debe tenerse en cuenta la economía y sencillez de los procesos sodificadores con agua de mar, cuyos rendimientos, en la eliminación amónica de los productos sodificados suelen ser cercanos a los obtenidos con NaCl.

Agradecimientos

El presente estudio ha sido posible gracias a la Ayuda recibida del Ministerio de Educación y Tecnología, para el desarrollo del Proyecto titulado “Eliminación de amonio por medio de productos zeolíticos” (2003/06).

Bibliografía

- Alonso Borbalán, A., López Alcalá, J.M. y López Ruiz, J. (2005). Acción de Na-PNZs en retenciones amónicas. XXX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Lugo.
- Ferreiro Almeda, M^a. S. et al (1998). Nuevos productos de naturaleza zeolítica de interés en sistemas marinos. Cuadernos de Química Oceanográfica. 2: 27-44.
- López Ruiz, J. (2003). Eliminación de amonio contenido en aguas salinas, por medio de productos zeolíticos. Proyecto Ministerio de Educación y Ciencia. (Ref. PPQ2003.07367).

- Rodríguez, P. *et al.* (2003). Water depuration: cationic exchange by zeolitic products. *Envirowater* 2003. ISBN 84-688-3144-1. Albacete. pp.138-139
- Rodríguez Fernández, P., López Alcalá, J.M. and López Ruiz, J. (2003) Treatment, by zeolitic products, for the elimination of ammonium contained in water of different salinities. *Water Pollution VII*. (Brebba, Almorza y Sales, Eds.) WITpress. Southampton. pp 343-348.
- Strickland, J.D.H. y T.R. Parson ((1984). *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Fisheries Research Board of Canada. Ottawa.

DISPERSIÓN Y ESTABILIDAD DE UNA RESINA EPOXY BAJO LA FORMA DE UNA EMULSIÓN O/W. SUBSTITUCIÓN SOLVENTES ORGÁNICOS VOLÁTILES POR MEDIO DE AGUA COMO FASE DISPERSANTE.

Avendaño-Gómez¹, J.R., Uzcanga Hernández¹, E. y del Río García², J.M.

¹Instituto Politécnico Nacional. Sección de Estudios de Posgrado de ESIQIE. Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental. UPALM Ed. 8. México D.F. juan_avendan@yahoo.com.mx. ²Instituto Mexicano del Petróleo. Laboratorio de Nanocalorimetría. Eje Central Lázaro Cárdenas México D.F. jmdelrio@imp.mx.

Dispersion and stability of an epoxy resin in the form of an o/w emulsion. Substitution of organic volatile solvents by means of water as a dispersant phase.

Abstract

The typical procedures of polymerization in the paint and adhesive industries are changing due to environmental and process needs. On the one hand, the environmental challenge is to eliminate or substitute the use of organic volatile solvents as toluene, xylene and phenolates within the formulation of the reactant system by water. On the other hand, the high viscosity of an epoxy resin is the limiting factor to the mass transfer of the catalyst within the system. The aim of this work is to obtain a stable dispersion of micro-droplets of an epoxy bis phenol-A resin in water as the dispersant phase. The surfactant employed to stabilize the micro volumes of epoxy resin is a non-ionic tri-bloc co-polymer of the PEO-PPO-PEO type called Synperonic. The contribution of this work is to ameliorate the environmental use of the system where epoxy resins are involved by dispersing the monomer in water as an o/w emulsion. The optimized elaboration reveals that the dispersed phase is characterized with a mean droplet diameter of 1.0 μm . The behavior of the o/w emulsion is evaluated taking as the reference parameters the particle size and particle migration velocity. To develop the experimental work a scanning optical analysis technique was employed. The measure of those parameters is carried out using a Turbiscan MA 2000 from Formulation (France). This scanning technique monitors physical variations in dispersion as a function of time. The results show that the main parameter influencing the stability of the emulsion is the surfactant concentration. It is important to highlight that the surfactant concentrations employed in this work are above the critical micelle concentration. Besides, the c.m.c. of this surfactant is not reported in the literature which is determined in this work by sound velocity. The behavior of the dispersed phase reveals a gradual sedimentation of the micro-droplets of resin. Despite such behavior, no coalescence is observed between the droplets, such a result has positive implications since the application in polymerization process requires the presence of numerous minute particles, i.e. large interfacial surface. The manual re-dispersion of the system by a gently agitation allows to break once again the epoxy resin into the micro-volumes initially formed.

Key Word: emulsion, microemulsion, coalescence, Oswald ripening, non-ionic surfactant. Turbiscan analysis

Introducción

Los procedimientos típicos de polimerización en las industrias de pinturas y adhesivos están en fase de cambio debido a las necesidades ambientales y por lo nuevos avances en procesos. Por un lado, el reto medioambiental es eliminar o sustituir, dentro de la formulación del sistema reactivo, el uso de disolventes orgánicos volátiles (como tolueno, xileno y fenolatos) por agua. Por otro lado, la alta viscosidad de una resina epoxi es el factor limitante de la transferencia de masa del catalizador dentro del sistema.

El objetivo de este trabajo es obtener una dispersión estable de microgotas de una resina epoxi bisfenol-A en agua como fase dispersante.

Material y Métodos

Las sustancias empleadas para elaborar la solución micelar son agua bidestilada previamente desgasificada y los surfactantes Synperonic C16-TAB y Synperonic PE/FE-108. La solución micelar se preparó por peso de surfactante. El equipo empleado en la preparación de la emulsión fue el homogeneizador de alta velocidad (*Ultraturrax*) a 13500 rpm.

El análisis de la emulsión se llevó a cabo por medio de la técnica de dispersión de luz “*Turbiscan*”, el principio de operación del *Turbiscan* es incidir una cantidad de fotones (energía) a través de la muestra y detectar la cantidad de energía que transmitida y retrodifundida (la energía que no logra atravesar la muestra). La transmisión y retro difusión dependen de la concentración y distribución de las partículas en la muestra, así es posible identificar a los mecanismos de desestabilización en la emulsión. En las mediciones de velocidad de sonido y densidad respectivamente se empleó un Densímetro (*DMA-Anton Paar*).

La metodología que se siguió para llevar a cabo el cumplimiento de los objetivos en éste trabajo, se puede describir en cuatro etapas, las cuales son las siguientes:

Elaboración de la Emulsión.

Se elaboró la dispersión de la resina en solución micelar, mediante un Homogeneizador de alta velocidad denominado Ultra-turrax. La concentración de la emulsión es de una relación volumen de 2:8. En la preparación de la emulsión se realizó con una concentración de 25 g de Surfactante/L de agua bidestilada y previamente desgasificada para la Solución micelar, y mediante la adición continua de resina epoxi.

Mecanismos de desestabilización de la emulsión O/W.

La técnica *Turbiscan*, permite identificar los mecanismos de desestabilización presentes en la Emulsión: Floculación, Coalescencia, Crema (o cremado) y Sedimentación.

Validación del método experimental utilizado en Densimetría.

Se hicieron estudios de solubilidad del Surfactante C16-TAB mediante la técnica experimental de densimetría de oscilación mecánica y velocimetría de ultrasonido con el fin validar el método experimental empleado en Densimetría. La validación se pudo establecer al calcular el valor de la concentración micelar crítica (CMC) del C16-TAB a través de datos experimentales y haciendo una comparación con el valor de la CMC reportado en la literatura.

Estudio Termodinámico

El estudio termodinámico se hace con el fin de medir parámetros que proporcionan información acerca de la solubilidad del surfactante *Synperonic PE/FE-108* en solución micelar. Lo anterior con el fin de que en una etapa posterior a este trabajo se tenga la posibilidad de hacer un estudio más profundo y conocer la interacción entre las micelas del surfactante (*Synperonic PE/FE-108*) y las moléculas de la resina epoxi bisfenol a. Se hicieron pruebas de Densimetría de la solución micelar a diferentes concentraciones de *Synperonic PE/FE-108* (8g/L, 30 g/L y 50 g/L), aplicando el método de titulación y no de muestra independiente como se hace normalmente para las mediciones de densimetría. Cabe mencionar que todas las pruebas se realizaron a una temperatura constante de 30 °C.

Resultados y discusión

Para el análisis de la emulsión a través del dispersor de luz *Turbiscan* se presenta un diagrama de retrodifusión representado en la Figura 1, el cual muestra en forma representativa la identificación de los mecanismos de desestabilización generados en la emulsión. En este diagrama, se observa un mínimo porcentaje de retrodifusión, lo cual indica que la sedimentación en la emulsión también es mínima, puesto que el parámetro de Retrodifusión se refiere a la energía que no puede ser transmitida debido al acoplamiento de las partículas.

El control de la temperatura es de suma importancia en las mediciones de Densimetría, ya que de esta variable de operación depende en gran medida la obtención de datos experimentales confiables.

Respecto a las pruebas de validación, se encontró el valor de la concentración micelar crítica (CMC) para el surfactante *C16-TAB* con el fin de validar el método experimental utilizado para las pruebas de la solución micelar utilizada en la Emulsión. Los ajustes lineales se hicieron aplicando el método de mínimos cuadrados para encontrar el valor de la CMC en el punto en donde la región de monómeros y la región de micelas se cruzan. En la Figura 2, se presentan los gráficos de densidad y velocidad de sonido con respecto a la concentración para el cálculo de la CMC mediante un ajuste lineal previo.

En la Figura 3 se muestra el comportamiento de la solución micelar de Synperonic PE/FE-108 para la densidad, velocidad de sonido, volúmenes específico y aparente y coeficiente de compresibilidad.

Condiciones de Operación:

Vol. Stock Sol : 25 mL
 Masa Stock : 0.16635 g
 Conc Stock : 6.654 g/L
 Vol.titulado : 0.4 mL
 Vol Reactor : 139.71 mL

* Se hicieron 22 titulaciones. Valor de la CMC Reportada en Literatura: 0.3 g/L \approx 0.9 mM.

Figura 1. Análisis de la Macro-emulsión preparada con el Homogeneizador *Ultra-Turrax* de alta velocidad, a través del dispersor de luz “*Turbiscan*”.

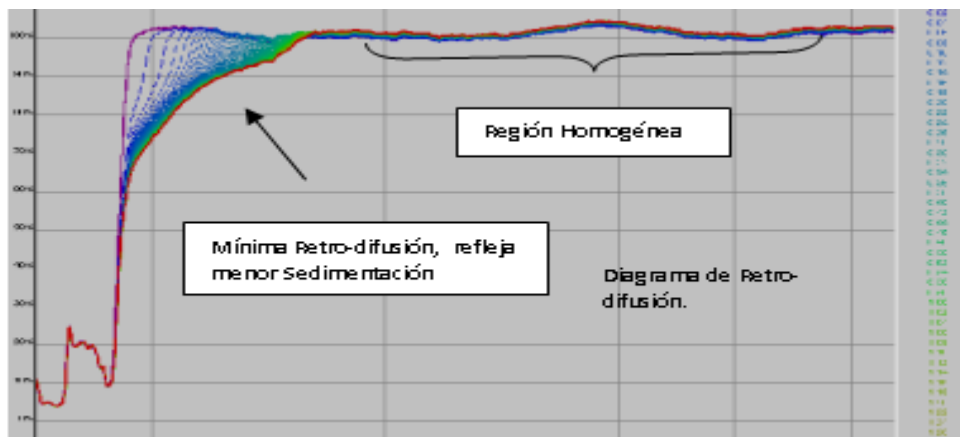


Figura 2. Representación gráfica para el cálculo de la CMC del C16-TAB y condiciones de operación.

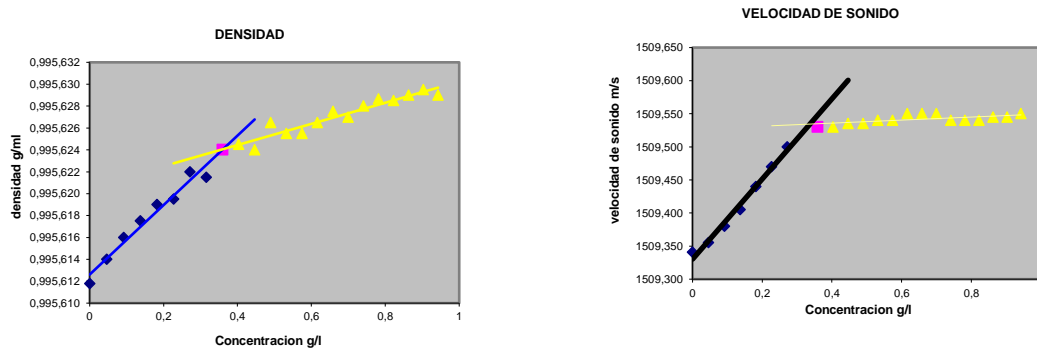
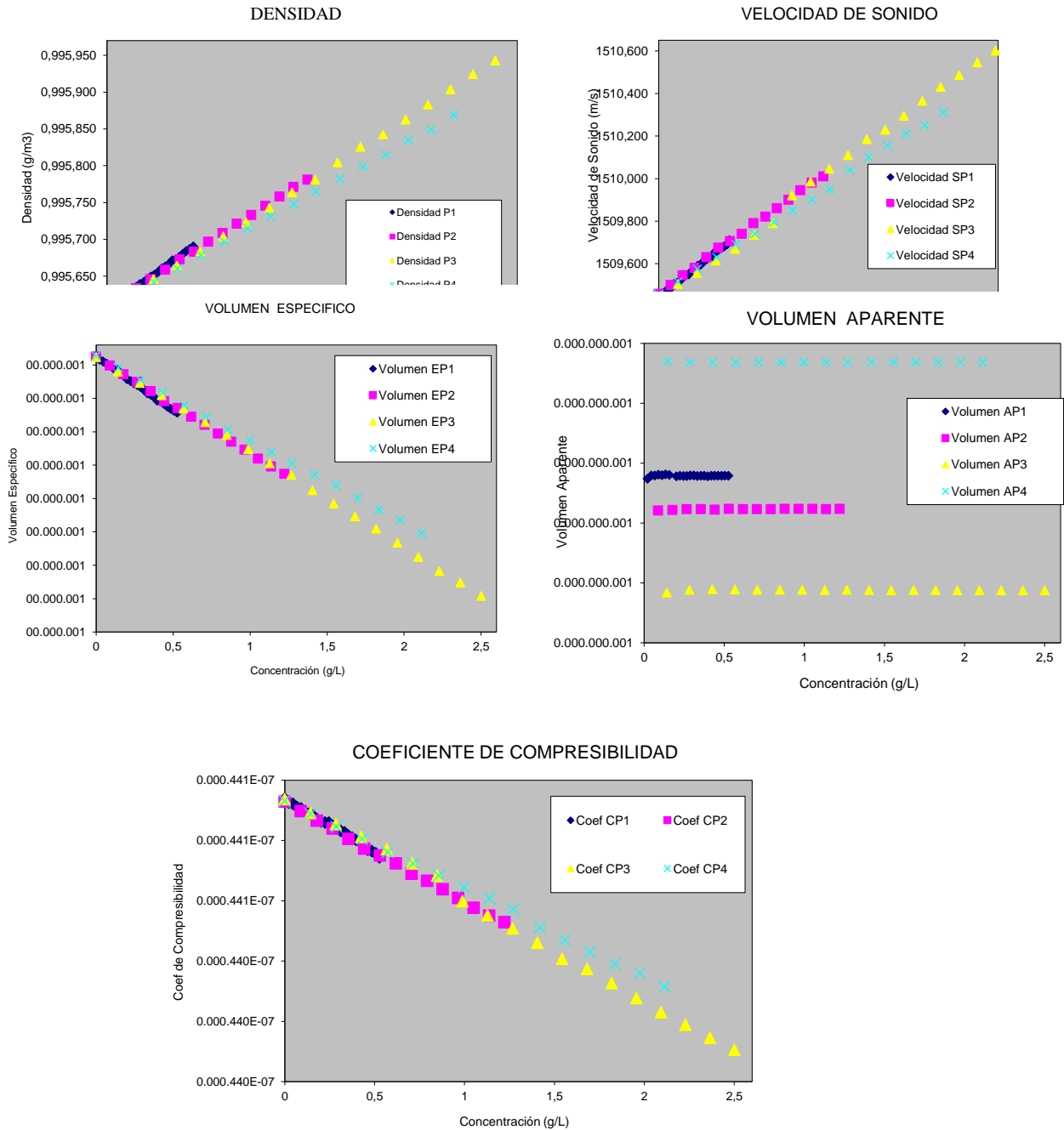


Figura 3. Parámetros termodinámicos de la solución micelar en función de la concentración de la concentración de surfactante no ionico synperonic.

Parámetros termodinámicos que se obtienen mediante densimetría



Conclusiones

La técnica *Turbiscan* reveló que si bien existe sedimentación la emulsión no presenta coalescencia, dicho resultado significa que la estabilidad de la dispersión es aceptable. El estudio de la solución micelar se muestra la reproducción sistemática de los valores de densimetría, por lo tanto, el grado de solubilidad es nos permite ser optimistas y concluir que es factible elaborar la emulsión O/W de resina epoxi en agua a través del surfactante *Synperonic PE/FE-108*.

Bibliografía

- Dubowik D.A., H. Frederick y A. Walker. High-performance self-emulsifying curing agent for waterborne epoxy coatings. Brochure técnica de Air Products. En: Proceedings de International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium. Febrero 18-20 New Orleans, Louisiana, USA.
- Breen P.J. Relaxation kinetics of an expanded oil in water interface in the presence of oil soluble polyethers. *Langmuir* 1995, 11, 885-888.
- Clausse D., B. Fouconnier, J.R. Avendaño Gómez. Ripening phenomena in emulsions a Calorimetry investigation. *J. Dispersión Science and Technology*. (2002), 23(1-3), 379-391.
- Kavalnov A. Oswald ripening and related phenomena. *J. of Dispersion Science and Technology*. (2001), 22(1), 1-12.
- Kavalnov A. Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability. *Current opinión in Colloid and Interface Science*. (1998), 3-270-275.
- Sharma A. y E. Ruckenstein. Stability, critical thickness, and the time of rupture of thinning foam and emulsions. *Langmuir*. (1987), 3, 760-768.

OXIDACIÓN DE CLOROBENCENO ADSORBIDO EN CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE OZONO/ULTRAVIOLETA EN UN LECHO FLUIDIZADO SÓLIDO-LÍQUIDO-GAS

Bernal González¹, R., Campa Macias¹, L. A. y Limas Ballesteros², R.

¹Laboratorio de Investigación en Ingeniería Química Ambiental, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ²Instituto Politécnico Nacional. Edif. Z, Secc. 6, 1er. Piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Déleg. Gustavo A. Madero, México, D.F. C.P. 07738. Tel.: (52) 57-29-6000 Ext. 55290. rlimas@ipn.mx

Oxidation of chlorobenzene previously adsorbed on activated carbon by a new ozone/ultraviolet advanced oxidation process in a solid-liquid-gas fluidized bed

Abstract

*In this work chlorobenzene previously adsorbed in activated carbon, was oxidized in a new photoreactor device which combines ozone/ultraviolet oxidation in a solid-liquid-gas fluidized bed. Theoretical and physical design of the fluidized bed photo-reactor was made. This reactor was used for experimental oxidation of chlorobenzene adsorbed in activated carbon, using an experimental design of factorial type of two levels and four factors. The variables considered were ozone concentration, pH, liquid mass rate flow, and time. Maximum eliminations of chlorobenzene of 82% in heterogeneous phase and 89% in homogenous phase were obtained for values of alkaline pH (10-11), ozone flow rate of 0,5 L/min. Fluidization velocity used was 66% greater than the minimum fluidization velocity and time of test was of 15 minutes. In addition, two statistical models that represent the experimental data significantly, within the experimentation range of data were obtained, with an error of $\pm 2.97\%$ and $\pm 1.14\%$ in the *e* and homogeneous phase, respectively. The influence of the variables in the process was analyzed using answer surfaces and the statistical models previously obtained. From this analysis it was observed that the increase of pH has no influence in the oxidation process in the heterogeneous phase. An increase of fluidization velocity improves chlorobenzene elimination maintaining the minimum ozone rate flow but it is required to increase the time of test. Finally, to obtain chlorobenzene degradation in smaller times of test it was necessary to increase the ozone flow rate keeping minimum fluidization velocity.*

Keywords: chlorobenzene, advanced oxidation O_3/UV , fluidization

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles halogenados siguen siendo usados en algunos países debido a sus características que los hacen excelentes solventes, limpiadores, además de su uso durante la manufactura química de algunos productos. Sin embargo, muchos de esos compuestos son peligrosos a la salud y medio ambiente y son por lo tanto estrictamente regulados.

Para el control de las emisiones industriales de dichos compuestos, una de las opciones es la adsorción sobre lechos de carbón activado [1], que posteriormente tienen que ser regenerados típicamente por desorción térmica directa. La fase acuosa final contiene finalmente residuos de productos de descomposición por las altas temperaturas y los contaminantes iniciales adsorbidos sobre el carbón activado.

La idea de encontrar alternativas de regeneración y destrucción química en un mismo proceso ha llevado a los primeros intentos de regenerar el carbón activado por procesos de oxidación avanzada usando reactores semilotos [2]. En estas investigaciones los procesos usados fueron H_2O_2/O_3 y H_2O_2/UV con degradaciones finales en tiempos de oxidación de varios días.

Los resultados del proceso anterior son aparentemente poco alentadores. Sin embargo, recientemente Lin y Wang [3] investigaron la ozonación de fenoles en medio acuoso usando un reactor de gas inducido. El diseño de este reactor mejora la transferencia del ozono en medio acuoso mediante un diseño especial en el difusor de ozono con el cual se obtuvo buenos resultados.

La característica sobresaliente de esta investigación fue que se utilizó un lecho fijo de carbón activado granular para generar radicales hidroxilos en el medio acuoso. Este trabajo ha demostrado que la combinación de los procesos de adsorción, reacción química en la superficie del carbón activado y la ozonación son un método alternativo para la regeneración in situ del carbón activado granular. En este

proceso el tiempo de oxidación juega un papel crucial en la eficiencia de regeneración.

Con este método se puede lograr una eficiencia de regeneración de hasta 99% en 120-180min de ozonación en el primer ciclo, pero en términos de COD en la fase acuosa se obtiene una eficiencia del 79.3% en el tercer ciclo, lo que lleva a la necesidad de alargar los tiempos de ozonación para lograr mejores eficiencias en destrucción del fenol y otros subproductos en la fase acuosa, lo cual representa una desventaja práctica para este proceso [3].

Por otro lado, la combinación de ozono/ultravioleta (O_3/UV) para la degradación de clorobenceno adsorbido previamente en carbón activado usando un reactor en semilote (líquido no continuo y gas continuo) y la regeneración del carbón activado saturado con este mismo proceso fue estudiada recientemente en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Química Ambiental del Instituto Politécnico Nacional. Los resultados de esta investigación sugieren que el proceso ozono/ultravioleta/carbón-activado-contaminado es análogo al que se presenta en el mecanismo de oxidación con carbón activado virgen como catalizador [4, 5]. Además, los resultados obtenidos por Dilmeghani y Zahir [6] sugieren que la velocidad de reacción podría ser aumentada en un Foto-reactor de tipo continuo (por ejemplo, un lecho fluidizado) donde la intensidad de la luz ultravioleta decae exponencialmente hacia el seno de la solución y por lo tanto es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa.

En esta investigación se estudió la posibilidad de incrementar y homogenizar la transferencia de radicales hidroxilo y el contacto de ozono con el carbón activado previamente contaminado, así como la renovación de la solución en las cercanías con la lámpara ultravioleta en un reactor de lecho fluidizado que favorezca la desorción de productos desde el carbón activado, el ataque de radicales hidroxilo en el medio acuoso y acelere la descomposición de ozono en radicales $HO\bullet$ sobre el carbón activado. Además, se favoreció el incremento de la generación de radicales hidroxilos por la aplicación de luz ultravioleta tomando como base todos los trabajos anteriores ya mencionados. Para lograr este nuevo proceso, esta investigación tuvo como objetivo el diseño físico del Foto-reactor, la oxidación del clorobenceno y la exploración de este nuevo proceso mediante un análisis de sus variables consideradas que son: pH, flujo de ozono, velocidad de fluidización (flujo de agua) y tiempo de prueba.

Sección Experimental

Descripción del equipo

En la Figura 1 se muestra el esquema del equipo experimental que se diseñó para el desarrollo de los experimentos, el cual está conformado por 3 sistemas de operación descritos a continuación:

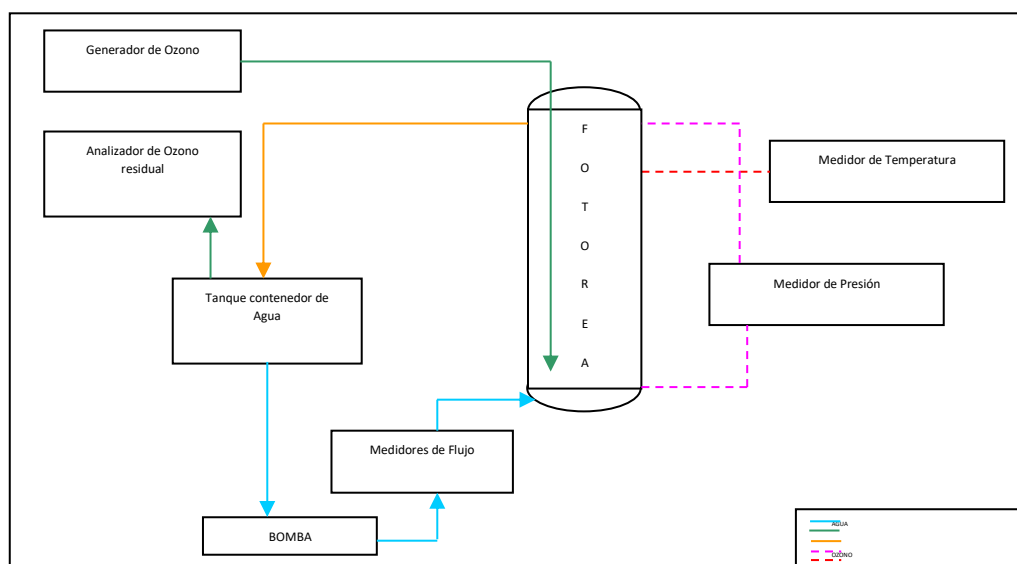
Sistema de suministro y salida de agua. Esto se logra mediante una bomba de tipo centrífuga de 1/8 de HP resistente a la corrosión y productos químicos la cual suministra el agua al Foto-reactor de lecho fluidizado. El agua que abandona el reactor se recircula al tanque de suministro con capacidad de 57 L. El control del flujo de agua se logra con la instalación de dos medidores de flujo uno para flujos menores a 9.4 LPM y otro para flujos de hasta 26.5 LPM.

Sistema de suministro y salida de ozono. Se dispone de un generador de ozono *Azcozon Mod. HTU500G* alimentado con oxígeno extraseco con un 99.5 % de pureza. El flujo de ozono es conducido del generador al Foto-reactor a través de una tubería resistente al ozono. Una vez dentro del reactor el ozono es alimentado en el seno del reactor con la ayuda de un difusor de vidrio poroso. El ozono sin reaccionar en fase gas es conducido por una línea resistente al ozono hasta un analizador BMT MESSTECHNIK, BERLIN modelo BMT963 conectado al tanque de recirculación.

Sistema de Foto-reacción. El *Foto-reactor de lecho fluidizado* está cubierto por todos lados por un cajón de láminas, donde la parte frontal del reactor tiene láminas corredizas que se pueden quitar para el manejo directo del reactor cuando no está en operación o colocar cuando se está en operación. El foto-reactor consta de las siguientes partes: Columna de vidrio con una longitud de 50 cm y 14 cm de diámetro interno con entradas roscadas a los costados, 3 en un lado y 4 en el otro, distribuidas uniformemente para utilizarlas como toma de muestras o entradas de dispositivos como termopares o manómetros para la medición de algunas variables, cabe mencionar que para la toma de muestras se cuenta con un diseño especial que tiene un filtro para evitar la salida del carbón activado. *Tubo de cuarzo* con chaqueta de enfriamiento. Este sistema es un arreglo anular de dos tubos de cuarzo de 65 cm de longitud, uno con 5 cm de diámetro externo y el otro de 3 cm. El agua de enfriamiento se introduce entre

el espacio formado por los dos tubos, para lograr así el control del incremento de la temperatura generada por las lámparas ultravioleta. El agua de enfriamiento se regula mediante un recirculador de agua con control de temperatura. Por otra parte, al interior del tubo de menor diámetro queda abierto en la parte superior para colocar las tres lámparas ultravioletas en serie. Lámparas ultravioletas de mercurio de media presión con una potencia de 175 watts que se encuentran distribuidas en serie a lo largo del tubo de cuarzo. Estas lámparas están conectadas al tablero de control y se pueden encender de manera independiente según sea necesario en el desarrollo de la experimentación.

Figura 1. Diagrama de flujo del equipo experimental



Análisis en espectrometría ultravioleta-visible

La determinación de capacidad de adsorción del carbón activado después del proceso se obtiene por espectrometría UV-VIS. Se utilizó un espectrofotómetro UV/VIS *PerkinElmer Lambda 2S*, a una longitud de onda programada a 245 nm. que es donde presentó un pico mayor de absorción y una mejor separación de los espectros a diferentes concentraciones.

Análisis en cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

Las concentraciones de clorobenceno en el medio acuoso al inicio y al final de la experimentación se determinaron en un cromatógrafo de gases *Perkin Elmer AutoSystem GC* acoplado a un espectrómetro de masas *Perkin Elmer Q-Mass 910*, utilizando una columna capilar *Supelco 24049* (25 m x 0.32 mm x 0.5 μ m), con las siguientes condiciones: $t_A = 3$ min, $T_h = 150^\circ\text{C}$, $T_a = 150^\circ\text{C}$, $t_R = 2.28$ min, $T_i = 150^\circ\text{C}$, $P = 0.4$ atm; donde t_A es el tiempo de análisis, t_R el tiempo de retención, T_a la temperatura de la línea de transferencia, T_h la temperatura del horno, T_i la temperatura del inyector y P es la presión del gas de arrastre.

Por otro lado, para el análisis de los posibles subproductos de la reacción tanto en fase líquida (fase homogénea) como en la sólida (fase heterogénea) se realizaron barridos con temperatura programada. En ambas fases la extracción se realizó con cloroformo y/o cloruro de metileno, las condiciones del método de barrido en el cromatógrafo fueron las siguientes: $t_A = 60$ min, $t = 5$ min, $T_i = 150^\circ\text{C}$, $T_h = 160^\circ\text{C}$, $T = 55$ min, $T_h = 250^\circ\text{C}$, $P = 10$ psi y $T_a = 250^\circ\text{C}$

Análisis en cromatografía líquida (HPLC)

El análisis de productos de oxidación se realizó usando un cromatógrafo de líquidos *Perkin Elmer Series 200* con detector UV/VIS. La fase móvil usada fue Agua:Acetonitrilo:Ácido fosfórico (89.9:10:0.1) con un flujo de 0.5 ml/min y la fase estacionaria fue una columna *Waters Nova-Pak C18* (3.9x300 mm²). El tiempo de retención del clorobenceno es 19.1 min.

Diseño factorial

Para el análisis de las interacciones posibles entre las diferentes variables involucradas en los procesos heterogéneo y homogéneo, se realizó un diseño de experimentos de 4 factores y dos niveles, un nivel alto y un nivel bajo. Las variables seleccionadas fueron: (1) pH, (2) flujo de ozono, (3) flujo de agua (velocidad de fluidización) y (4) tiempo de prueba. El análisis estadístico de los resultados de la experimentación genera tendencias e interacciones entre los diferentes factores, así como el análisis de errores y residuales, entre otros.

Desarrollo de la experimentación

La preparación del carbón activado consistió en lavar con agua destilada y secar una muestra de 200–250 gr. aproximadamente en el horno a una temperatura de 100°C un tiempo de 12 hrs. aproximadamente con la finalidad de eliminar toda la humedad posible. Este carbón se impregna directamente con clorobenceno aproximadamente 2 mL por cada gramo de carbón activado, posteriormente se deja volatilizar el exceso de clorobenceno a temperatura ambiente, en una campana de extracción en un tiempo de 48 h hasta obtener un peso constante de la muestra. Una vez que se logra el peso constante se calcula la capacidad de adsorción por gravimetría y se guarda la muestra en un frasco hermético.

Después del proceso de oxidación se realiza el análisis de adsorción del clorobenceno sobre el carbón activado de aproximadamente un gramo y se procede a la extracción sólida en un equipo extracción Soxhlet, con cloroformo como agente de separación. Este proceso es de aproximadamente una hora con 12 etapas de reflujo, donde a partir de la 6ª o 7ª etapa la concentración de extracción se mantiene constante.

Operación del reactor de lecho fluidizado.- Se ajusta el rotámetro al valor de flujo de agua requerido, se recircula el agua de enfriamiento y se procede a la fluidización del reactor por un tiempo aproximado de 15 min para tomar una muestra de agua para su análisis inicial. Las partículas de carbón activado impregnado con clorobenceno tienen un ligero movimiento independiente en forma ascendente y descendente utilizando velocidades mínimas de fluidización. Este movimiento se debe a las fuerzas de arrastre que proporciona el líquido ascendente y el peso del carbón activado en sentido descendente. La altura del lecho en estas condiciones es de 3 cm aproximadamente. Cuando se utilizan velocidades de fluidización 66% mayores que la velocidad mínima de fluidización la altura del lecho es de 6 cm aproximadamente. Después se inicia la generación de ozono con los valores de flujo requeridos para las condiciones de experimentación, se coloca la tapa del reactor y se enciende la lámpara No. 1. Después de finalizada una corrida experimental se procede a detener la reacción con una solución inhibidora de bicarbonato de sodio 1 N, en la muestra acuosa de aproximadamente 100 mL, para su posterior análisis y finalmente se procede al lavado del reactor.

Clorobenceno sin reaccionar en el medio acuoso.- De la muestra final obtenida se realiza una extracción líquido-líquido donde se utiliza cloroformo como disolvente de extracción de clorobenceno en una relación 10:1 con el fin de concentrar la muestra y se realiza el análisis por cromatografía para conocer las concentraciones finales de clorobenceno. La extracción líquida-líquida con soluciones de concentraciones conocidas, indica que el método es adecuado para la extracción del clorobenceno en agua.

Clorobenceno sin reaccionar en el carbón activado.- De la misma manera que se realizó para el análisis inicial sobre el carbón activado, ahora se toma una muestra del carbón activado oxidado y se procede a la extracción sólido-líquido para posteriormente analizarse en el espectrómetro UV/Vis y conocer la concentración final de clorobenceno. De esta misma muestra se generan barridos para la identificación de subproductos en CG-MS.

Ozono sin reaccionar en fase gaseosa.- El ozono sin reaccionar se detectó durante el proceso con la ayuda de un analizador de ozono *BMT MESSTECHNIK*, Berlín, modelo *BMT 963* conectado al reactor. De esta manera se tomaron las lecturas de concentración de ozono sin reaccionar a diferentes tiempos del proceso.

Resultados y discusión

Determinación de la capacidad de adsorción inicial (CD)

Se prepararon cuatro muestras patrón iniciales de carbón impregnado con clorobenceno, de las cuales se tomaron las muestras de 50 g para cada corrida experimental. La impregnación del clorobenceno sobre el carbón activado se hizo con el fin de obtener diferentes concentraciones iniciales. Las muestras iniciales se obtuvieron a diferentes tiempos de volatilización dentro de la campana de extracción a temperatura ambiente. Estos tiempos fueron de 14, 24, 24 Y 72 h y las concentraciones iniciales fueron 0.8578, 0.7097, 0.7173 Y 0.3491 g de clorobenceno por g de carbón activado, respectivamente.

Determinación de la capacidad de adsorción remanente o final (CD_R)

Se pudo observar que la mejor degradación que se obtuvo fue de 82% para valores de pH alcalinos (10-11), con un flujo de ozono de 0.5 L/min, velocidad de fluidización 66% mayor que la velocidad mínima de fluidización y tiempo de prueba de 15 min.

Clorobenceno inicial en el medio acuoso CB_A

Se obtuvo un comportamiento proporcional de acuerdo con la concentración inicial en el carbón activado. Se puede apreciar que las concentraciones iniciales están todas por debajo de la solubilidad del clorobenceno del agua a la temperatura de la experimentación 20 °C (490 ppm).

Clorobenceno final en el medio acuoso CB_F

Se pudo observar que la mejor degradación es de 89 % manteniendo valores de pH alcalinos (10-11), con un flujo de ozono de 0.5 L/min, velocidad de fluidización 66 % mayor que la velocidad mínima de fluidización y tiempo de prueba de 15 min.

Ozono sin reaccionar en fase gas

El ozono sin reaccionar tiene un comportamiento ascendente con respecto al tiempo de prueba, que nos sugiere una conversión alta del ozono en radicales durante el proceso. Por ejemplo, en la oxidación 16a con 15 min de oxidación se tiene 0.7 g m⁻³ y la concentración inicial detectada es de 29 g m⁻³ lo que resulta en una conversión de ozono del 97 % aproximadamente. Este comportamiento puede ser debido a que en el proceso hay más de un agente que reacciona con el ozono como lo es la radiación ultravioleta, el agua a un pH elevado y carbón activado.

Análisis de subproductos

En las extracciones de la fase homogénea, se observaron productos con tiempos de retención de 2.88, 3.10, 6.43 y 7.51 min mediante el cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas. Además, se observó la formación de subproductos con tiempos de retención de 12.78, 11.49, 7.8, 4.95 y 4.15 min usando el cromatógrafo de líquidos.

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que usando un *Foto-reactor de lecho fluidizado sólido-líquido-gas*, para la oxidación de clorobenceno adsorbido en carbón activado, en combinación con la aplicación de *ozono/ultravioleta*, mejora los tiempos de degradación de clorobenceno a 15 min con degradaciones de 82 %, en comparación con un foto-reactor semilote con tiempos de 180 min para degradaciones de 85 %. No obstante, la identificación de algunos subproductos de reacción indica que no se ha logrado la mineralización completa en 15 min.

Las mejores condiciones de operación para degradación del clorobenceno en fase heterogénea fue manteniendo valores de pH alcalinos (10-11), con flujo de ozono de 0.5 L min⁻¹, velocidad de fluidización 66% mayor que la velocidad mínima de fluidización y tiempo de prueba de 15 minutos. Con estas condiciones se obtuvo una degradación de Clorobenceno de 82%. Dentro de la investigación, el experimento en donde se obtuvieron degradaciones máximas de clorobenceno de 89% en fase homogénea, fue manteniendo valores de pH alcalinos (10-11), con flujo de ozono de 0.5 L min⁻¹, velocidad de fluidización 66% mayor que la velocidad mínima de fluidización y tiempo de prueba de 15 min.

Asimismo, se comprobó que el incremento del pH en el intervalo de estudio (alcalinidad en fase

acuosa) no influye en el proceso de oxidación en fase heterogénea y que el aumento de la velocidad de fluidización mejora la degradación de clorobenceno manteniendo la concentración de ozono mínima aunque se requiere aumentar el tiempo de prueba, por lo que para lograr degradaciones de clorobenceno en menores tiempos de prueba es necesario aumentar el flujo de ozono manteniendo velocidades de fluidización mínima.

Finalmente, se obtuvieron dos modelos estadísticos que representan significativamente el fenómeno de remoción de clorobenceno, con un error en la respuesta de $\pm 2.97\%$ y $\pm 1.14\%$ en la fase heterogénea y homogénea respectivamente, dentro del intervalo de experimentación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo y facilidades brindadas por el Instituto Politécnico Nacional (IPN), específicamente a la SEPI-ESIQIE a través de la beca institucional y la beca PIFI. Además del apoyo brindado por el CONACYT.

Bibliografía

- Keller, RA y Dyer, J.A (1998). Abating halogenated VOCs. *Chem. Eng.*, 100-105.
- Mourand, J. T. Crittenden, J. C., hand, D. W., Perram, D. L., y Notthakun, S. (1995). *Water Environ. Res.*, 67(3), 355-363.
- Lin, S.H., y Wang, C.H. (2003). *Ind. Eng. Res.*, 42, 1648-1653.
- Jans, U., y Hoigné, J. (1998). *Ozone: Sci. & Eng.* 20(1),67-90.
- Beltran, F. J., Rivas, J., Alvarez, P. y Montero-de-Espinosa, R. (2002). *Ozone: Sci. & Eng.* 24, 227-237.
- Dilmeghani, M., y Zahir, K. O., (2001). *J. Environ. Qual.* 30, 2062-2070.

DESARROLLO DE UN NUEVO SISTEMA DE EXTRACCIÓN DE PUF PARA LA DETERMINACIÓN DE HAPs PRESENTES EN AEROSOLES ATMOSFÉRICOS

Cereceda-Balic¹, F., Schiappacasse¹, N., Vidal¹, V. y Oyola², P.

¹Laboratorio de Química Ambiental, Departamento de Química, Universidad Técnica Federico Santa María, Casilla 110-V, Valparaíso, Chile. Fax: 56-32-654872 ² Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. francisco.cereceda@usm.cl.

Development of a new PUF extraction system for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on atmospheric aerosols

Abstract

This paper reports the comparison between a new extraction/cleaning procedure, which uses an automatic extraction system (AutoExtract PUF®), and soxhlet extraction methods (EPA-TO13A) for the determination of 16 EPA PAHs associated to gaseous phase. To prepare the PUF for sampling, both cleaning method are compared. To ensure the quality of results, each step of the analytic procedure was separately optimized and validated. Statistical analysis of data shows that the results obtained about the recovery of 16 EPA-PAHs in both methods are similar. The great difference between both methods is the better performance of the AutoExtract PUF® system: low time extraction and volume of solvents; the automatism of the procedure and the programming capacity; low maintenance and operating cost, and low energy consume. Moreover, the PUF cleaning for sampling preparation using the AutoExtract PUF system produce PUF blanks with clean chromatogram showing a negligible contamination and good bases line. To characterize the 16 EPA PAHs profile in the urban atmosphere of Santiago de Chile, as well as to evaluate the health risk to which its population is exposed, the AutoExtract PUF® was used to PUF extraction for the determination of PAHs in gas phase, during a long-time monitoring campaign in 2002.

Key word: HAPs, PUFs extraction system, atmospheric aerosols

Introducción

El análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en la atmósfera es de gran interés debido a sus efectos de adversos para la salud. Es aceptado la carcinogenicidad y mutagenicidad de estos compuestos, siendo benzo(a)pyrene (BAP) uno de los HAPs más ampliamente estudiado y con mayor potencia toxica (Pufulete et al., 2004). Los HAPs se generan por la combustión incompleta de material orgánico. Los HAPs se producen por fuentes de origen natural, como incendios forestales y erupciones volcánicas, así como también por emisiones de fuentes antropogénicas las que incluyen la combustión de combustibles fósiles (Diesel y gasolina), en las fuentes móviles y estacionarias, y quema de biomasa (quema de leña). Los HAPs puede incorporarse y distribuirse en la atmósfera como gases y asociados al material particulado (PM).

Para estimar la exposición humana de HAPs en una atmósfera urbana, es necesario caracterizar el perfil de HAPs tanto en la fase sólida (p-HAP), como en la gaseosa (g-HAP) Para la recolección de la p-HAP se hace uso de un filtro de membrana de teflón (TF) y para la g-HAP, un filtro de espuma de poliuretano (PUF). Un nuevo sistema automático para la extracción de PUF (*AutoExtract PUF®*), así como el procedimiento de extracción fue desarrollado para la identificación y cuantificación de HAPs adsorbidos sobre PUF. Adicionalmente, un nuevo procedimiento para limpiar y certificar un PUF libre de contaminación producto de la fabricación de este material adsorbente, fue desarrollado. El *AutoExtract PUF®* se comparó con un sistema tradicional de extracción como el soxhlet, utilizando el método EPA recomendado para la determinación de HAPs en aerosoles atmosféricos (*EPA-TO13A*).

Los objetivos de este trabajo han sido:

- Determinar los porcentajes de recuperación de 16 EPA HAPs, utilizando un nuevo sistema de extracción de PUF denominado *AutoExtract PUF®*.
- Determinar la efectividad del nuevo sistema de extracción *AutoExtract PUF®* comparado con Soxhlet (método EPA-TO13A) para 16 EPA HAPs.

- Determinar de la efectividad del nuevo sistema de extracción *AutoExtract PUF*® en la limpieza de PUF para preparación del material de muestreo
- Utilizar del nuevo método de extracción para la determinación de 16 EPA HAPs durante una campaña de monitoreo de aerosoles atmosféricos urbanos en la ciudad de Santiago de Chile.

Materiales y métodos

El muestreo se llevó a cabo en Santiago de Chile, en la estación de monitoreo de Pudahuel, perteneciente a la Red de MACAM, de la Secretaría Regional Ministerial de Salud, Región Metropolitana (SEREMI-RM). Pudahuel se localiza al noroeste del Área Metropolitana y es una comunidad residencial. Las muestras de aire fueron tomadas durante 24 h con un nuevo sistema de del tipo *Low-Vol*, denominado *Partisol 2300 Speciation Sampler* (S. Samp., de la firma *Termo Electrón Co.*, EE. UU.), usando un flujo de 10 [L min⁻¹] (~14.4 m³). Los *cartridges* de duraluminio para el muestreo están provistos de un impactador de PM_{2.5}, TF de 0,45 [µm] de tamaño de poro (Sartorius, Alemania) y un PUF (30 mm de espesor x 55 mm de diámetro, *Gorotex*, EE.UU.), permitiendo la identificación y cuantificación de los HAPs presentes en fase gaseosa, así como asociado al PM.

La preparación del material de muestreo considera la limpieza del PUF debido a que este filtro adsorbente, utilizado por primera vez para monitoreo atmosférico, presenta en el blanco de extracción una gran cantidad de picos de contaminación, posiblemente debido al uso de acondicionadores en la fabricación de los polímeros (ftalatos) para la producción de la espuma de poliuretano. Esta gran contaminación no permite usar directamente el PUF para realizar especiación química de contaminantes atmosféricos. De esta forma, cada PUF se extrajo en el nuevo sistema de extracción automática (*AutoExtract PUF*®) durante 15 min utilizando 3 ciclos de 5 min cada intervalo, utilizando en total 320 mL de la siguiente secuencia de solventes: Agua *Milli Q*, Acetona, Tolueno y finalmente n-hexano. El PUF aún húmedo de la última extracción con solvente debe ser secado bajo una corriente de nitrógeno ultrapuro caliente en un sistema de secado especialmente diseñado para este fin. El PUF seco se envuelve en una lámina de aluminio previamente limpiada con solventes y se almacena en un recipiente hermético. La última fracción de n-hexano de cada extracto de la limpieza del PUF fue evaporado y redisoluto en 50 µL. Para certificar la limpieza del PUF, 1 µL del extracto anterior se inyecta en un GC-FID para análisis cromatográfico. Los resultados muestran que después de este procedimiento de limpieza se obtiene un cromatograma sin rastros de contaminación visible. En esta investigación se utilizó solamente solventes calidad “*Ultra Resi-Analyzed*” o para análisis de pesticidas, algunos solventes tuvieron que ser a pesar de esto redistilados y la pureza de cada solvente se probó mediante cromatografía antes de su uso.

Después del muestreo, se transportan los filtros al laboratorio para su procesamiento, lo que incluye las siguientes etapas: extracción del filtro (TF y PUF), filtración del extracto, reducción de volumen en rotatavapor, evaporación controlada bajo corriente de nitrógeno, purificación de las muestras (*Clean Up*), y determinación cromatográfica. Cada PUF se extrajo en el nuevo sistema de extracción automático para PUF denominado *AutoExtract PUF*®, según el siguiente procedimiento: 15 min de extracción con 3 ciclos de intervalos de 5 min, primero 3 veces con 80 mL de tolueno y finalmente una vez con 80 mL de n-hexano. Todos los extractos obtenidos de las fracciones de cada de PUF se combinan, se evaporan y se redisuelven en 30-50 µL de tolueno. Para identificar y cuantificar los HAPs presentes en el PUF, se inyecta 1 µL de extracto en el GC-FID/MS (*GC-Autosystem-XL*, *PSS*™ y *PreVent*™, *MS-Clarus 500*, *Perkin Elmer*, EE. UU.). Para la cuantificación de HAPs se utilizó el método del estándar interno, usando M-Pireno, Binafteno e Indeno(1,2,3-cd) Fluoranteno. no fue posible evaluar Naftaleno porque se pierde por evaporación en el inyector *PreVent*™ usado en el sistema cromatográfico. Se cuantificaron BBF y BKF en forma conjunta [BBF+BKF].

Para evaluar la eficiencia de recuperación obtenida en el nuevo sistema de extracción automática, así como en el procedimiento de la extracción/limpieza, se comparó con el método tradicional de extracción y limpieza usando Soxhlet (EPA-TO13A). Para esto, un PUF inoculado con HAPs se extrae con ambos sistemas. La solución estándar utilizada, cuenta con los 16 EPA HAPs (*NIST*, EE. UU.), clasificados por esta agencia como contaminantes prioritarios por sus características de toxicidad. Una solución de 10 ng µL⁻¹ de idéntica concentración para todos los HAPs fue agregada directamente a ambos PUF, los que fueron extraídos en los sistemas anteriormente mencionados. La solución estándar

contenía: naftaleno, acenaftaleno (ACY), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), benzo(a)antraceno (BAA), criseno (CHR), pireno (PYR), fluoranteno (FLT), benzo(a)pireno (BAP), dibenzo(a,h)antraceno (DBA), benzo(b)fluoranteno (BBF), benzo(k)fluoranteno (BKF), indeno(1,2,3-cd)pireno (INP), y benzo(g,h,i)perileno (BGP).

Resultados y discusión

Comparación entre AutoExtract PUF® y Soxhlet (EPA-TO13A para HAPs)

La Tabla 1 muestra la eficiencia de recuperación (%) respecto de la solución estándar de referencia (16 EPA HAPs) para cada HAP determinado en ambos métodos diferentes. Se aplicó como herramienta estadística la prueba t-student por parejas, para verificar si había diferencias significativas entre los resultados obtenidos por los diferentes métodos. El cálculo se realizó obteniendo las diferencias entre cada par de valores. Estas diferencias tienen un promedio $d = 5,34$ y una desviación estándar $S_d = 15,9$. Sustituyendo en la ecuación $t = d \cdot n^{1/2} / S_d$, con $n = 13$, nos entrega un valor de $t = -1,21$. El valor crítico es $t_{12} = 2,34$ ($p = 0,05$). Debido a que el valor calculado de $|t|$ es menor que el valor crítico de t , la conclusión que se obtiene de la prueba estadística es la siguiente: los porcentajes de la recuperación obtenidos con los dos métodos comparados no dan resultados significativamente diferentes.

La gran diferencia entre ambos métodos es el mejor desempeño del *AutoExtract PUF®* como sistema de extracción de PUFs (ver Tabla 2), lo que se resume en: tiempos de extracción corto (1h); pequeños volúmenes de solventes (320 mL); automatización del procedimiento, señales acústicas y ópticas que avisan el término de la extracción; una programación flexible de los ciclos de compresión, del tiempo de extracción, y la fuerza con que se presiona el *PUF*; bajo costo de mantenimiento y operación, el sistema no necesita supervisión durante el tiempo de extracción, porque es automático y tiene un tiempo de extracción corto. Este sistema es de bajo consumo de energía, se realiza a temperatura ambiente. Adicionalmente, se probaron ambos métodos para comparar la efectividad del procedimiento de limpieza de *PUFs*. Los resultados muestran que la gran cantidad de contaminación encontrada en los blancos de *PUFs* es completamente eliminada cuando el *PUF* se limpia utilizando el nuevo Sistema *AutoExtract PUF®*: el resultado muestra un blanco de *PUF* que produce cromatogramas limpios, que muestran una contaminación despreciable y una buena línea de bases. Por el contrario, con la extracción utilizando Soxhlet los cromatogramas se obtienen con gran cantidad de picos indeseables y una línea de bases que hace prácticamente imposible la determinación cualitativa y cuantitativa de HAPs y otros contaminantes atmosféricos.

Tabla 1. Resultados obtenidos con dos métodos diferentes de extracción para HAPs (%Recuperación)

HAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	BAA	CHR	BBF+BKF	BAP	DBA	BGP
Soxhlet	49.7	87.6	96.0	68.8	79.4	83.0	406.8	59.0	114.9	63.3	56.7	51.0
AutoExtract PUF®	50.8	56.8	76.1	95.2	77.6	90.7	82.9	52.7	95.5	53.2	55.9	45.9

HAPs en el aire ambiente

El equipo *AutoExtract PUF®* fue usado tanto para preparar el material de muestreo (limpieza de *PUF*), como para extraer los 16 EPA HAPs presentes en las muestras de la campaña realizada en Pudahuel, durante el período del 21 de junio al 2 de octubre de 2002. El nuevo sistema de extracción tuvo un excelente desempeño durante toda la campaña de monitoreo, pudiéndose limpiar y extraer todas las muestras recolectadas. Los resultados permitieron determinar el perfil de concentración en la comuna de Pudahuel, tanto para los HAPs en fase gaseosa como particulada. La comparación del nivel de concentración de HAPs obtenido para esta parte de la ciudad es mucho mayor que aquellas informadas para otras estaciones de monitoreo de calidad del aire de la ciudad de Santiago, y a aquellas encontradas en otras ciudades de Latino-América y el mundo, en los últimos años. En particular la concentración promedio de BAP fue 18 veces mayor que el valor de referencia para la norma europea de $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$ (promedio anual) para aire ambiente y 1800 veces mayor que el valor recomendado por la OMS. Por otra parte, la concentración de BAP fue para todos los días de muestreo, mayor que la norma europea.

Tabla 2: Comparación entre *AutoExtract PUF*® y extracción con Soxhlet.

	Extracción de HAPs	
	Soxhlet (Método EPA TO-13A)	<i>AutoExtract PUF</i>®
<i>Tiempo Total de Extracción</i>	16 a 18 h	1 h
<i>Cantidad de Solvente Requerida</i>	700 mL Solución de Dietil-éter al 10% en n-hexane	240 mL Tolueno + 80 mL n-hexano
	Limpieza de PUF	
<i>Tiempo Total de Limpieza</i>	20 h	1 h
<i>Cantidad de Solvente Requerida</i>	700 mL Solución de Dietil-éter al 10% en n-hexane	80 mL Agua Milli Q + 80 mL Acetona + 80 mL Tolueno + 80 mL n-hexano
	Desempeño	
<i>Necesita Supervisión</i>	Si	No
<i>Necesita Calentamiento</i>	Si	No
<i>Sistema Automático</i>	No	Si
<i>Sistema de Alarmas</i>	No	Si
<i>Sistema Programable</i>	No	Si
<i>Costos de análisis</i>	alto	bajo

Conclusiones

El análisis estadístico de los resultados de los porcentajes de recuperación para los 16 EPA-HAPs mediante el nuevo método *AutoExtract PUF*® es similar al obtenido por el método Soxhlet. La gran diferencia entre ambos métodos radica en el buen desempeño del *AutoExtract PUF*®, lo que se resume en: tiempos de extracción corto y pequeños volúmenes de solventes; automatización del procedimiento y capacidad de programación; bajo costo de mantenimiento y operación, así como bajo consumo de energía. Adicionalmente, el procedimiento de limpieza de PUFs utilizando el nuevo sistema de extracción produce blancos de PUFs que eliminan prácticamente la totalidad de la contaminación, produciendo cromatogramas limpios y con una buena línea de bases.

Los resultados muestran que las concentraciones de HAPs en Pudahuel fueron más altas que aquellas informadas para otras estaciones de monitoreo de calidad del aire de la ciudad de Santiago, y a aquellas encontradas en otras ciudades de Latino-América y el mundo. En particular, la concentración de BAP fue para todos los días de muestreo, mayor que la norma europea.

Agradecimientos

Agradecemos a la firma Rupprecht & Patashnick, parte del Grupo Termo Electrón Co., EE.UU., por el uso de los instrumentos de muestreo; a Red de MACAM, perteneciente al SEREMI de Salud –RM por el uso de las estaciones de muestreo. Este estudio fue financiado gracias a FONDEF-CONICYT (Proyecto D02-I-1128) y a la Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA), Región Metropolitana, Santiago de Chile.

Bibliografía

- Bi et al 2005, *Atmospheric Environment* 39: 477-487
 Cerededa-Balic et al, 2002, *Chemosphere* 49: 331-340.
 Cerededa-Balic et al, 2005, *Proceeding of "2005 AAAR Particulate Matter Supersites Program and Related Studies"*, Atlanta, USA, 333.
 Gramsch et al, 2004, *Journal of Air & Waste Management Association* 54: 799-808.
 Pankow 1994, *Atmospheric Environment* 28: 185-188.
 Offenbergl and Baker 2002, *Atmospheric Environment* 36: 1205-1220.
 Pufulete et al., 2004, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 40:54-66
 Sheu et al. 1997, *Air. Environmental Pollution* 96: 369-382.

LIMPIEZA DE GASES I: FILTRACIÓN MAGNÉTICA DE UN AEROSOL DE ÓXIDO DE HIERRO MEDIANTE PARRILLAS MAGNETIZABLES.

Estévez¹, A. M., Álvaro¹, A., Rodríguez¹, J. M.^a, Sánchez¹, J. R. y Augusto², P. A.

¹Dpto. Ingeniería Química y Textil. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Salamanca, Plaza de los Caídos 1-5, 37008 Salamanca. estevez@usal.es ² Dpto. de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto

Gas cleaning I: magnetic filtration of an iron oxide aerosol by means of magnetizable grates

Abstract

Manufacture of iron and steel from iron mineral implies some processes that can cause atmospheric pollution by iron oxide particles which are dragged by the emitted gassy streams. Several gas cleaning devices are used to remove particles and they have been reviewed by Phillips [1]. Particle collection efficiency of many of these devices decreases in an important way when particles are smaller than 2 microns [2], so it is necessary to look for new devices to remove the smallest iron oxide particles from gaseous streams emitted by iron and steel factories. This is the aim of this work where, considering the magnetic nature of the iron oxide particles, one filter formed by magnetic iron grates has been designed, assembled, and tested in the filtration of a ferric oxide aerosol whose particles can be considered as C-type in Geldart's particle classification.

A theoretical model to predict the iron oxide particle trajectories and filtration efficiency has been carried out and tested considering experimental results. Before filtration experiments the generation of the iron oxide aerosol to feed the filter has been studied.

Key words: Magnetic filtration, magnetizable grates, iron oxide.

Introducción

La industria siderúrgica, en particular la fabricación del hierro y del acero a partir del hierro mineral, contiene procesos con notable impacto en la polución atmosférica, siendo las partículas formadas por óxidos de hierro uno de los contaminantes más importantes. La captura de estas partículas, en esta industria, suele realizarse por medio de filtros de mangas, lavadores Venturi y precipitadores electrostáticos, según recopila Phillips [1]. La eficacia colectora de las partículas de muchos de estos dispositivos disminuye de manera significativa cuando el tamaño de éstas es inferior a 2 micrómetros [2], por lo que es clara la dificultad de lograr una limpieza total de estos gases contaminados.

Teniendo en cuenta que muchas de las partículas emitidas en los gases de esta industria siderúrgica tienen carácter para/ferromagnético, parece conveniente intentar la limpieza de estos gases añadiendo, a los mecanismos convencionales de la filtración de gases, un mecanismo adicional de tipo magnético que actuando sobre estas partículas de óxido de hierro, las retenga y evite su emisión a la atmósfera, tal como se propone en este trabajo. Para ello, se ha diseñado, construido y probado un filtro formado por parrillas de hierro magnético para la filtración de un aerosol del óxido férrico cuyas partículas pueden ser consideradas como del tipo-C en la clasificación de partículas de Geldart y, por consiguiente, con un comportamiento problemático y poco conocido. Se ha desarrollado un modelo teórico para predecir las trayectorias de las partículas de óxido férrico, la eficacia de filtración y se ha comprobado considerando los resultados experimentales. Se ha estudiado la generación de un aerosol de óxido férrico para alimentar el filtro antes de realizar los experimentos de filtración.

Parte experimental

Se construyó una instalación experimental (Figura 1) incluyendo una bobina electromagnética para producir campos magnéticos hasta 1 Tesla. El filtro magnético estaba formado por una, dos o tres parrillas de hierro, una parrilla colocada sobre otra en el caso de varias parrillas. Cada parrilla estaba compuesta por 21 alambres de 0,8 mm de diámetro y una separación entre ellos de 1,0 mm. Un sistema de tomas isocinéticas y un analizador de tamaño de partícula (*Microtrac SRA 150 Particle Analyser*) es otra de las partes importantes de la instalación experimental.

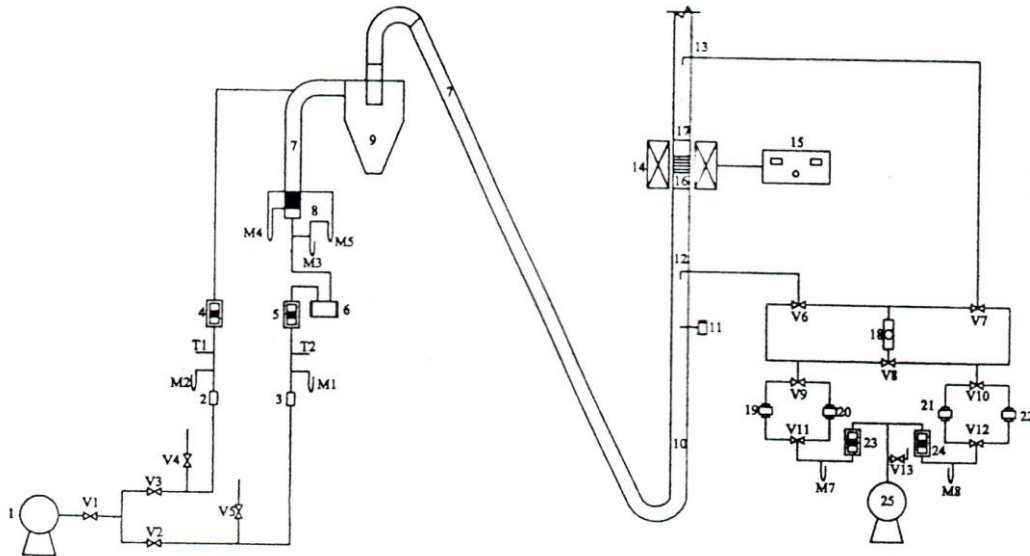
El aerosol de óxido férrico para alimentar el filtro se generó por fluidización y elutriación de partículas de óxido férrico en un lecho formado por una mezcla de polvo del óxido férrico (*Geldart-C*) y partículas esféricas de arena más grandes y no elutriables (*Geldart-B*). Las partículas de óxido férrico elutriadas se analizaron en línea con el analizador de partículas, determinando su distribución de tamaño de partícula, y después fueron recogidas en un filtro absoluto de fibra de vidrio.

La eficacia de filtración del filtro fue determinada a temperatura ambiente por dos sondas isocinéticas colocadas a la entrada y a la salida del filtro según la norma *ANSI/ASTME PTC 38*. Se conectaron al analizador de partículas y después a dos filtros absolutos para recoger las partículas de óxido férrico. La eficacia de filtración en función de tamaño de partícula (eficacia fraccionaria, E_n (%)) se calculó con la siguiente ecuación:

$$E_n(\%) = \frac{m_{ni} - m_{ne}}{m_{ni}} 100 \quad (1)$$

dónde m_{ni} y m_{ne} son las masas de las partículas de óxido férrico de n -tamaño a la entrada y salida del filtro magnético.

Figura 1. Instalación experimental. 1. Compresor. 2, 3. Desecadores de gel de sílice. 4, 5, 23, 24. Rotámetros. 6. Contador de gas. 7. Columna generadora del aerosol. 8. Lecho de partículas de arena y óxido férrico. 9. Ciclón. 10. Columna de filtración. 11. Sonda de velocidad. 12, 13. Sondas de muestreo. 14. Bobina. 15. Fuente de CC (35V, 200A). 16. Parrillas. 17. Portaparrillas. 18. Analizador de partículas. 19, 20, 21, 22. Filtros absolutos. 25. Bomba de vacío. V1, V2,..., V13. Válvulas. M1, M2,..., M8. Manómetros. T1, T2. Termómetros



Resultados experimentales y discusión

Los resultados experimentales en la generación del aerosol mostraron una aglomeración importante de las partículas del óxido férrico; además las partículas de óxido férrico más pequeñas no fueron las más elutriadas al fluidizar la mezcla de tamaños de partículas de óxido férrico. Las constantes de velocidad de elutriación eran mayores para las partículas comprendidas entre aproximadamente 15-20 micrómetros para las velocidades superficiales de aire utilizadas en este estudio, observándose que estas partículas de óxido férrico eran más fáciles de elutriar incluso que otras partículas más pequeñas. Es bien sabido que las partículas más pequeñas no pueden separarse fácilmente por la elutriación de una mezcla de partículas de varios tamaños ya que estas partículas pueden aglomerarse entre ellas o con partículas más grandes dependiendo de las fuerzas interparticulares. En el caso estudiado este hecho

puede comprenderse mejor teniendo en cuenta que las partículas de óxido férrico pertenecen al grupo C según la clasificación de Geldart. Finalmente, las constantes de velocidad de elutriación se introdujeron en las diferentes correlaciones de la literatura [3]. Los resultados experimentales no encajan bien con las correlaciones anteriores quizá porque se propusieron para partículas de los grupos A y B de la clasificación de Geldart. Nuestros resultados encajaron bastante bien en una nueva correlación expresada a continuación:

$$\frac{K_{e,i}^* d_{pi}^2 g}{\mu(u_o - u_{ti})^2} = 1.5 \times 10^{-9} Re_t^{0.6} + 2.5 \times 10^{-5} Re_t^{1.2} \quad (2)$$

Donde $K_{e,i}^*$ es la constante de velocidad de elutriación para partículas de tamaño i , d_{pi} es el diámetro de partícula, μ es la viscosidad del aire, u_o es la velocidad superficial del aire, u_{ti} es la velocidad terminal de las partículas de tamaño i y Re_t es el número de Reynolds para la velocidad terminal.

Esta nueva correlación es de forma similar a la correlación propuesta por Yagi y Aochi [3], pero sus coeficientes, que dependen de la naturaleza de las partículas, son inferiores en algunos órdenes de magnitud. Este resultado puede deberse al hecho de que, según Ma y Kato [4], las fuerzas de adhesión interparticulares juegan un papel importante en el mecanismo de elutriación de partículas del grupo C, grandes fuerzas de adhesión interparticulares disminuyen la elutriación.

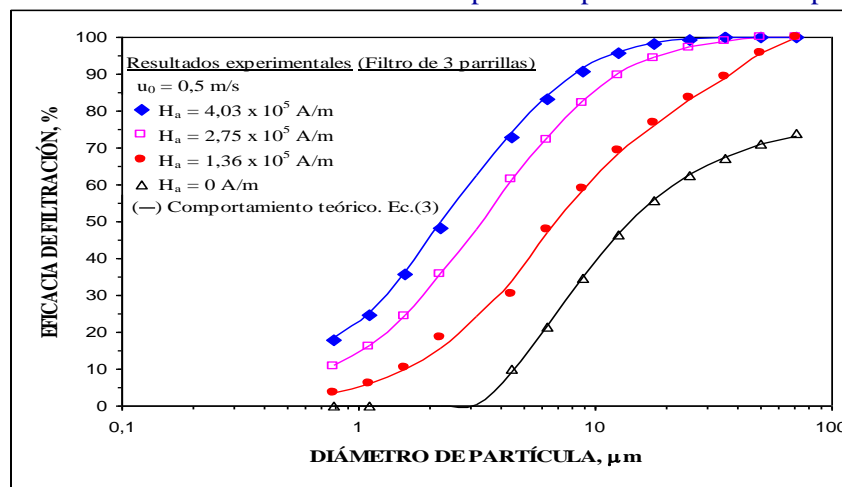
Los alambres de hierro de las parrillas que forman el filtro fueron magnetizados por un campo magnético producido por una corriente eléctrica continua que atraviesa una bobina colocada alrededor del filtro y las partículas de óxido férrico fueron atraídas hacia los alambres. Teniendo en cuenta las diferentes fuerzas que actúan sobre las partículas y realizando un balance de masa en el filtro, suponiendo un modelo de reactor de flujo pistón, fue posible obtener la siguiente expresión teórica para la eficacia de filtración de partículas de óxido férrico de tamaño n , E_n (%),

$$E_n (\%) = \left(1 - \exp \left[- \frac{2FLY_c \sin \theta_c}{\pi b} \right] \right) 100 \quad (3)$$

Donde F es (volumen de alambres / volumen del filtro), L es la profundidad del filtro, θ_c es el ángulo crítico de aproximación, e Y_c es y_c/b donde y_c es el radio crítico de colisión y b es el radio del alambre.

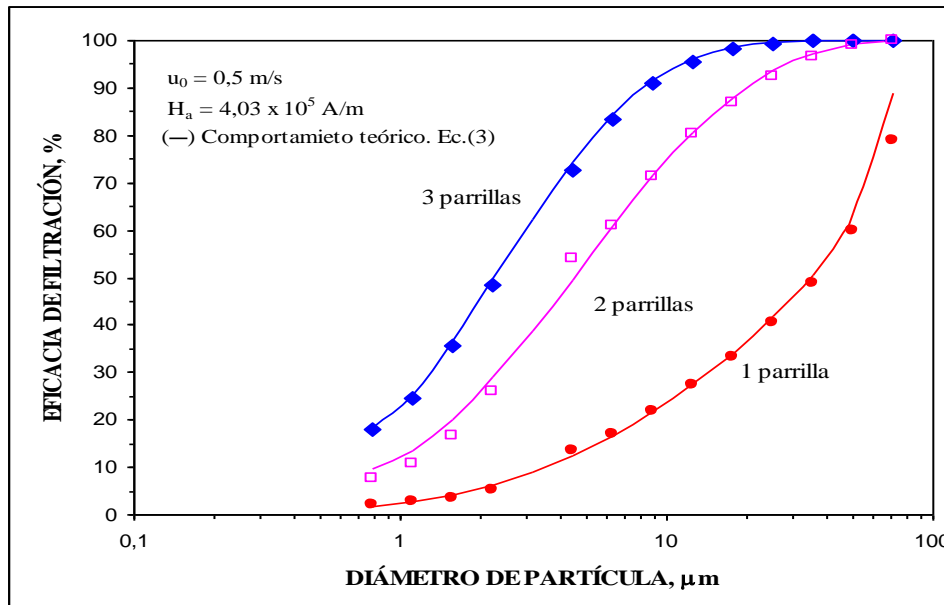
Nuestras medidas experimentales de la eficacia de filtración calculadas por Ec. (1) concuerdan bastante bien con la eficacia de filtración teórica (Ec. (3)) como puede verse en la Figura 2. Los resultados mostraron que la eficacia de filtración aumenta cuando aumenta el campo magnético, el tamaño de partícula y el número de parrillas. En todos los experimentos de filtración la caída de presión a través de los filtros era muy pequeña y no era un problema para el funcionamiento del filtro.

Figura 2. Eficacia de filtración frente al tamaño de partícula para diferentes campos magnéticos.



Finalmente, en la Figura 3 se muestra la variación de la eficacia filtrante respecto al número de parrillas, observándose un claro aumento de ésta al aumentar el número de parrillas que forman el filtro magnético.

Figura 3. Eficacia de filtración frente al tamaño de partícula para diferentes parrillas en el filtro.



Conclusiones

Los resultados del trabajo anterior pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

Se ha diseñado, montado y probado un filtro magnético formado por parrillas magnetizables, incluyendo un sistema isocinético de toma de muestra que permite calcular eficacias filtrantes.

La expresión de la eficacia filtrante, obtenida en el desarrollo del modelo teórico, coincide aceptablemente con los valores experimentales obtenidos en los experimentos de filtración realizados.

La eficacia filtrante aumenta con el tamaño de partícula, intensidad de campo magnético aplicado y número de parrillas superpuestas que forman el filtro magnético.

Abreviaturas utilizadas:

- b radio del alambre, [m]
- d_{pi} diámetro de partícula, [μm]
- E_n eficacia fraccionaria de filtración, [%]
- F relación volumétrica (volumen de alambres / volumen del filtro), [—]
- g aceleración de la gravedad, [m/s^2]
- H_a Intensidad de campo magnético, [A/m]
- $K_{e,i}^*$ constante de velocidad de elutriación para partículas de tamaño i, [$\text{kg/m}^2\text{s}$]
- L profundidad del filtro, [m]
- m_{ni}, m_{ne} masas de partículas de óxido férrico de n-tamaño a la entrada y salida del filtro, [kg]
- Re_t número de Reynolds para la velocidad terminal, [—]
- u_o velocidad superficial del aire, [m/s]
- u_{ti} velocidad terminal de las partículas de tamaño i, [m/s]
- y_c radio crítico de colisión, [m]
- Y_c radio crítico de colisión normalizado, [—]
- μ viscosidad del aire, [kg/ms]
- θ_c ángulo crítico de aproximación de la partícula al alambre, [grados]

Bibliografía

- [1] H. W. Phillips, *Chemical Engineering Progress*, 2000, September, 19.
- [2] M. P. Dibbs; P. Marier, *AIChE Symposium Series*, 1977, 71(147), 60.
- [3] J. M. Rodríguez; J. R. Sánchez; A. Álvaro; D. F. Florea; A. M. Estévez, *Powder Technology*, 2000, 111, 218.
- [4] X. Ma; K. Kato, *Powder Technology*, 1998, 95, 93.

EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN LA GASOLINA COMERCIALIZADA EN GALICIA (ESPAÑA) COMO CONSECUENCIA DE LA APLICACIÓN DEL REAL DECRETO 1700/2003

**Fernández Feal, M.C.; Fernández Feal, M.L.; Sanesteban Raposo, J.; Escudero Rivera, P.;
Bouza Fernández, S.; Pérez Prado, J.R.; Chao Villares, R.**

*Laboratorio de Combustibles – UDC. Centro de Investigaciones Tecnológicas. Campus de Esteiro. 15403 Ferrol
(Galicia, ESPAÑA). <combust@cdf.udc.es>.*

*Sulfur content evolution in the gasoline commercialized in Galicia (Spain) according to the “Real Decreto
1700/2003” Spanish Normative.*

Abstract

The objective of this work was to determine sulphur levels in gasoline commercialized in Galicia (NW Spain). The determination of the sulphur content has been carried out by means of elemental analysis, adapting the procedure described in norm ASTM 1552. The obtained results demonstrate clearly, that, in all the analysed samples, total sulphur content is within the established legislative limits at every moment.

When analyzing the evolution of S content in the gasoline that the different distributors have commercialized throughout the period of study, it has been stated the fast introduction of gasoline with low sulphur level.

From December of 2004, the levels of S in all the analyzed samples are below 50 mg kg⁻¹. It indicates that it begins, of gradual form, to be commercialized gasoline with sulphur content below 10 mg kg⁻¹, mainly in the case of the 98 octane's gasoline

Key words: sulphur, gasoline, legislation, pollution.

OBJETIVO.

El presente trabajo se realizó con el objetivo de determinar la cantidad de S contenida en las gasolinas actualmente comercializadas en Galicia (Noroeste de España) seis meses antes y seis después del 1 de Enero de 2005, fecha fijada como punto de partida en la disminución del contenido de S por el Real Decreto 1700/2003 [1], legislación española que traspone la Directiva Europea 2003/17/CE [2] en la que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados de petróleo.

INTRODUCCIÓN.

La evolución en la demanda de carburantes para los distintos tipos de motores de combustión interna se ha visto influenciada, a lo largo de los últimos 30 años, no sólo por consideraciones relativas a la evolución en el diseño y desarrollo de nuevos motores y tecnologías, sino también y sobre todo, a consecuencia del cambio climático, debido a la necesidad de una mayor protección del medio ambiente [3].

Históricamente, la calidad de la gasolina nunca ha sido estática y ha evolucionado respondiendo a muchas y diferentes presiones. En el momento presente la protección del medio ambiente y la economía de combustible son los más importantes agentes que impulsan el desarrollo de las nuevas especificaciones de combustibles. Es imposible reducir la contaminación del aire, generada por el sector transporte, sin eliminar el azufre de los combustibles. El azufre es por sí mismo un contaminante, pero más importante aún es que el azufre, presente en los combustibles, impide la adopción de las principales tecnologías para el control de la contaminación. Ninguna estrategia de reducción significativa de la contaminación del aire puede dar resultado sin reducir el azufre de los combustibles a niveles cercanos a cero [4].

La Unión Europea ha tomado medidas al respecto a través de la Directiva 2003/17/CE, en España esta Directiva se ha traspuesto en el Real Decreto 1700/2003, en el que se establece el contenido de azufre máximo en gasolinas y la bajada paulatina del mismo a lo largo del período 2003-2009.

Antes de Enero de 2005 la gasolina comercializada en España y por lo tanto en Galicia, podía contener hasta un máximo de 150 mg kg⁻¹ de azufre. A partir de Enero de 2005 ese máximo se ha reducido a 50 mg kg⁻¹ y en Enero de 2009 la reducción deberá llegar a 10 mg kg⁻¹ de azufre.

Esto ha obligado a investigadores y refinerías a desarrollar e implementar nuevas tecnologías y procesos con objeto de conseguir carburantes con un menor contenido en azufre [5] y también a poner a punto distintos procedimientos de análisis que permitan detectar y determinar con garantía los niveles cada vez menores de azufre presentes en los nuevos productos [6-9].

PARTE EXPERIMENTAL.

MUESTREO.

Se ha efectuado un muestreo aleatorio, proporcional y geográficamente representativo de gasolinas de distinto octanaje (IO.95, IO.98, IO.97), en estaciones de servicio de toda Galicia durante todo un año, los seis últimos meses del 2004 y los seis primeros del 2005. Se ha recogido un total de 382 muestras que se ajusta a la siguiente distribución:

SEGUNDO SEMESTRE 2004												PRIMER SEMESTRE 2005											
Coruña			Lugo			Orense			Pontevedra			Coruña		Lugo		Orense		Pontevedra					
187												195											
59			25			34			69			41		67		43		44					
Nº DE MUESTRAS SEGÚN ÍNDICE DE OCTANO																							
95	98	97	95	98	97	95	98	97	95	98	97	95	98	97	95	98	97	95	98	97			
22	15	22	11	4	10	13	8	13	26	20	23	15	14	12	30	14	23	16	13	14	15	13	16

	SEGUNDO SEMESTRE 2004	PRIMER SEMESTRE 2005
	Nº MUESTRAS	
TOTAL	187	195
IO 95	72	76
IO 98	47	54
IO 97	68	65

MÉTODO.

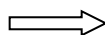
La determinación del contenido de azufre se ha llevado a cabo mediante análisis elemental, adaptando el procedimiento descrito en la norma *ASTM 1552* [10] a este tipo de producto, utilizando un analizador *LECO SC-144DR* y patrones de calibración específicos con distinto contenido en S (1,0 mg kg⁻¹, 10 mg kg⁻¹, 35 mg kg⁻¹, 100 mg kg⁻¹) y matriz gasolina.

El SC-144DR ofrece la posibilidad de crear métodos para realizar análisis de azufre, en los que pueden especificarse el tiempo máximo y mínimo de integración, los niveles de comparación y el valor de blanco de los análisis. Es necesario determinar la duración de los análisis ya que las muestras combustionan a diferentes velocidades.

Cuando el equipo finaliza el análisis de la muestra conocida, la curva de calibración compara el área medida del azufre con el área correcta de azufre creada, calculada al multiplicar el peso de la muestra por el porcentaje de azufre del patrón. La curva de calibración es utilizada después para calcular el área correcta de azufre de las muestras desconocidas.

Método empleado para la determinación de azufre:

TIEMPO DE INTEGRACIÓN	
MÍNIMO	MÁXIMO
30 s	90 s



Calibración de primer orden fijada en el origen.

La calibración del método debe realizarse de forma periódica, comprobando la reproducibilidad y recuperación del mismo.

RESULTADOS.

En el segundo semestre del 2004 se analizaron 187 muestras de gasolina de distinto número de octano *Research*: 72 de IO 95, 47 de IO 98 y 68 de IO 97, distribución acorde con el consumo real en Galicia.

Los resultados obtenidos en el análisis de azufre demuestran que la totalidad de las muestras analizadas cumplen lo exigido en el R.D. 1700/2003 y en la correspondiente Directiva Europea encontrándose en todas ellas un contenido de azufre inferior a 150 mg kg^{-1} (Figura 1). Porcentualmente, en el segundo semestre de 2004 el 1,6 % de las muestras analizadas presentaban un contenido en azufre inferior a 10 mg kg^{-1} , el 38,0 % menor de 50 mg kg^{-1} , y el 86,1 % menor de 100 mg kg^{-1} (Figura 1).

En el primer semestre del 2005 se analizaron 195 muestras de gasolina de distinto número de octano *Research*: 76 de IO 95, 54 de IO 98 y 65 de IO 97, distribución acorde con el consumo real en Galicia.

Los resultados obtenidos en el análisis de azufre demuestran que la totalidad de las muestras analizadas cumplen lo exigido en el Real Decreto 1700/2003 y en la correspondiente Directiva Europea, encontrándose en todas ellas un contenido de azufre inferior a 50 mg kg^{-1} .

Figura 1

Nº de muestras en el segundo semestre de 2004 según su contenido de azufre

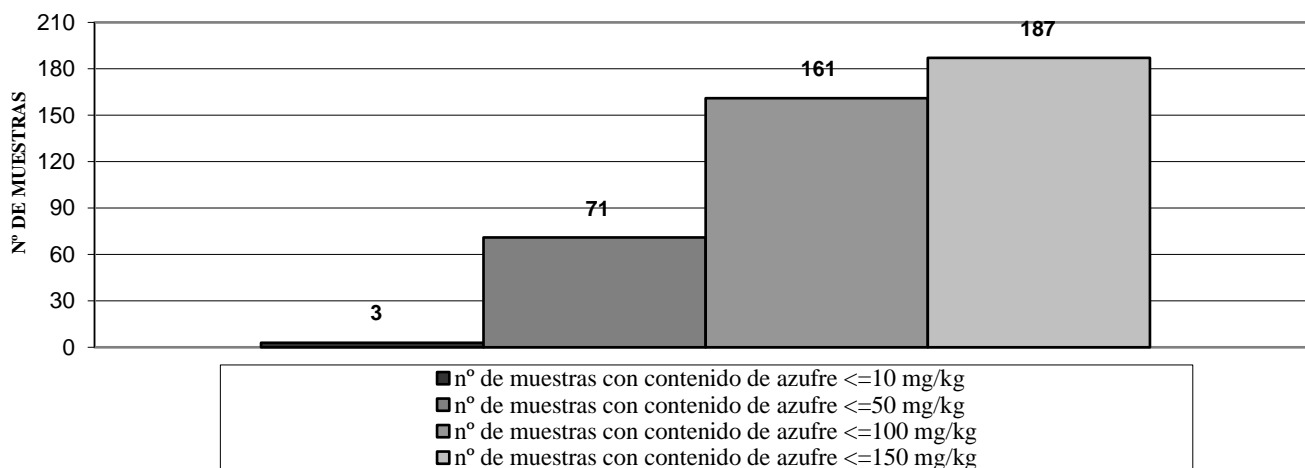
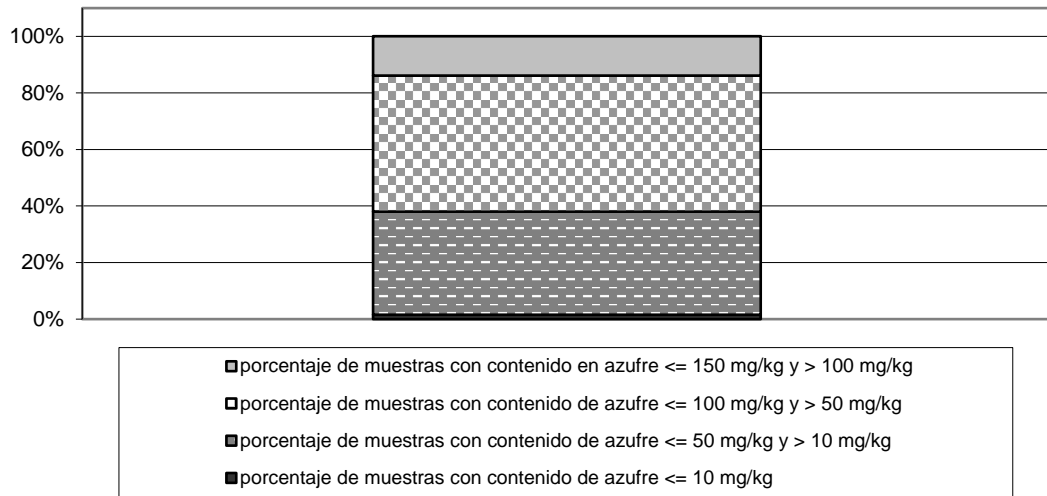


Figura 2

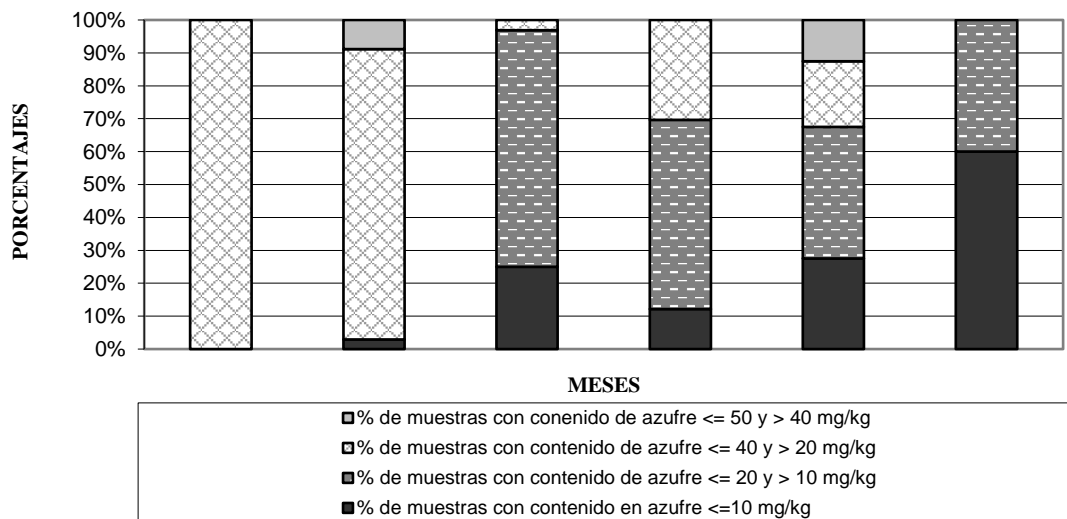
% muestras analizadas en el segundo semestre de 2004



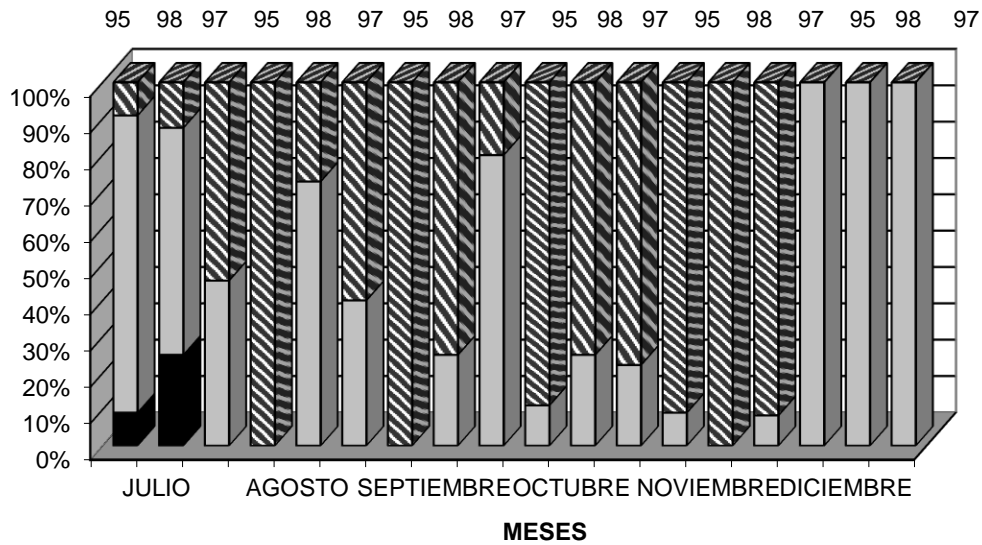
En el primer semestre de 2005 el 20,00 % de las muestras analizadas presentaban un contenido en azufre inferior a 10,0 mg kg⁻¹, el 54,9 % menor de 20 mg kg⁻¹, y el 95,9 % menor de 40 mg kg⁻¹ (Figura 3).

Figura 3

% de muestras analizadas en cada uno de los 6 primeros meses del 2005

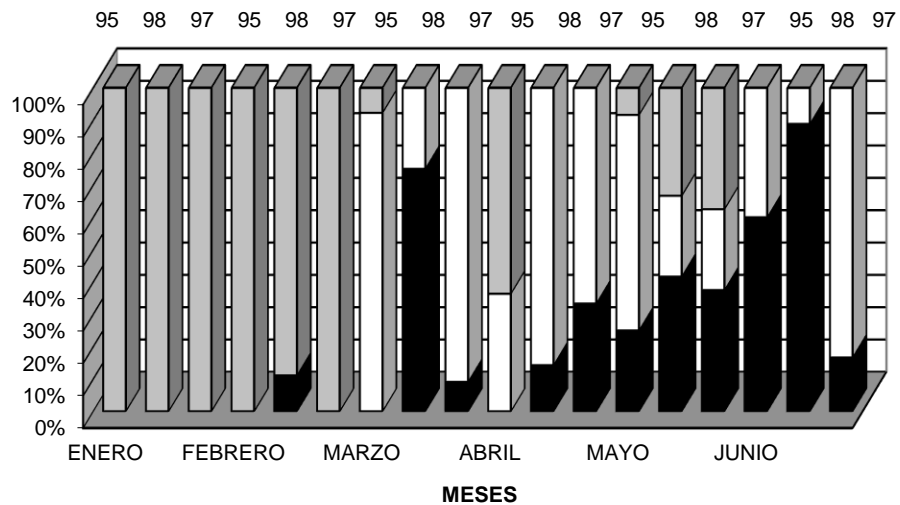


EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE SEGUNDO SEMESTRE 2004



■ VALORES < 10 mg/kg □ VALORES > 10 y ≤ 50 mg/kg ▨ VALORES > 50 y ≤ 100 mg/kg

EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE PRIMER SEMESTRE 2005



■ VALORES ≤ 10 mg/kg □ VALORES > 10 y ≤ 20 mg/kg ▨ VALORES > 20 y ≤ 40 mg/kg

CONCLUSIONES.

Del análisis de los resultados obtenidos se deduce que los responsables de la distribución de este producto se han adecuado rápidamente a la nueva legislación, encontrando incluso ya en el mercado gasolinas con un contenido en azufre inferior a 10 mg kg^{-1} , límite establecido como segundo paso en la reducción del contenido de azufre y cuya entrada en vigor fija el Real Decreto 1700/2003 para el 1 de Enero de 2009. La evolución del contenido de azufre a lo largo del tiempo en que se ha realizado el muestreo queda perfectamente reflejada en las tablas y figuras.

Los resultados obtenidos demuestran claramente, que todas las muestras analizadas presentan valores de azufre total que están dentro de los límites permitidos por la legislación en cada momento. La evolución

de estos contenidos en la gasolina que los distintos distribuidores comercializaron a lo largo del periodo de tiempo estudiado constata la rápida introducción de producto de menor contenido de azufre. En Diciembre de 2004 todas las muestras analizadas presentan niveles de azufre por debajo de 50 mg kg⁻¹ y aparece ya en el mercado gasolina con un contenido de azufre por debajo de 10 mg kg⁻¹, principalmente gasolina de 98 octanos.

La comercialización de esta nueva gasolina con un menor contenido de azufre que el actualmente permitido como máximo en la legislación vigente no hace más que cumplir lo que el R.D. 1700/2003 expone en el apartado b) de su artículo 1, donde además de especificarse el contenido máximo de azufre permitido en la gasolina comercializada a partir del 1 de enero de 2005, se indica también que a partir de esta fecha se debe comercializar gasolina con un contenido inferior a 10 mg kg⁻¹ atendiendo a una distribución geográfica equilibrada.

La disminución del contenido de azufre en la gasolina favorece el rendimiento de los catalizadores, reduce las emisiones contaminantes y el consumo de los motores de última generación; la nueva gasolina es más respetuosa con el medio ambiente por lo que podemos afirmar que la actual formulación de la gasolina que se comercializa en la Comunidad Autónoma de Galicia cumple la actual legislación y es compatible con los principios de Desarrollo Sostenible.

REFERENCIAS.

- [1] Real Decreto 1700/2003; B.O.E. Nº 307, 24 de diciembre de 2003.
- [2] Directiva 2003/17/CE. Diario Oficial de la Unión Europea de 3 de marzo de 2003.
- [3] Schifter I, Díaz L, Vera M, Guzmán E, López-Salinas E. Fuel 82 (2003) 1605-1612. Impact of sulfur in gasoline on motor vehicle emissions in the metropolitan area of México City.
- [4] www.cleantransportcouncil.org. Declaración del I.C.C.
- [5] Babich IV, Moulijn JA. Fuel 82 (2003) 607-631. Science and technology of novel process for deep desulfurization of oil refinery streams: a review.
- [6] ASTM D 5453. Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.
- [7] ASTM D2622. Standard Test Method. Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry.
- [8] Christopher J, Patel MB, Ahmed S, Basu B. Fuel 80 (2001) 1975-1979. Determination of sulfur in trace levels in petroleum products by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy.
- [9] Changlong Y, Daohong X. fuel 80 (2001) 607-610. A Study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part.1 A method for the determination of the distribution of sulphur compounds in light petroleum fractions and gasoline.
- [10] ASTM 1552. Standard Test Method for sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method).

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE PARTÍCULAS SÓLIDAS EN GASÓLEO (clase A)

Fernández Feal, M.L.; Fernández Feal, M.C.; Sanesteban Raposo, J.; Escudero Rivera, P.; Bouza Fernández, S.; Chao Villares, R.

Laboratorio de Combustibles-UDC. Centro de Investigaciones Tecnológicas. Campus de Esteiro. 15403 Ferrol (Galicia, ESPAÑA) < combust@cdf.udc.es >.

DETERMINATION OF SOLID PARTICLE CONTENT IN AUTOMOTION GAS OIL.

Abstract.

European Parliament Directive 2003/17/CE and Council Directive (3/03/03), who modifies Directive 98/70/CE, relative to gasoline and gas oil quality, consider certain basic aspects directed to obtain an improvement in air quality. All it, within the strategy, considered in the Auto-Oil program, to reduce of balanced way the emissions of polluting agents to the atmosphere that are generated by movable and stationary sources. These directives, also consider that the necessity to reduce the vehicle emissions and the availability of essential refining technologies, justifies the establishment of specifications with environmental aims for the commercialization of automotive gasoil. The RD 1700/03 transposes this directive to Spanish legislation and establishes the specifications that must fulfill gas oil destined to automotion (gas oil A). The objective of this work was to determine the total contamination of the gas oil A, commercialized in the powerboats from the Autonomous Community of Galicia, to verify the fulfillment of the specifications fixed to present R.D. 1700/2003. A random sampling of the fuel in the EESS has taken place during the six first of year 2005. Solid particle content determination has been carried out, strictly, according to the norm UNE IN ISO 12662. Results indicate that total contamination of samples corresponding to the five first months of sampling (January - May) is significantly higher than the sampled in June. This seems to indicate a clear relation with the commercialisation of gas oil different types which have been formulated with new additives to observe the established requirements in the legislation.

Keywords: Gasoil, solid particles, legislation, contamination.

Introducción.

Los avances en la ingeniería de motores necesitan que la formulación del combustible prevea y responda a sus exigencias. Las características del combustible destinado a ser usado como carburante en motores Diesel (gasóleo A) tienen gran influencia en el funcionamiento del motor y pueden mejorarse mediante la incorporación de aditivos.

Debido al gran ajuste que tienen la bomba de inyección y los inyectores en un motor Diesel, para que se realice una buena combustión del gasóleo, es necesario que el mismo esté completamente libre de impurezas. Una partícula de sólo tres micras de tamaño dificultaría el funcionamiento de la bomba de inyección e inyectores.

Algunas características de los combustibles Diesel se han asociado a las emisiones de DPM de los motores Diesel. Una inadecuada incorporación de aditivos puede originar sustancias insolubles que formen depósitos y empeoren la filtrabilidad del gasóleo. Los componentes críticos son los antiespumantes, los desemulsionantes, el MDFI (*Middle Distillate Flor Improvers*) y el WASA (*Wax Anti-Settling Additive*).

La presencia de partículas sólidas dispersas en el seno del combustible destinado a motores de ciclo Diesel tiene gran influencia en el comportamiento que dicho combustible va a tener sobre el buen funcionamiento del motor (Lapuerta et al., 2000); tanto en la alteración que sobre el flujo del combustible suministrado al motor va ejercer dicho contenido (UNE-EN ISO 12662), como en la posible aportación al material particulado (PM_{2,5} y PM₁₀) en los gases de exhaustación que dichos motores pueden emitir al medio ambiente (Vouitsis et al. 2003; MacLean y Lave, 2003).

Los gases de exhaustación de los motores Diesel contienen varios componentes que son nocivos para la salud humana y el medio ambiente. Entre ellos se encuentra lo que se denomina *material particulado del Diesel (DPM)*, que es un complejo agregado de materiales sólidos y líquidos, cuyo origen son partículas carbonosas, generadas en el cilindro del motor durante la combustión.

El objetivo de este trabajo es la determinación del contenido de partículas sólidas presentes en el gasóleo de automoción comercializado en la Comunidad Autónoma de Galicia, lo cual servirá para garantizar la buena combustión de este y para controlar el DPM contenido en los gases de combustión emitidos.

Material y métodos.

El área de estudio (figura 1) del presente trabajo comprende las cuatro provincias de la Comunidad Autónoma de Galicia: A Coruña, Lugo, Ourense y Pontevedra (Figura 1).

Durante el periodo comprendido entre enero y junio del 2005 se muestrearon, mensualmente, 76 EESS de las cuatro provincias, recogiéndose un total de 87 muestras representativas (ISO 3170) de gasóleo de automoción. (Tabla 1), en puntos de distribución (EES) de dicho combustible.

Los puntos de distribución (76 estaciones de servicio) se eligieron aleatoriamente entre los existentes en la Comunidad Autónoma de Galicia, de modo que se abarcase la totalidad del territorio (Tabla 2).

Para cumplimentar lo establecido en el artículo 6 del R.D.1700/2003, se tomaron muestras representativas (ISO 3170) en condiciones y modo similares al suministro de combustible a los usuarios. (Tabla 2).

Figura 1. Localización geográfica del área de estudio.

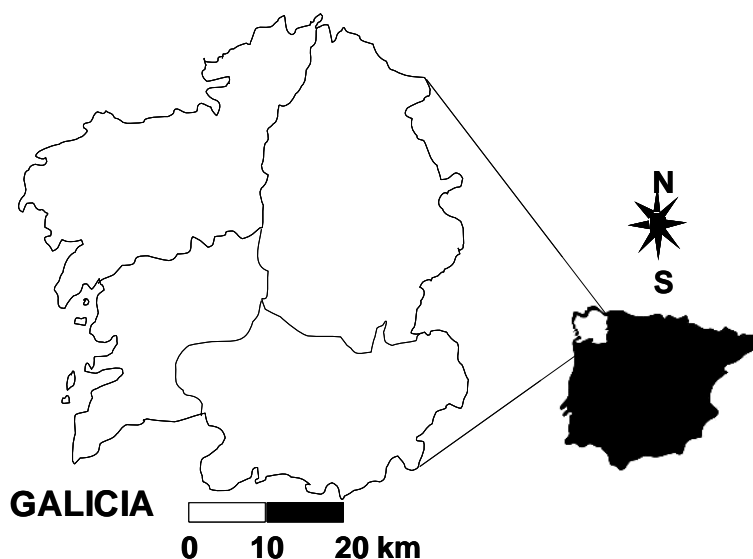


Tabla 1. Relación mensual de muestras recogidas.

Mes	Muestras tomadas		
	Clase A	Especial	Total
Enero	11	0	11
Febrero	13	0	13
Marzo	15	2	17
Abril	10	5	15
Mayo	9	8	17
Junio	0	14	14
Total	58	29	87

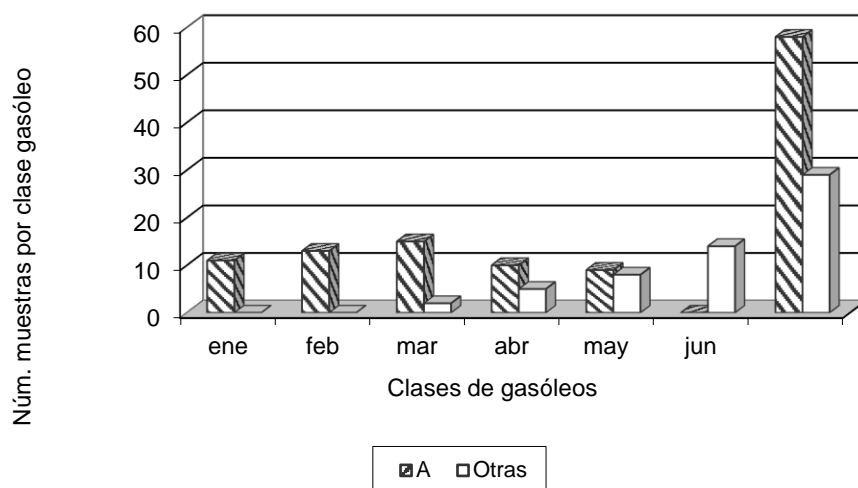
Tabla 2. Relación de puntos de muestreo y muestras tomadas en cada provincia.

Mes	Estaciones de servicio muestreadas				
	ES	A Coruña	Lugo	Ourense	Pontevedra
Enero	11	11	0	0	0
Febrero	13	1	0	0	12
Marzo	15	1	14	0	0
Abril	13	0	11	0	2
Mayo	14	0	0	14	0
Junio	10	3	3	1	3
Total	76	16	28	15	17
Número de muestras tomadas					
Provincia	A Coruña	Lugo	Ourense	Pontevedra	Total
Total	19	32	18	18	87

De las 76 muestras de gasóleo de automoción recogidas, 58 pertenecen al denominado gasóleo A, mientras que los 29 restantes corresponden a los distintos tipos de gasóleos comercializados por los diferentes fabricantes como respuesta a los retos de disminución del contenido de azufre y la disminución de la contaminación generada por el vehículo, para cumplir con lo dispuesto en el R.D. 1700/ 03. (Figura 2).

La determinación del contenido de partículas sólidas se ha llevado a cabo, estrictamente, según lo establecido en la norma UNE EN ISO 12662, tal y como se establece en el RD 1700/03, efectuándose tres réplicas de cada una de las muestras de ensayo.

Figura 2. Clases de muestras de gasóleo de automoción recogidas.



Resultados.

El Real Decreto 1700/2003 determina que el gasóleo A, combustible diesel destinado a la automoción, puede contener como máximo 24 mg kg^{-1} de partículas sólidas, de tamaño $\geq 8 \mu\text{m}$, y establece, en el artículo 6, la obligatoriedad por parte de la Comunidad Autónoma de adoptar las medidas necesarias para controlar las especificaciones técnicas indicadoras de la calidad del gasóleo.

El análisis de los resultados obtenidos pone de manifiesto que el 30 % de las muestras analizadas presenta un contenido de partículas sólidas igual o inferior al máximo mencionado en el párrafo anterior y un porcentaje significativo de muestras (5,5 %) presenta valores elevados de este parámetro, superiores a 100 mg kg^{-1} .

El 22% de las muestras presentan un valor de contaminación total entre $40\text{-}30 \text{ mg kg}^{-1}$ del 22 %, un 31 % entre $70\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$ y un 10 % entre $90\text{-}70$.

Tabla 3. Relación entre Contaminación total y % de muestras.

MUESTRAS	C.T. (mg kg^{-1})								
	≥ 100	90-70	70-40	40-30	40-30	20-10	10-5	5-0	≤ 24
Número	5	10	31	22	9	9	7	3	26
%	5,5	11,4	35,5	25,2	10,3	10,3	8,0	3,4	29,9

La mayor parte de las muestras analizadas que presentan valores elevados de contenido en partículas sólidas corresponde a muestras recogidas en los cinco primeros meses del periodo de muestreo, tal y como se aprecia en el gráfico de la figura 3.

El número y porcentaje de muestras analizadas en cada una de las provincias de la Comunidad Autónoma de Galicia, en las muestras que corresponden al periodo de estudio de este trabajo, cuyo contenido de partículas, de tamaño $\geq 8 \mu\text{m}$, es $\leq 24 \text{ mg kg}^{-1}$ se relaciona en el gráfico de la figura 4.

El control del contenido en partículas sólidas en los gasóleos de automoción es fundamental. Los actuales vehículos diesel disponen de modernos sistemas de inyección, que hacen que el gasóleo llegue con mayor presión y precisión a los cilindros, favoreciendo que la combustión se realice más rápidamente y con un consumo inferior. Un elevado contenido en partículas ensucia los inyectores, aumenta el consumo e incrementa las emisiones de compuestos contaminantes ($\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10}) a la atmósfera.

Figura 3. Porcentaje de muestras- Intervalo de C.T (mg kg^{-1}).

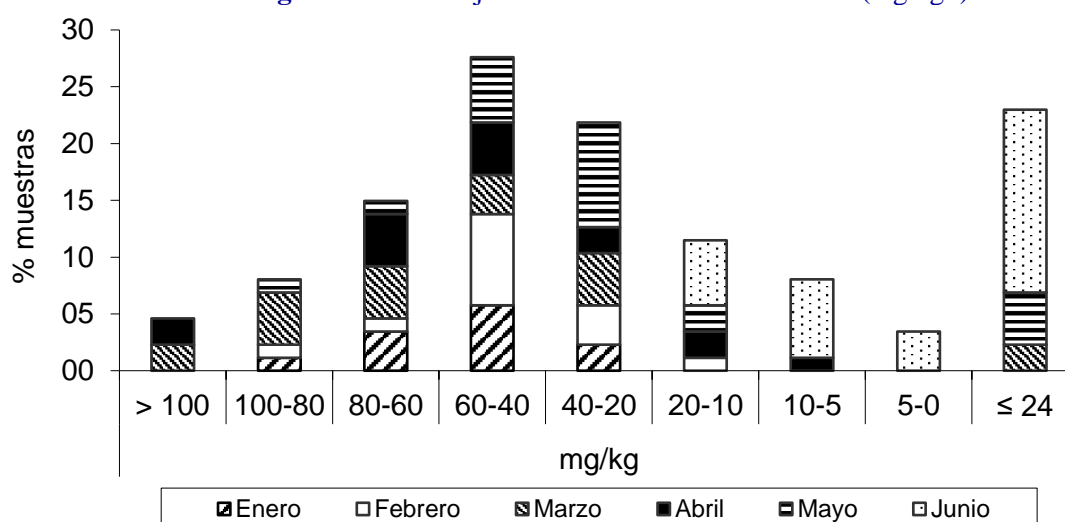
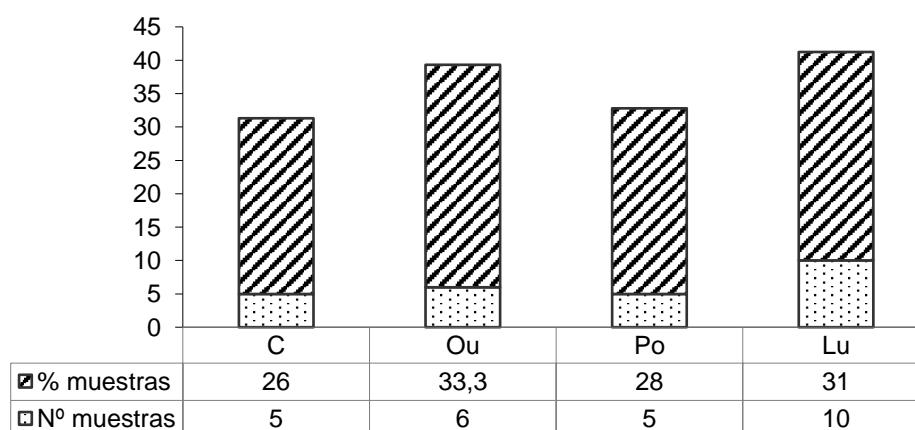


Figura 4. Número y porcentaje de muestras recogidas y analizadas.



Conclusiones.

Los resultados obtenidos indican que la contaminación total de las muestras analizadas correspondientes a los cinco primeros meses de muestreo (enero - mayo) es significativamente mayor que las de las tomadas en el mes de junio.

Esto parece tener una clara relación con la introducción en el mercado de diferentes tipos de gasóleo de automoción formulados con nuevos aditivos para cumplir con los requisitos establecidos en el R.D. 1700/ 03.

La incorporación de estos aditivos contribuirá a mejorar las condiciones de combustión de los motores y, por lo tanto, a una significativa disminución del DPM emitido en los gases de combustión de los gasóleos de automoción.

Bibliografía.

- BS EN 12662: 1998., BS 200-440: 1999.** *Methods of test for petroleum and its products. BS 2000-440: Liquid petroleum products- Determination of contamination in middle distillates.*
- EN ISO 12262, Julio 1999.** *Productos petrolíferos líquidos. Determinación de la contaminación en destilados medios.*
- I.P. 440- 1999.,** *Liquid petroleum products- Determination of contamination in middle distillates.*
- Lapuerta, M., Armas, O., Bellesteros, R., Carmona, M. 2000.** *Fuel formulation effects on passenger car Diesel engine particulate emissions and composition.,* SAE paper 2000-01-1850.
- MacLean, H. L., Lave, L. B., 2003.** *Evaluating automobile fuel/ propulsion system technologies.,* Progress in Energy and Combustion Science., **29:** 1- 69.
- UNE- EN ISO 3170. Julio 1999.** *Productos petrolíferos líquidos. Toma de muestra manual.*
- UNE-EN 590.** *Combustible de automoción. Gasóleo. Requisitos y métodos de ensayo.*
- Vouitsis, E., Ntziachristos, L y Samaras, Z., 2003.** *Particulate matter mass measurements for low emitting diesel powered vehicles: what's next? Progress in Energy & Combustion Sci., 29:* 635-672.

UTILIZACIÓN DE ZEOLITAS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS

Fernández Turiel¹, J.L., Marín², V. Gimeno², D. y García-Vallès, M.

¹Inst. de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC, Barcelona, España. jfernandez@ija.csic.es ²Dept. Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica, Fac. Geologia, Univ. Barcelona, España. ³Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Univ. Barcelona, España.

Use of zeolites for arsenic removal on water

Abstract

Samples of natural zeolites consisting of mixtures of different minerals (clinoptilolite, mordenite, chabazite and phillipsite) and a synthetic zeolite (A4) have been evaluated by means of batch methods to remove arsenic from drinking waters with different mineralization degree. Arsenic was previously added to the studied samples in comparable contents to the expected ones in natural waters. The range of natural waters studied has been chosen as representative of several large hydrogeochemical areas in Southwestern Europe, but similar hydrogeochemical fingerprints are widespread in all continents; the experiments are focussed on water treatment for human consume. The chabazite-phillipsite sample shows the highest rate of arsenic removal for all degrees of water mineralization with rates that vary from 40.0 to 78.0%. Using clinoptilolite-bearing materials, the maximum efficiency rate obtained is 59.9%. The natural zeolites are suitable for arsenic removal in a wide hydrochemical range. On the other hand, synthetic zeolite (A4) leachates As on solution.

Key words: Arsenic, Water, Removal; Zeolite, Treatment

Introducción

La elevada concentración de elementos trazas potencialmente tóxicos (ETPT), tal y como el arsénico, en agua destinada a consumo humano es un serio problema para la salud en muchos lugares alrededor del mundo. Estas situaciones se dan tanto en relación con procesos naturales como antropogénicos. La potabilización de aguas con altos contenidos de elementos trazas como el arsénico incluye procesos de coprecipitación, adsorción, filtración con membranas, intercambiadores iónicos y electrocoagulación. Una de las técnicas más baratas en cuanto a costes de operación es la adsorción. Su sencillez de manejo, mantenimiento y escalabilidad la hacen muy viable en un amplio abanico de aplicaciones (Bissen y Frimmel, 2003a). En el contexto de los materiales adsorbentes de bajo coste, la investigación está centrada sobre zeolitas, lignina, arcillas y biomasa (Bailey et al., 1999; Babel y Kurniawan, 2003; Sullivan et al., 2003; Wingenfelder et al., 2005). Estos materiales representan una interesante alternativa como productos substitutivos de adsorbentes de mayor costo como el carbón activado (Cordero et al., 2002; Puziy et al., 2004).

Las zeolitas son utilizadas en numerosas aplicaciones ambientales e industriales debido a sus propiedades sorbentes (Coronas y Santamaria, 2004; Cundy y Cox, 2005; Papaioannou et al., 2005). En concreto, se utilizan ampliamente en el tratamiento de agua para la remoción de ETPT como, por ejemplo, Pb, Cd, Co y Ni (Blanchard et al., 1984; Carland y Aplan, 1995; Colella, 1995; Zamzow y Schultze, 1995; Brigatti et al., 1999). Las zeolitas son aluminosilicatos de metales alcalinos y alcalinotérreos hidratados de la clase de los tectosilicatos. En la naturaleza son abundantes y se forman generalmente a partir de la alteración de rocas volcánicas. También se pueden producir artificialmente. Sus propiedades sorbentes se derivan de su estructura tridimensional de tetraedros de SiO₄ y AlO₄. Los iones de Si y Al son lo suficientemente pequeños como para poder situarse en el centro de los tetraedros de cuatro átomos de oxígeno. La substitución de Al³⁺ por Si⁴⁺ da un lugar a una carga negativa en la red que es normalmente balanceada por un catión de Na, K o Ca. Estos cationes se pueden intercambiar con ETPT y su naturaleza relativamente inocua hace que este proceso sea particularmente aplicable a la remoción de ETPT en aguas (Ćurković et al., 1997; Vaca et al., 2001; Pitcher et al., 2004; Inglezakis, 2005).

El arsénico es una de las problemáticas de ETPT más comunes en aguas destinadas a consumo humano (BEST, 2001; Mandal y Suzuki, 2002; Fernández-Turiel et al., 2005). La presencia de arsénico en agua puede ser debida a causas antropogénicas (fundiciones de metales, pesticidas, desecantes y preservativos de la madera), aunque el caso más común es que esté relacionada con procesos naturales

como la alteración de rocas y minerales o el desarrollo de procesos volcanogénicos (Mandal and Suzuki, 2002; Bissen y Frimmel, 2003b). El origen natural está detrás de las anomalías de arsénico de, por ejemplo, extensas áreas de Bangladesh, Argentina y Chile en donde millones de personas están expuestos a su potencial toxicidad (Mandal y Suzuki, 2002; Bhattacharyya et al., 2003; Bissen y Frimmel, 2003b; Fernández-Turiel et al., 2005; Ravenscroft et al., 2005). La máxima concentración de arsénico recomendada en agua potable es $10 \mu\text{g l}^{-1}$ por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Directiva Europea 98/83/EC y la Agencia Ambiental de Estados Unidos (WHO, 2004; EU, 1998; USEPA, 2006).

El propósito de este trabajo es el de evaluar la capacidad de diferentes tipos de zeolitas para la remoción de arsénico del agua tomando como referencia un amplio abanico composicional hidroquímico.

Materiales y métodos

Se han seleccionado en base a su diferente composición mineralógica cuatro zeolitas naturales y una artificial. Las zeolitas naturales proceden de depósitos de Italia (muestra Z1), Cuba (muestras Z2 y Z3) y Grecia (muestra Z5). La zeolita Z4 es un material sintético muy utilizado como sustituto del tripolifosfato sódico en detergentes en polvo para ablandar el agua y mejorar la capacidad surfactante (Novembre et al., 2005).

En el caso de las aguas, se han seleccionado cinco muestras que cubren un amplio abanico composicional hidroquímico con el que poder evaluar la capacidad de remoción de arsénico de las zeolitas. Las muestras A1, A2 y A5 son aguas minerales embotelladas, mientras que la A3 y la A4 son dos aguas potabilizadas que se utilizan para el abastecimiento del área metropolitana de Barcelona (Tabla 1).

La mineralogía de las zeolitas se determinó por difracción de rayos X y su composición química mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X siguiendo los procedimientos de Novembre et al. (2004).

Tabla 1. Composición (mg l^{-1}) de las aguas utilizadas en las experiencias de remoción de arsénico.

Muestra	A1	A2	A3	A4	A5
Origen	Segovia (España)	Girona (España)	Río Ter (España)	Río Llobregat (España)	Vichy (Francia)
Ca	1.7	44.3	52.2	99.3	71.4
Mg	0.3	7.2	10.0	26.3	8.1
Na	4.0	8.3	34.9	152.6	862.9
K	0.4	0.6	4.5	38.5	54.5
Si	4.9	4.4	1.1	1.0	12.6
Cl	4.8	7.6	64.4	364.6	162.5
SO ₄	0.1	29.3	56.3	181.9	102.5

La absorción del arsénico por las zeolitas se llevó a cabo a través de ensayos en lotes (*batch experiments*). Estos ensayos consistieron en la puesta en contacto de 2 g de cada zeolita con 100 ml de cada una de las aguas, previamente dopadas con $100 \mu\text{g l}^{-1}$ de arsénico, en frascos de polietileno de alta densidad (HDPE). El lote de muestras se completó con cinco frascos de agua sin zeolita a modo de muestras de referencia. Las 30 muestras se procesaron en un agitador rotatorio durante 18 horas a temperatura ambiente y, a continuación, se filtraron usando membranas *Millipore* $0.45 \mu\text{m}$. La concentración de arsénico se determinó en las soluciones resultantes por espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (*ICP-MS*) siguiendo los métodos descritos en Fernández-Turiel et al. (2000a y b; 2003a y b).

Resultados y discusión

Las zeolitas Z4 y Z5 son monominerálicas: zeolita A4 y clinoptilolita, respectivamente. El resto están compuestas por una mezcla de minerales zeolíticos. Clinoptilolita es el mineral dominante en las muestras Z2 y Z3, estando acompañada por mordenita y chabazita en la muestra Z2 y sólo por mordenita en la Z3. Finalmente, la muestra Z1 es una mezcla de chabazita y phillipsita.

La mineralogía de las zeolitas naturales está directamente relacionada con su origen. La clinoptilolita y mordenita se forman por lo general por la alteración de rocas volcánicas con alto contenido de sílice, como riolitas y dacitas, mientras que chabazita y mordenita se forman típicamente por alteración de rocas volcánicas con bajo contenido en sílice, como los basaltos. Estas rocas volcánicas son relativamente comunes por lo que sus variantes zeolitizadas están suficientemente extendidas como para que puedan considerarse un recurso local de bajo costo para el tratamiento del agua en muchos lugares del mundo (región andina de América del Sur, península india en Asia, etc.). La composición mineralógica se traduce en la composición química. Las muestras con clinoptilolita (Z2, Z3 y Z5) tienen 63-67 % de SiO₂, mientras que la Z1 (chabazita y phillipsita) tiene un 50 % y la Z4 (zeolite A4) un 32 %. Las otras diferencias se dan en los cationes intercambiables. La Z4 tiene un 20 % de Na₂O y nada de CaO y el resto del orden del 1 % para Na₂O y 3-4 % de CaO. Respecto al K₂O, sólo la Z1 sobrepasa el 5 %.

La capacidad de intercambio teórica o (CIT, meq g⁻¹) es la suma de las cantidades de Na, K y Ca presente en 1.00 g de zeolita (Ali y El-Bishtawi, 1997). El CIT varía entre 1.9 y 2.8 para las zeolitas naturales y es de 6.3 para la zeolita sintética Z4. Otro parámetro de interés en las zeolitas es la relación Si/Al, por el papel del Al en el balance de cargas de la estructura. La mayor capacidad de intercambio la presentan las zeolitas con la relación Si/Al más baja. La zeolita sintética Z4 es que tiene el valor Si/Al más bajo (1.0), variando de 2.5 a 5.2 en las zeolitas naturales. Entre las zeolitas naturales, el valor de Si/Al va de 4.0 a 5.5 en las clinoptilolitas, que es el valor común para esta fase (Tsitsishvili et al., 1992; Inglezakis et al., 2003). En cambio, en la muestra Z1 (chabazita y phillipsita) este valor baja a 2.5.

La remoción observada de arsénico varía de 1 a 78 % en las zeolitas naturales mientras que la zeolita sintética aporta arsénico a la solución (Figura 1). La muestra Z1 muestra la mayor remoción para cualquier agua, con valores que varían de un 40 % en el agua más mineralizada (A5) hasta aproximadamente un 78 % en las muestras A3 y A4. Las zeolitas Z2 y Z3 presentan un comportamiento similar con la máxima eficiencia de remoción para el agua de río A4 (alta mineralización): 69 y 49 %, respectivamente. La zeolita Z5 es la menos eficiente removiendo arsénico en todas las aguas consideradas excepto para la muestra A1, donde el rendimiento es mejor que con las zeolitas Z2 y Z3.

Como tendencia general, se observa que si se añade mordenita a la clinoptilolita (muestra Z5), es decir tenemos una composición Z3, la eficiencia de la remoción se incrementa excepto para el caso del agua menos mineralizada (A1). Siguiendo esta línea de interpretación, si se añade además chabazita se obtienen un producto (Z2) que mejora la remoción.

La mejor eficiencia introducida por la chabazita explicaría que la muestra Z1 (chabazita y phillipsita) tenga los mejores índices de remoción en todos los casos. Esta tendencia en la eficiencia de remoción concuerda con el mayor CIT y la menor relación Si/Al de la zeolita Z1.

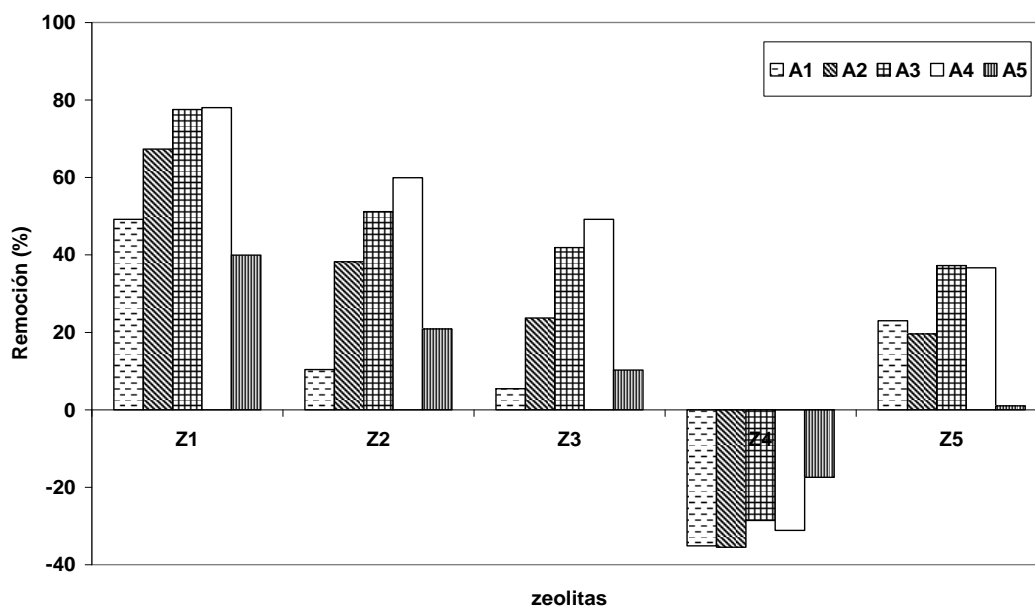


Figura 1. Remoción de arsénico (%). Los valores negativos indican que el arsénico está siendo aportado a la solución. Z1, chabazita+phillipsita; Z2, clinoptilolita+mordenita; Z3, clinoptilolita+mordenita+chabazita; Z4, Zeolita 4A; Z5, clinoptilolita. Las aguas se han ordenado por grado de mineralización creciente.

Conclusiones

Los resultados obtenidos con aguas de diferente mineralización son comparables a los obtenidos en experimentos con agua desionizada y basados en zeolitas con clinoptilolita. Eficiencias mucho más elevadas (>90 %) pueden lograrse con largos periodos de contacto (2 meses o más), pero que no son realistas para su aplicación práctica en plantas de potabilización (Elizalde-González et al., 2001, 2005). Por otra parte, los resultados abren nuevas perspectivas a la aplicación de remociones más eficientes del arsénico del agua basadas en la utilización de chabazita y phillipsita.

Agradecimientos

Agradecemos al Prof. A. Georgakopoulos (Univ. de Thessaloniki, Grecia), Dra. D. Novembre (Univ. Chieti, Italia) y Profs. S. Martínez Manent (Univ. Barcelona, UB, España) el suministro de algunas de las muestras utilizadas. Agradecemos a *Aigües Ter-Llobregat* (ATLL) el suministro de las aguas del Ter y del Llobregat. Así mismo reconocemos el soporte técnico de los Servicios Científico-Técnicos de la UB y del Instituto de Ciencias de la Tierra J. Almera del CSIC. Este trabajo se ha desarrollado en parte como un Trabajo Final de Carrera de Ciencias Ambientales de la UB. El trabajo se ha desarrollado en el marco de los *Grups de Recerca Consolidats* SGR-2005-00795 PEGEFA (Petrología y Geoquímica Fundamental y Aplicada) y SGR-2005-00589 (Recursos Minerales) de la Generalitat de Catalunya.

Referencias

- Ali, A.A. y El-Bishtawi, R., 1997. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69, 27-37.
- Babel, S. y Kurniawan, T.A., 2003. Low-Cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* 97, 219-243.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.* 33(11), 2469-2479.
- BEST (Board on Environmental Studies and Toxicology), 2001. Arsenic in drinking water: 2001 update. National academy Press, Washington D.C., 225 pp. www.nap.edu/books/0309076293/html [Consultado: 20/06/2005]

- Bhattacharyya, R., Chatterjee, D., Nath, B., Jana, J., Jacks, G., Vahter, M., 2003. High arsenic groundwater: Mobilization, metabolism, and mitigation - an overview in the Bengal Delta Plain. *Molec.Cell. Biochem.*, 253(1-2), 347-355.
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003a. Arsenic - a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31(2), 97-107.
- Bissen, M., Frimmel, F.H., 2003b. Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31(1), 9-18.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Wat. Res.* 18, 1501-1507.
- Brigatti, M.F., Franchini, G., Frigieri, P., Gardinali, C., Medici, L., Poppi, L., 1999. Treatment of industrial wastewater using zeolite and sepiolite, natural microporous materials. *Can. J. Chem. Eng.* 77,163-168.
- Carland, R.M., Aplan, F.F., 1995. Improving the ion exchange capacity and elution of Cu^{2+} from natural sedimentary zeolites. *Miner. Metall. Process.* 11, 210-218.
- Chadha, D.K., 1999. A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeology Journal* 7, 431-439.
- Colella, C., 1995. Use of Italian chabazite and phillipsite for the removal of heavy metals from wastewaters: a review, in: Ming D.W., Muphton F.A. (Eds.), *Natural Zeolites'93: Occurrence, Properties, Use.* Brockport, New York, pp. 363-375.
- Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Tancredo, N., Piriz, J., Vivo, G., Rodríguez, J.J., 2002. Influence of surface composition and pore structure on Cr(III) adsorption onto activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6042-6048.
- Coronas, J., Santamaría, J., 2004. State-of-the-art in zeolite membrane reactors. *Topics in Catalysis* 29(1-2), 29-44.
- Cundy, C.S., Cox, P.A., 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates, and reaction mechanism. *Micropor. Mesopor. Mater.* 82(1-2), 1-78.
- Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., Filipan, T., 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31(6), 1379-1382.
- Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Wennrich, R., Morgenstern, P., 2001. Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Micropor. Mesopor. Mater.* 46(2-3), 277-286.
- Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Wennrich, R., 2005. Arsenic speciation analysis in solutions treated with zeolites. *Microchimica Acta* 151(3-4), 257-262.
- EU (European Union): 1998, Directive 98/83/EC relative to human drinking water quality, *Official Journal of European Communities* L330.
- Fernández-Turiel, J.L., Llorens, J.F., López Vera, F., Gómez Artola, C., Morell, I., Gimeno, D., 2000a. Strategy for water analysis using ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368(6), 601-606.
- Fernández-Turiel, J.L., Llorens, J.F., Roig, A., Carnicero, M., Valero, F., 2000b. Monitoring of drinking water treatment plants using ICP-MS. *Toxicological and Environmental Chemistry* 74, 87-103.
- Fernández-Turiel, J.L., Gimeno, D., Rodríguez, J.J., Carnicero, M., Valero, F., 2003a. Factors influencing the quality of a surface water supply system: the Ter River, northeastern Spain. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(1), 67-75.
- Fernández-Turiel, J.L., Gimeno, D., Rodríguez, J.J., Carnicero, M., Valero, F., 2003b. Spatial and seasonal variations of water quality in a Mediterranean catchment: The Llobregat River (NE Spain). *Environmental Geochemistry and Health* 25, 453-474.
- Fernández-Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A., Gimeno, D., García-Vallès, M., Saavedra, J., 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. In: Galindo G., Fernández-Turiel J.L., Parada M.A., Gimeno D. (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino.* Río Cuarto, 25-28 October 2005, pp. 1-22.
- Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., 2003. Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 61(1-3), 167-171.
- Inglezakis, V.J., 2005. The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems. *J. Colloid Interface Sci.* 281(1), 68-79.

- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201-235.
- Moore, J.W., 1991. Inorganic contaminants of surface water. *Research and Monitoring Priorities*. Springer-Verlag, New York, 334pp.
- Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D., Garcia-Vallès, M., Martínez-Manent, S., 2004. Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotona, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy). *Microporous and Mesoporous Materials*, 75, 1-11
- Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D., 2005. Synthesis of Na-A zeolite from 10 A halloysite and a new crystallization kinetic model for the transformation of Na-A into HS zeolite. *Clays and Clay Minerals* 53, 28-36.
- Papaoiannou, D., Katsoulos, P.D., Panousis, N., Karatzias, H., 2005. The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review. *Micropor. Mesopor. Mater.* 84(1-3), 161-170.
- Pitcher, SK, Slade, RCT, Ward, NI, 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment* 334, 161-166 Sp. Iss. SI.
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Zaitsev, V.N., Konoplitska O.P., 2004. Modeling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon. *Applied Surface Science* 221, 421-429.
- Ravenscroft, P., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., Burren, M., Perrin, J., 2005. Arsenic in groundwater of the Bengal Basin, Bangladesh: Distribution, field relations, and hydrogeological setting, *Hydrogeology Journal* 13(5 – 6), 727 – 751.
- Rivera-Utrilla, J., Ferro-García, M.A., 1986. Effect of carbon–oxygen and carbon–nitrogen surface complexes on the adsorption of cations by activated carbons. *Adsorp. Sci. Technol.* 3, 293–302.
- Sullivan, E.J., Bowman, R.S., Legiec, I.A., 2003. Sorption of arsenic from soil-washing leachate by surfactant-modified zeolites. *Journal of Environmental Quality* 32(6), 2387-2391.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., 1992. Natural zeolites. En: Ellis Horwood (Eds.), Chichester
- USEPA (United States Environmental Protection Agency): 2005, List of Drinking Water Contaminants & MCLs, February 23rd, 2005, www.epa.gov/safewater/mcl.html [Consultado: 31/01/2006].
- Vaca Mier, M., López Callejas, R., Gehr, R., Jiménez Cisneros, B.E., Alvarez, P.J.J, 2001. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multicomponent ionic exchange. *Wat. Res.* 35(2), 373-378.
- WHO (*World Health Organization*). 2004. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations. 3^a edition. 515 pp.
- Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer G., Schulim, R., 2005. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science & Technology* 39(12), 4606-4613.
- Zamzow, M.J., Schultze, L.E., 1995. Treatment of acid mine drainage using natural zeolites. In: Ming D.W., Muphton F.A. (eds.), *Natural Zeolites'93: Occurrence, Properties, Use*. Brockport, New York, pp. 405–413.

ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN ROCA CALCÁREA NO CONSOLIDADA UTILIZADA COMO MEDIO DE SOSTÉN EN CORRALES DE ENGORDE DE GANADO VACUNO

García, A.R. y de Iorio, A. F.

Química Analítica. Facultad de Agronomía-Universidad de Buenos Aires. Avda. San Martín 4453. (1417).
Ciudad Autónoma de Buenos Aires- Argentina. agarcia@agro.uba.ar

Phosphorus adsorption of limestone for use as support in cattle feedlot pens

Abstracts

The understanding of P sorption by soil and limestone is important for safeguarding water quality in cattle feedlot activities. Limestone is generally used as support in these activities, avoiding the flooding of cattle feedlot pens. Little is known about the P-sorption characteristics of limestone rocks in Argentina. In this study, samples of limestone rock were collected from cattle feedlot pens to examine the variables present in P-Sorption. The data obtained shows that the sorption of P concentrations at equilibrium between 2 and 40 mg. L⁻¹ in this substratum fit Langmuir, Freundlich & Tempkin equations. At higher P concentrations, the slope of the isotherm changes abruptly which is caused by P precipitation. The equilibrium P concentration at zero- P sorption is higher than the soil solution P limit set at 0,1 mg L⁻¹ P to protect groundwater. The degree of Phosphorus saturation is low (16%), nevertheless limestone rock has very limited capacity to retain P when concentrations that leach are low. Thus, there is a potential risk of P movement in the pores of this substratum.

Key words: phosphorus adsorption, models, limestone, degree of phosphorus saturation.

Introducción

La ganadería intensiva (*feedlot*) constituye un sistema de alta concentración de excrementos y de exposición a la contaminación localizada de suelos y aguas, tanto subterráneas como superficiales (García et al., 1998, 2004). Las lluvias provocan el anegamiento de los corrales de engorde comprometiendo el espacio disponible para el animal, dificultando su movimiento y exponiéndolo a afecciones y a un mayor gasto energético. El suelo de los corrales de engorde debe ser lo más firme posible para que los efluentes líquidos movilizados por la lluvia no infiltren. Desde el punto de vista ambiental, la infiltración produce la percolación de los nutrientes excretados contaminando las aguas subterráneas.

El fósforo, se encuentra en la excreta animal en una combinación de formas inorgánicas (70 %) y formas orgánicas (30%) (Kirchmann, 1997). La descomposición de estos residuos por organismos del suelo produce la liberación de fosfato. Este ion es poco soluble y puede unirse fácilmente a las distintas fases geoquímicas. Generalmente reacciona de dos maneras en el suelo, adsorbiéndose sobre partículas del suelo o combinándose químicamente (precipitación) con elementos como calcio, hierro y aluminio (Zhang, H. 2001). El movimiento de fósforo soluble por escorrentía superficial o por percolación a las aguas subterráneas, puede ocurrir si los excrementos son depositados sobre suelos que tienen excedidas su capacidad de retención de fósforo (Golleson, 1999). La habilidad de un suelo o sustrato para liberar P al ambiente depende de la capacidad de adsorción y del P adsorbido. El concepto de grado de saturación de P fue introducido recientemente como índice ambiental de P en suelos para ser liberado a través de la dinámica hídrica. Este concepto está bien aplicado en Holanda (Breeuwsma and Silva, 1992) y en suelos de USA (Sharpley, 1995) y está definido como: %GSP = (P extractado / Máxima adsorción de P)*100.

En un establecimiento de engorde a corral (*feedlot*), para mitigar los efectos negativos causados por el anegamiento, se construyeron corrales de engorde con un piso de roca calcárea no consolidada (tosca). Con el fin de estudiar la potencial adsorción de P en este sustrato, se establecieron los siguientes objetivos: a- Desarrollar una isoterma para estimar la capacidad máxima de adsorción de P (P-adsorción) de la roca calcárea. b- Caracterizar la adsorción de P de este sustrato a partir del ajuste a los modelos

Langmuir, Freundlich y Tempkin) Relacionar las propiedades de adsorción de la roca calcárea (grado saturación de P (GSP), concentración de P en el equilibrio a adsorción cero (CPE^o), máxima capacidad de adsorción (P-adsorción) con parámetros ambientales.

Materiales y métodos

Se recogieron tres muestras compuestas de roca calcárea no consolidada (tosca), que será utilizada en la construcción del piso de un corral de engorde. Las propiedades del sustrato se determinaron por métodos estandarizados descritos en Page (1982). Carbono fácilmente oxidable (%C.fox) por oxidación con K₂Cr₂O₇ (1N) y H₂SO₄ (96%); pH por potenciometría, relación sedimento-agua (1: 2,5); (P-Tot) por mineralización ácida y colorimetría (molibdato-ascórbico), fósforo disponible extractado por Olsen (P-Olsen) (Olsen *et al.*, 1954) y colorimetría (molibdato-ascórbico), % de carbonato equivalente por reacción con HCl en exceso.

Isotermas de adsorción:

Se determinó la máxima capacidad de adsorción de fósforo (máxima P-adsorción) del sustrato utilizando el método adaptado por el *International Soil Testing Project (International soil testing projet* 1966, Nair *et al.*, 1984). El método consiste en agitar 1 gramo de suelo con solución 0,01 M de CaCl₂ que contiene fósforo en una concentración definida (0,0; 0,1; 0,3; 0,6; 1,5; 2,2; 3,1; 4,6; 6,2; 10,8; 15,5; 21,7; 31,0; 46,5; 77,5; 108,5; 155,0; 300,0 mg P L⁻¹ como KH₂PO₄) estableciendo una relación suelo: solución de 1:10. El estado de equilibrio se logra al cabo de 24 horas de agitación. Una posterior centrifugación permitirá separar la solución del sólido. En el filtrado se analizó la concentración de P en la solución de equilibrio (CPE) por espectrofotometría de absorción molecular (680 nm). Los datos se ajustaron a los modelos Langmuir, Freundlich y Tempkin.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran las propiedades químicas del sustrato estudiado, el mismo se presenta como un sedimento suelto o de baja compactación, y la tosca se halla presente bajo la forma de pequeños nódulos o muñecos de loess.

Tabla 1. Características de la roca calcárea

	pH	%C.fox	CO ₃ ²⁻ equiv. g kg ⁻¹	P-Tot P-Olsen -----mg kg ⁻¹ -----	
Roca caliza (tosca)	8.3	MLD	63	405	59

*MLD: menor que el límite de detección del método

La Figura 1 muestra la isoterma de adsorción de P sobre la roca calcárea. Del total de los datos obtenidos, hubo dos comportamientos diferenciales con respecto a la fijación de P, representando la tendencia de un grupo de datos en la Figura 1A y del otro en la Figura 1B. La primera de ellas surge a bajas concentraciones de P en el equilibrio (CPE) (menores a 40 mg L⁻¹), la curva tiene una forma sigmoidea. La segunda (Figura 1B) se produce a elevadas CPE, entre 40 y 150 mg L⁻¹, registrándose un cambio abrupto en la pendiente, con respecto al primer tramo de la curva (Figura 1A).

La curva sigmoidea se caracteriza por presentar una pendiente inicialmente pequeña, estableciendo una baja adsorción de P cuando la concentración en la solución (CPE) es menor a 2 mg L⁻¹ de P. Luego se produce un aumento abrupto en la adsorción hasta alcanzar una zona de meseta (asíntota) a concentraciones superiores a 13 mg L⁻¹. La forma de esta curva fue definida por Sposito (1984) como "curva tipo S". Según este autor, este comportamiento se debe a que la afinidad de las partículas del adsorbente (tosca) por el adsorbato (P) es menor que la de la solución acuosa por el P. Indicando que a bajas concentraciones, la sal tiene una alta afinidad por el disolvente. Al llegar a la zona de mínima pendiente (asíntota) la mayoría de los sitios de adsorción están ocupados. En este momento podemos

establecer la máxima capacidad de adsorción del sustrato (P-adsorción) que según nuestros datos correspondería a una concentración de 365 mg kg⁻¹ de P.

El cambio abrupto en la pendiente que se produce al alcanzar una concentración de P igual 40 mg L⁻¹ (Figura 1B), estaría relacionado con la precipitación de P por el calcio. Para esclarecer este proceso se midió la concentración de Ca²⁺ en cada una de las soluciones de equilibrio. La Figura 2 muestra la variación de Ca²⁺ en función de la CPE, se observa una disminución importante a partir de 40 mg L⁻¹ de P en solución. Estos resultados justifican la precipitación del P a partir de este valor de CPE y bajo las condiciones experimentales establecidas. La relación molar entre Ca/P precipitados alcanza valores cercanos a 1,5, esto permite asumir que fosfato tricálcico es el compuesto precipitado. La coprecipitación de P sobre los carbonatos es un proceso concomitante con la precipitación que no debería dejarse de lado en este sustrato. Zhou y Li (2001) trabajando sobre roca calcárea encontraron un cambio abrupto de la pendiente en la isoterma de adsorción cuando la CPE es 20 mg L⁻¹, infiriendo que a concentraciones superiores se produciría la precipitación de P sobre los CaCO₃. Freeman y Rowell (1981) determinaron la precipitación de P sobre los carbonatos a una concentración de P de 10⁻⁴ M similar a lo encontrado en este estudio. Cole et al. (1953) sugirió que este cambio abrupto en la pendiente se debe a la precipitación del P sobre la superficie de los carbonatos, siendo este el proceso dominante cuando las concentraciones superan el punto de inflexión. Es posible establecer que a elevadas concentraciones de P el proceso dominante no es la adsorción sino la precipitación o coprecipitación del P, tal cual lo estableciera (Zhou y Li, 2001).

Figura 1. Isotherma de adsorción de P. (Figura 1A) corresponde a bajas concentraciones de P en equilibrio (CPE). (Figura 1B) corresponde a altas concentraciones de P en equilibrio.

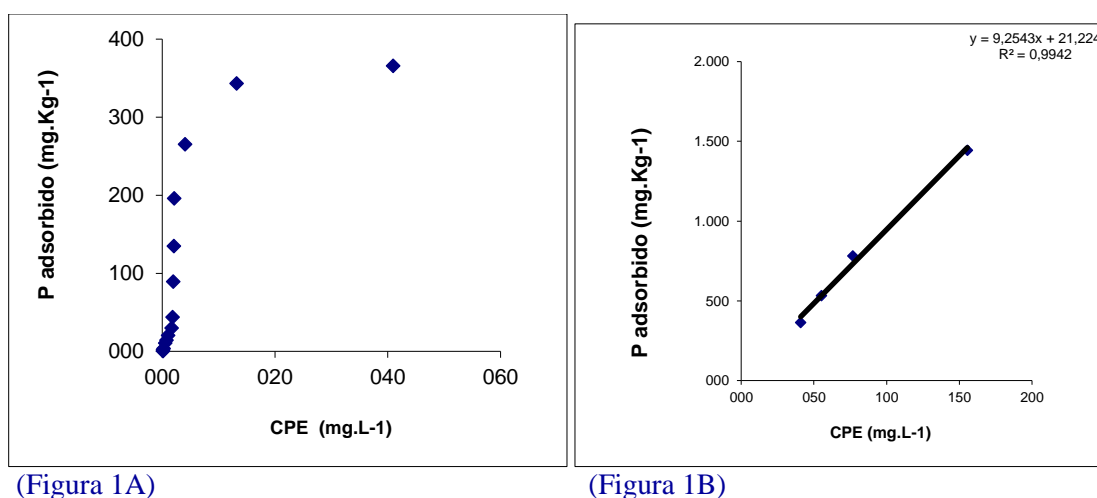
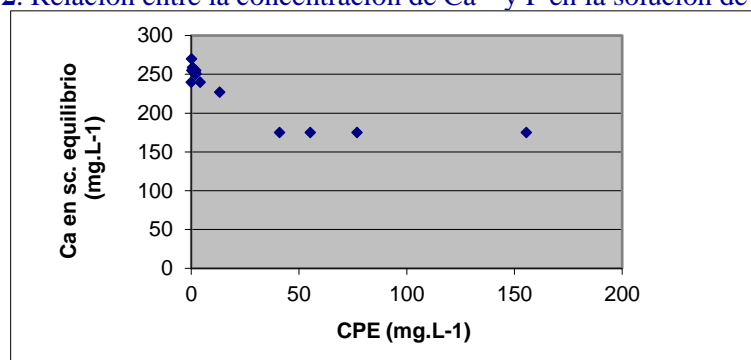
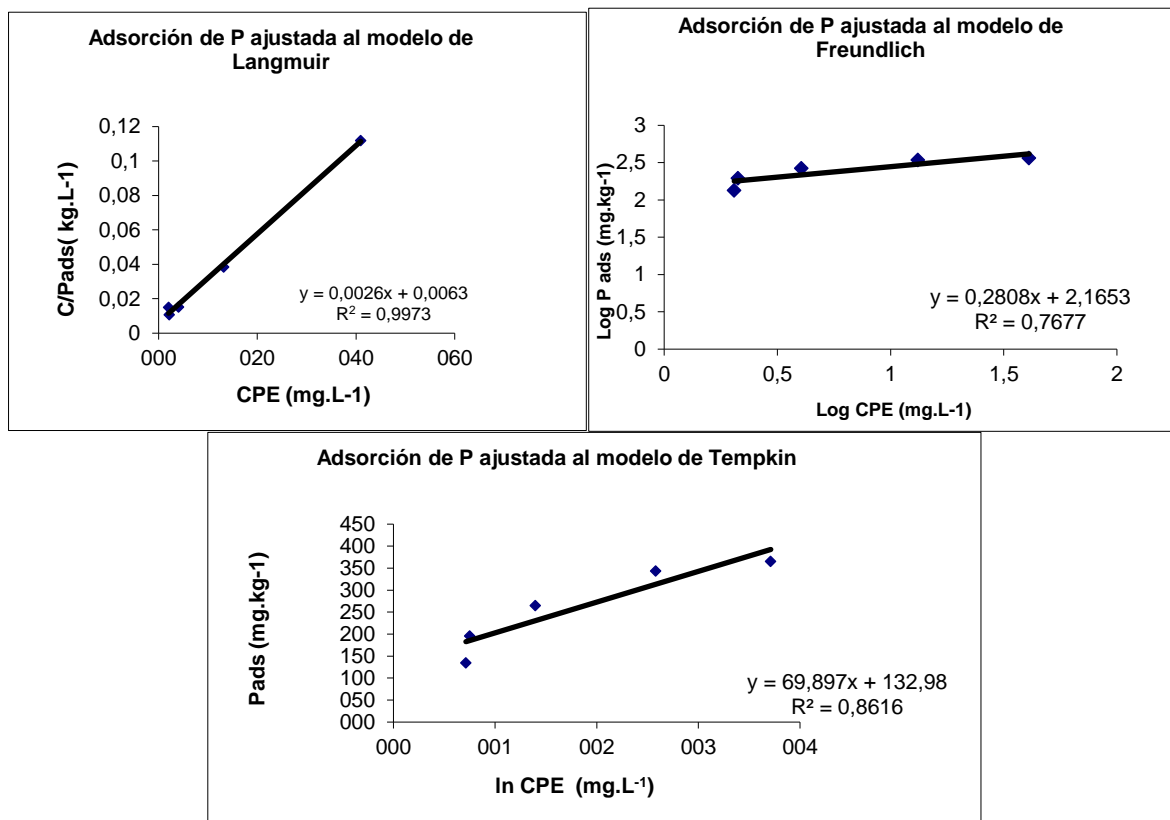


Figura 2. Relación entre la concentración de Ca²⁺ y P en la solución de equilibrio



Sobre la base de los resultados de precipitación de P, los modelos de Freundlich, Langmuir y Temkin se utilizaron para ajustar los datos donde la CPE es igual o menor a 40 mg L⁻¹. En la Figura 3 se observan las regresiones lineales de cada modelo empleado. Es de destacar, que la adsorción de P está bien descrita por estos modelos para CPE entre 2 y 40 mg L⁻¹ (Figura 3). El mejor ajuste lo tuvo el modelo de Langmuir, el mismo nos permite determinar la máxima capacidad de adsorción, que alcanza el valor de 384 mg. Kg⁻¹ cercano al inferido en la isoterma de adsorción. La K_f de Freundlich es directamente proporcional a la capacidad de adsorción y alcanza un valor de 146 L kg⁻¹. Zhou y Li (2001) trabajando sobre roca cálcica consolidada determinaron valores de K_f mucho menores a los registrados en este estudio. La baja capacidad de adsorción podría deberse a que la capacidad de adsorción de carbonato depende fuertemente de su área superficial (AMER et al., 1985) y en este caso sólo una pequeña parte de esta estaría expuesta a la adsorción. El modelo de Tempkin permite predecir la concentración de P en equilibrio cuando la adsorción es cero (CPE⁰), esta variable es útil para identificar si los suelos actúan como fuente o sumidero de P en los procesos de escurrimiento y percolación (Taylor y Kunishi, 1971). Si comparamos este valor con el valor límite de P en la solución del suelo “0,1 mg L⁻¹”, propuesto para la protección de acuíferos en Holanda (Breeuwsma y Silva, 1992) y recomendado como límites para arroyos en US (Litke, 1999) observamos que hay un riesgo de movimiento de P en los poros de este sustrato, por consiguiente, puede actuar como fuente de contaminación de aguas subsuperficiales. Es posible establecer el %GSP a partir de los datos de P-Olsen y P-adsorción, inferido de la isoterma de adsorción, a quien le corresponde un valor bajo (16%). Es de esperar que este sustrato adsorba fácilmente P cuando las concentraciones en la solución de equilibrio sean iguales o mayores que 2 mg. L⁻¹, tal como se estableció previamente.

Figura 3. Isotermas de adsorción de P en roca cálcica (tosca) ajustada a los modelos: Langmuir, Freundlich y Tempkin.



Conclusiones

La roca calcárea no consolidada (tosca) presenta una baja capacidad para retener P cuando la concentración en equilibrio es menor a 2 mg L^{-1} . Aunque puede fijar grandes cantidades bajo concentraciones mayores que 40 mg L^{-1} de P, debido a la precipitación de los fosfatos. Por consiguiente, el riesgo potencial del movimiento vertical de P en el manto de tosca agregado a cada corral no puede ser excluido cuando las concentraciones de P sobre la superficie son elevadas y pueden percolar.

El modelo de Langmuir presentó el mejor ajuste de los datos, para concentraciones de P en equilibrio entre 2 y 40 mg L^{-1} , la máxima capacidad de adsorción calculada por este modelo concuerda con el valor inferido a través de la isoterma de adsorción.

Bibliografía

- Amer, F., A.A. Mahmoud, and V. Sabet. 1985. Zeta potential and surface area of calcium carbonate as related to phosphate sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:1137–1142.
- Breeuwsma, A., and S. Silva. 1992. Phosphorus fertilization and environmental effects in the Netherlands and the Po region (Italy). *Agric. Res. Dep. Rep. 57*. Winand Staring Centre for Integrated Land, Soil and Water Res., Wageningen, the Netherlands.
- Cole, C.V., S.R. Olsen, and C.O. Scott. 1953. The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 17:352–356.
- Freeman, J.S., and D.L. Rowell. 1981. The sorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J. Soil Sci.* 32:75–84.
- García, AR y A.F. de Iorio, F. Bado y M. Bargiela, 2001. Riesgo potencial de polución del Arroyo Morales, provincia de Buenos Aires-Argentina, por influencia de una producción ganadera intensiva. *Rev Inter "Información Tecnológica"*, 2(3):37-42.
- García, A.R. and A. F. de Iorio. 2003. Phosphorus distribution in sediments of Morales Stream (tributary of the Matanza-Riachuelo River, Argentina). The influence of organic point source contamination. *Hidrobiología* 492: 129-138.
- Gollehon, N., M. Caswell, M. Ribaud, R. Kellogg, Ch. Lander and D. Letson (1999). Confined Animal Production and Manure Nutrients. Resource Economics Division, Economic Research Service, U.S. Department of Agriculture. *Agriculture Information Bulletin No. 771*.
- Kirchmann, H.: Animal and Municipal Organic Wastes and Water Quality. In: Lal, R. and B. A. Stewart (Eds.): *Soil Processes and Water Quality*. Inc. Boca Raton FL., pp.163-232 (1994).
- Litke, D.W. 1999. Review of Phosphorus Control Measures in the United States and Their Effects on Water Quality. U.S. Geological Survey. *Water-Resources Investigations Report 999-4007*. Denver, CO.
- Nair, P.S., T.J. Logan, A.N. Sharpley, L.E. Sommers, M.A. Tabatabai, and T.L. Yuan. 1984. Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. *J. Environ. Qual.* 13:591-595.
- Olsen, S.R., C.V. Cole, F.S. Watanabe, and L.A. Dean. 1954. Estimaeous of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circ. 939*. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Page, A. L., 1982. Method of soil analysis. Part 2: *Agronomy Series Monograph No 9*. ASA, Soil Sci. Soc. Am., Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- Sposito, G. 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press. New York.
- Taylor, A.L. and H.M. Kunishi. 1971. Phosphate equilibria on stream sediment and soil in a watershed draining an agricultural region. *J. Agric. Food. Chemistry* 19:827-831.
- USDA. 1996a. Soil survey laboratory methods manual. *Soil Survey Investigations Rep. No. 42*. Version 3. USDA-NRCS, National Soil Okeechobee watershed, Florida, USA: Overview and recommen- Survey Center, Washington, DC.
- Zhang, H. and G. Johnson. (2001). *Managing Phosphorus from animal manure*. Oklahoma Cooperative Extensión Service.
- Zhou, M., R.D. Rhue, and W.G. Harris. 1997. Phosphorus sorption characteristics of Bh and Bt horizons from sandy coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:1364–1369. *Sci.* 25:243–255.

OBTENCIÓN DE PANTALLAS ACÚSTICAS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

García-Vallès, M., Noguès, J.M., Avila, G. y Martínez-Manent, S.

Dpt. Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. c/ Martí i Franquès, s/n, 08028 Barcelona. maitegarciavalles @ub.edu

Obtaining of acoustic barriers from industrial waste

Abstract

The noise pollution is considered as an environmental problem every time more severe in our society; in the same way, the accumulation of waste generated and the need for their management are more and more pressing ago. In this work the obtaining of a new material is considered: PROUSÓ, from waste rich in aluminum, powder of marble setter, foundry sand, recycled expanded polystyrene and plastic clays. The technique used to produce the material a conventional ceramic process. Based on the physical properties analyzed, following the techniques marked by the current norm, it allows us to suggest the use of this material in the field of the acoustic insulation (panels of highways, industry, engine rooms, room of elevators, etc.) since it absorbs 95% of the sound in the frequency band of the 500 Hz. On the other hand and in view of its good behavior's thermal insulate and its good mechanical strength extend to extend its field of applications to those in which a heat insulation or a good refractivity is important and fire resistance and/or a certain mechanical strength, for example that it could be a partition wall without the need for a structure that holds it as it happens with other types of thermal insulate and acoustic.

Key words: valuation, waste, soundproofing, thermal insurant, sound absorbing material

Introducción

El problema medioambiental que origina la gran cantidad de residuos producidos en nuestro planeta obliga a reflexionar sobre el posible uso que se les puede dar para crear nuevos productos, revalorizándolos. Lo cual conlleva un aprovechamiento de estos materiales, a la vez que se genera un menor consumo de materia prima, que significativamente incide en un menor gasto energético y medioambiental a lo largo del proceso industrial. Focalizar los esfuerzos en conseguir materiales que sean más respetuosos con el medio ambiente y cuidadosos con el entorno debería ser el punto de partida de cara a la sostenibilidad del medio ambiente.

Uno de los métodos de inertización y valorización de residuos industriales y urbanos es incorporarlos dentro del proceso de fabricación de una pasta cerámica. De esta manera, en el proceso de cocción se forman nuevas fases minerales las cuales incorporan en su propia estructura los elementos contaminantes presentes en el residuo, dando lugar a un nuevo producto. Es desde este marco, que se realizó este trabajo de investigación y elaboración de un nuevo producto, con aplicaciones concretas, sobre el cual se realizaron pruebas industriales (extrusión y prensado plástico, secado y cocción) y establecimiento de sus parámetros físicos. El producto obtenido lo hemos denominado *PROUSO*, se trata de un material cerámico, que presenta unas buenas propiedades como aislante térmico y acústico, producto de la valorización de material de desecho, que absorbe el ruido, especialmente en la banda de los 500 Hz y una baja conductividad térmica $\lambda = 0.0819 \text{ W/m}^2 \text{ K}$, lo que hace que sea un buen aislante térmico, ello amplía el abanico de utilidad del nuevo material. El uso de materiales con propiedades sobreañadidas en la construcción hace que incrementen las cualidades de la vivienda (aislamiento térmico y acústico) y se evolucione hacia un ahorro energético. Un buen aislamiento térmico conllevará a una utilización más racional de la refrigeración y/o calefacción de los edificios, y con ello a un descenso del consumo energético.

Esta frecuencia de ruido se asocia a la que proviene de las vías de comunicación, aunque en general puede relacionarse con todo tipo de ruido grave. Estos paneles absorben más del 90% del ruido que les llega en estas frecuencias.

Se trata pues de un producto que resuelve una problemática real y cada vez más intensa en las sociedades desarrolladas, por un lado, la acumulación de residuo y por otro la contaminación acústica. En las ciudades cada vez hay más carreteras, cinturones y autopistas que discurren cerca de los barrios y zonas residenciales, tanto sean de antigua como de nueva construcción, los cuales provocan ruidos

constantes con distintos grados de intensidad, que conllevan un cierto grado de deterioro de la calidad de vida de los habitantes. Actualmente, se aplican solo soluciones que minimizan el problema, puesto que en ningún caso absorben el ruido, solamente lo reflejan. En el caso de las viviendas entre el “foco” de ruido y el interior se colocan barreras que cortan la propagación del ruido exterior al interior: dobles vidrios o vidrios de mayor grosor que los utilizados comúnmente. Por lo que se refiere a la obra pública, se colocan paneles de protección acústica entre el foco del ruido (la carretera, autopista, tren) y las viviendas o zona a proteger (parques, jardines, etc.). En este caso los paneles están hechos de hormigón, con una superficie en forma de línea quebrada, o bien con un vidrio, que en ningún caso absorben el ruido.

Material y métodos

Los residuos industriales que intervienen en su formulación de “*PROUSO*” son: escorias de la recuperación de aluminio; arena silíceo procedente de los moldes de fundición; lodos procedentes del pulido de mármol o terrazo calizo y poliuretano expandido reciclado. Mientras que las materias primas naturales utilizadas son arcilla caolinita plástica, tipo *Ball Clay*.

La composición química de los distintos residuos, que actuaran como materias primas, y materias primas naturales se ha realizado fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un espectrofotómetro secuencial *X Phillips PW2400*, la caracterización mineralógica se ha realizado por difracción de rayos X (DRX) utilizando un *SIEMENS D-500 X-ray*.

Una vez caracterizadas las materias primas, en función de la composición y aptitud al conformado se ha realizado la formulación de la pasta. A partir de aquí se ha seguido un proceso de actuación usado habitualmente en la cerámica convencional: Homogenización y amasado de las materias primas, conformación de la pasta a través de una extrusionadora, secado y cocción. La maquinaria utilizada es la misma que se emplea en una fábrica cerámica convencional. La temperatura de cocción utilizada ha sido la misma que se emplea en la fabricación de un gres rústico, es decir, alrededor de los 1300 °C.

Una vez obtenido el producto cerámico se analiza la relación entre la granulometría y la proporción del poliestireno expandido añadido, y se desarrollan las pruebas de densidad, absorción acústica de dichos materiales. También se estudiaron las propiedades mecánicas: resistencia a la compresión, resistencia a la flexión y la resistencia a la helada

Resultados

Caracterización de las materias primas utilizadas en la elaboración de “PROUSO”

En la elaboración de las pantallas acústicas *PROUSO* intervienen materias primas naturales y residuos. Mayoritariamente se trabaja con residuos industriales, pero se utiliza una pequeña cantidad de materias primas naturales, una arcilla plástica, con el fin de conferirle una trabajabilidad a la pasta para su extrusión.

Todos estos residuos pueden ser corregidos o sustituidos por materias primas naturales que permiten corregir pequeñas variaciones composicionales de los residuos o posibles problemas en el suministro. Evidentemente y como cualquier materia primera, su suministro ha de estar garantizado por los contratos correspondientes y con los estudios previos de homogeneidad en su composición.

Residuos industriales

Escorias de la recuperación de aluminio. En este caso concreto, la escoria de la recuperación de aluminio es un subproducto de la empresa del sector.

La composición promedio de los análisis realizados por nosotros de las diversas partidas queda tabulado en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de las escorias de recuperación de aluminio.

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	pf
promedio	7.0±1	63±2	0.5±0.2	2.5±0.7	7.0±0.7	1.4±1	2±0.5	0.2	0.6±0.3	14.4±2

Arena sílicea procedente de los moldes de fundición. Se trata de un residuo procedente de moldes de fundición una vez agotado. Des de un punto de vista composicional, se trata de un residuo formado por arena sílicea con un aglomerante de bentonita o bien de resina fenólica. En la Tabla 2 están resumidos los valores de composición obtenidos de dos fabricantes. Cabe destacar que son bastante constantes para un mismo fabricante. La producción también dependerá del fabricante o de la existencia de varias empresas en la zona.

Tabla 2. Composición química de arenas de fundición.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	pf
Fabricante 1	85.3	2.8	0.6	0.4	0.5	0.4	1.16	0.0	0.1	8.7
Fabricante 2	81.7	5.7	1.2	0.7	0.7	0.4	1.28	0.04	0.15	7.8

Lodos procedentes del pulido de mármol o terrazo calizo. La composición y producción de lodos tiene también un marcado carácter local. En nuestro caso existe un gran fabricante de terrazo que permite el suministro de estos lodos en cantidad suficiente. Un análisis temporal de estos lodos permite afirmar que sus composiciones son bastante estables para un mismo fabricante. En la Tabla 3 se presenta el promedio de composición de diferentes partidas y su variabilidad.

Tabla 3. Composición química de los lodos procedentes de pulido.

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	pf
terrazo	6.5±2	1.5±1	0.6±1	48±1.5	3.0±0.5	0.2±0.1	0.2±0.1	0.0	0.1	40±2

Poliuretano expandido reciclado.- Procede del reciclado de embalajes de poliuretano, suministrado por una empresa que se dedica a dicha actividad.

Materias primas naturales

Como materia prima natural se ha utilizado la arcilla caolinítica plástica *Ball Clay*. Se trata de una arcilla comercial. La función de dicha arcilla es la de suministrar plasticidad y cohesión a la pasta.

Caracterización de PROUSO

El estudio de las características y propiedades físicas del nuevo material (*PROUSO*) queda resumido en la Tabla 4.

Tabla 4. Caracterización física de PROUSO.

Propiedades	Norma	Resultados
Densidad aparente	Picnometría de mercurio	entre 0.8 y 1.2 g/cm ³
Resistencia a la compresión	Máquina de ensayos universal	entre 80-105.5 kg/cm ²
Coefficiente de dilatación	Dilatometría	7.4 * 10 ⁻⁶ entre 20 y 600°C
Conductividad térmica	Norma UNE 92-202-89	$\lambda = 0.0819 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{K})$
Propiedades acústicas	Norma ASTM C384	>90% de absorción a 500 Hz

La *densidad aparente* varía entre 0.8 y 1.2 g/cm³. Considerando que el material *PROUSO* tiene una densidad de 2.76 g/cm³, se calcula una porosidad del 71% para la de densidad aparente de 0.8 y del 56% para la de densidad aparente de 1.2.

La *resistencia a la compresión* con valores entre 80 y 105.5 Kg/cm² se encuentra por encima de los parámetros requeridos para su utilización como cerámica de cerramiento, es decir para tabiques. Esta característica le confiere una importante ventaja respecto a otros materiales aislantes que existen en el mercado. Puesto que a la vez que se puede utilizar como elemento constructivo y aislante térmico acústico, rebajando con ello costos de construcción.

La medida de la *conductividad térmica* ha dado valores muy bajos $\lambda = 0.0819 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{K}$, por ello este material es idóneo para ser utilizado como aislante térmico. Si comparamos este valor con la conductividad de una lana de vidrio, utilizada normalmente en la construcción, esta es del orden de $\lambda = 0.04 \text{ W/(m}^2 \text{ }^\circ\text{K)}$, es pues más eficiente, pero hay que considerar que en esta no presenta ningún tipo de resistencia estructural.

Por lo que hace referencia a las *propiedades de absorción acústica*, los paneles *PROUSO* pueden absorber más del 90% del ruido incidente en el rango de frecuencias en el entorno de los 500 Hz. En la Figura 1. se puede apreciar la curva de absorción de las pantallas *PROUSO* comparada con la de un material comercial de la empresa japonesa NGK. Los máximos de absorción se corresponden con las frecuencias propias de los ruidos de las calles. La intensidad y la curva de frecuencias de absorción de la pantalla acústica vienen determinadas por la distribución de los tamaños de poro, espesor de las placas y espesor de la cámara de aire posterior al material absorbente. El conjunto de estas características lleva a decir que, una de las principales aplicaciones, es su utilización como pantalla acústica, con un rendimiento muy superior al que se obtiene con las pantallas de hormigón o de vidrio.

El tipo y distribución de la porosidad de *PROUSO*, observable en la Figura 2, optimiza la evaluación de este material como un buen aislante tanto térmico como acústico. Cabe añadir que, al ser un material cerámico, presenta una buena resistencia mecánica, teniendo en cuenta siempre que estamos tratando con un material poroso.

Finalmente, hay que tener en cuenta que también presenta un comportamiento refractario ya que resiste sin reblandecerse ni deformarse temperaturas superiores a los 1000 °C. Ello es debido a que su temperatura de cocción es del orden de los 1300 °C.

Figura 1. Curva de absorción de ruido en función de la frecuencia.

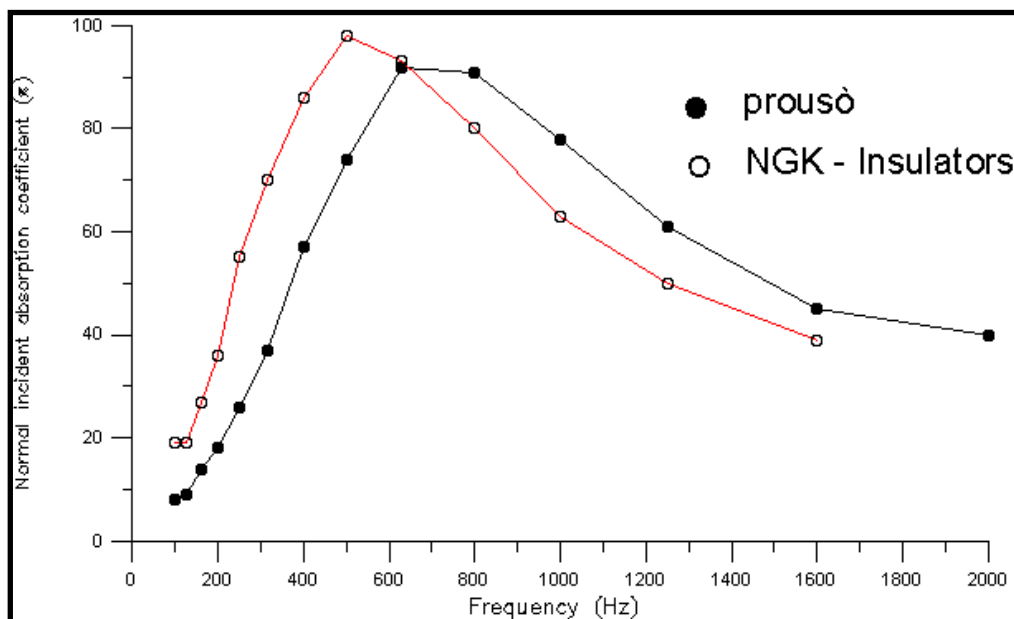
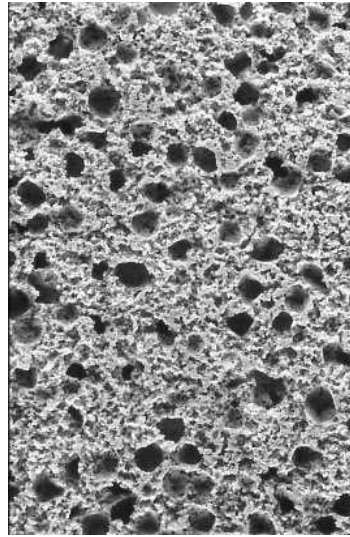


Figura 2. Textura de *PROUSO*



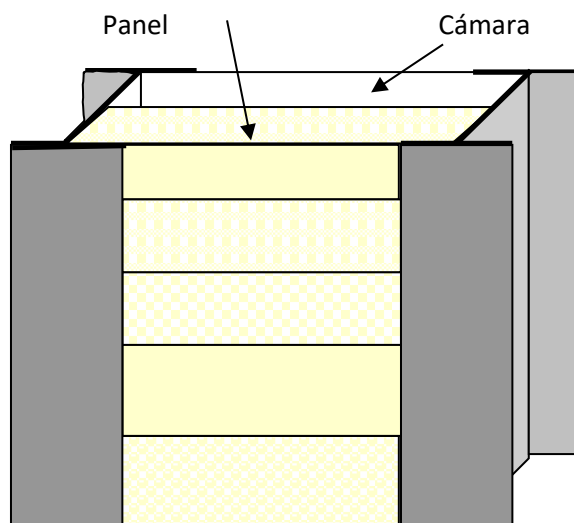
Aplicabilidad de PROUSO

Sus aplicaciones, como material con buenas propiedades mecánicas y de aislamiento acústico, las encontramos en las barreras acústicas emplazadas en las vías férreas y carreteras o autopistas, en túneles y en techos de salas como absorbente del ruido, en conductos de aire, para el aislamiento de salas de máquinas, de molinos, ascensores, *etc.*

Para su utilización como pantalla acústica se construyen barreras de dos a tres metros de altura formadas por placas del material absorbente con espesores de entre 20 a 30 mm y con una placa posterior rígida, dejando en medio una cámara de aire de entre 50 y 200 mm.

También, dadas sus buenas cualidades como aislante térmico, se podría utilizar en paredes exteriores (no de carga) o en pavimentos bajo cubierta y en general en donde haga falta un buen aislante térmico, en la construcción de hornos y en aquellas zonas en donde además haga falta una cierta resistencia mecánica.

Figura 3. Esquema de colocación de las pantallas acústicas.



Conclusiones

En base a las propiedades físicas analizadas, siguiendo las técnicas marcadas por la normativa actual, nos permite proponer el uso de este material dentro del campo del aislamiento acústico (paneles de autopistas, industria, salas de máquinas, sala de ascensores, etc.) ya que absorbe un 95% del sonido en la banda de frecuencias de los 500 Hz. Por otra parte, y dado su buen comportamiento como aislante térmico y buena resistencia mecánica, nos permite ampliar su campo de aplicaciones a aquellas en que es importante un aislamiento térmico o una buena refractariedad y resistencia al fuego i/o una cierta resistencia mecánica, por ejemplo, que pueda actuar como tabique sin necesidad de una estructura que lo soporte como ocurre con otros tipos de aislantes térmicos y acústicos.

PROUSO Está patentado como “Material cerámico aislante de baja densidad”, P 9301737.5; código de patente CP - 000348

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer el poder trabajar en este campo de investigación al hecho de pertenecer al Grupo de Investigación de Calidad de “Recursos Minerales: yacimientos, aplicaciones y sostenibilidad”, Ref. 2005SGR 00589.

MODELO DE CÉLULA ELETROQUÍMICA PARA ESTUDO DA REMEDIAÇÃO DE SOLOS

Garrido Assis, O.B. y Silva, E.R.

Embrapa Instrumentação Agropecuária - Rua XV de Novembro, 1452. 13560-70 São Carlos, SP, Brasil. odilio@cnpdia.embrapa.br.

Model of electrochemical cell for soil remediation evaluation

Abstract

In this work the preliminary results of a lab scale evaluation of electrokinetic technique for the removal of organic contaminants in soil are presented. A simple cell was constructed, and a basic methodology was followed. The method consists in provoke the migration of ionized or polar specimens solved in aqueous solution in direction of the opposite charged electrode. Phenol (C₆H₅OH) and herbicide atrazine (6-chlorine-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4 diamine), was chosen as standard contaminants. The testes were performed in function of charge application time, mapping the pH between electrodes and the concentration assessed by absorbance measurements in ultra-violet region. The best results were attained for migration in water without particulate medium. The presence of soil reduces the efficiency of the process.

Keywords: electrokinetic remediation, water and soil purification, electrochemical process, phenol, atrazine.

Introdução

O uso de técnicas eletrocinéticas e suas variantes têm apresentado resultados promissores em processos de eliminação de contaminantes químicos presentes em águas e em meios porosos. Essas técnicas têm como princípio a migração de espécies sob a ação de um campo elétrico aplicado por meio de eletrodos, gerando no sistema uma camada difusa móvel que arrasta com ela os compostos polares presentes em solução. Na presença de meios com superfícies sólidas, como solos ou demais sistemas particulados, estes são consideradas fixos com relação ao movimento da camada, sendo a este fenômeno dado o nome de eletrosmose [1]. O processo de migração por eletrosmose torna-se mais eficaz quando os compostos transportados estão carregados ionicamente. Nessas condições algumas substâncias separam-se sob pH elevados e circunstâncias redox variadas. Em princípio, as técnicas eletrocinéticas são passíveis de aplicação em qualquer meio permeável humidificado, onde o contaminante a ser removido pode ser um composto do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, adsorvido ou não, sob a superfície sólida, ou de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e não polar) em solução [2]. O efeito eletrosmótico se dá como resultado do estabelecimento de gradientes elétricos e hidráulicos no meio [3]. As principais aplicações práticas da eletrosmose em solos têm sido a remoção de hidrocarbonetos [4] e de metais, como a migração de íons Cu²⁺ e Cd(II) de águas e de solos contaminados pela indústria de baterias [5]. Acar et al. [6] avaliaram o uso da técnica na extração de fenol em kaolinita também com bons resultados e Assis & Silva [7] recentemente empregaram a técnica na recuperação de filtros cerâmicos.

Neste trabalho apresentamos o modelo de uma cela eletroquímica adequada para a avaliação, em escala laboratorial, da eficiência da técnica na descontaminação de solos. O principal objetivo foi o de estabelecer uma metodologia mínima para aferir a eficiência da migração de compostos orgânicos em meios particulados. O fenol e o herbicida atrazina foram eleitos como contaminantes testes. O fenol foi escolhido não somente por sua toxicidade, mas igualmente por apresentar uma alta solubilidade em água e ser um dos principais resíduos das refinarias de óleo, indústrias de plástico, tintas e pesticidas. O agrotóxico atrazina, um herbicida é amplamente empregado no Brasil no controle geral de ervas daninhas, faz parte do grupo das s-triazinas que são compostos de alta mobilidade e persistência, além de danosos à saúde humana.

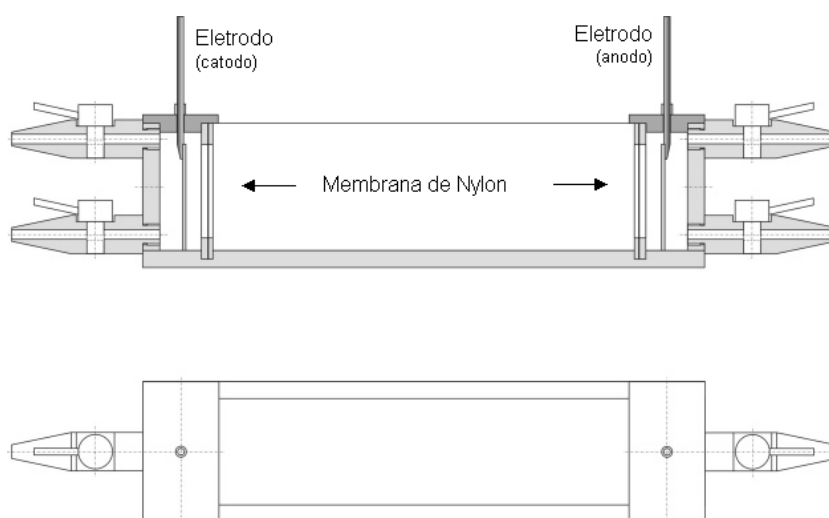
Materiais e Métodos

A cela eletroquímica foi confeccionada em acrílico para um volume total de 1125 cm³ e um volume preenchido com solo de 850 cm³ e paredes com 0,8 cm de espessura. Duas câmaras para fixação dos eletrodos foram definidas por separação via membranas permeáveis de nylon monofilamento com abertura de malhas de 20 µm e espessura do fio de 60 µm diâmetro, de fabricação TEGAPE®. Essas

câmaras são acopladas a um sistema de alimentação e retirada de líquido, promovendo a circulação do eletrólito e remoção do contaminante migrado (Figura 1). O objetivo foi limitar o solo em um volume definido, permitindo a avaliação da alteração de concentração na proximidade dos eletrodos. As dimensões gerais da célula são: 26,65 cm de comprimento, 20,00 cm de separação entre as membranas, 6,78 cm de altura e 6,50 cm de largura. Os eletrodos foram confeccionados de titânio de composição comercial.

O meio poroso avaliado foi solo do tipo latossolo roxo distrófico, argiloso, comum na região sudeste do Brasil. As contaminações (fenol e atrazina) foram conduzidas de forma controlada a partir de soluções estoques na concentração de 11 mg mL^{-1} . A atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4 diamina empregada foi produto de origem comercial da Primestra Gold, Syngenta. Os testes foram realizados sob tensão de 60 V (DC) e corrente constante de 5,0 mA aplicadas diretamente nos eletrodos. A medida da eficiência do processo foi realizada ao longo do tempo pelo mapeamento do pH ao longo do comprimento da cela, tomados do anodo para o cátodo e por medidas da densidade ótica, espectroscopia de UV-Vis, em amostras retiradas nos compartimentos dos eletrodos, tomando as absorvâncias no comprimento de onda 270 nm para o fenol e em 223 nm para a atrazina. Empregou-se pH-metro (*Analion V 621*) e um espectrofotômetro *Shimadzu UV-1601PC*. Com base nestas correspondências tornou-se possível estabelecer relações de proporções numéricas das concentrações resultantes do ensaio eletroquímico. Como referência, medidas iniciais foram realizadas somente na presença do eletrólito, ou seja, na ausência do solo. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

Figura 1. Perfil de distribuição das partes na cela eletroquímica.

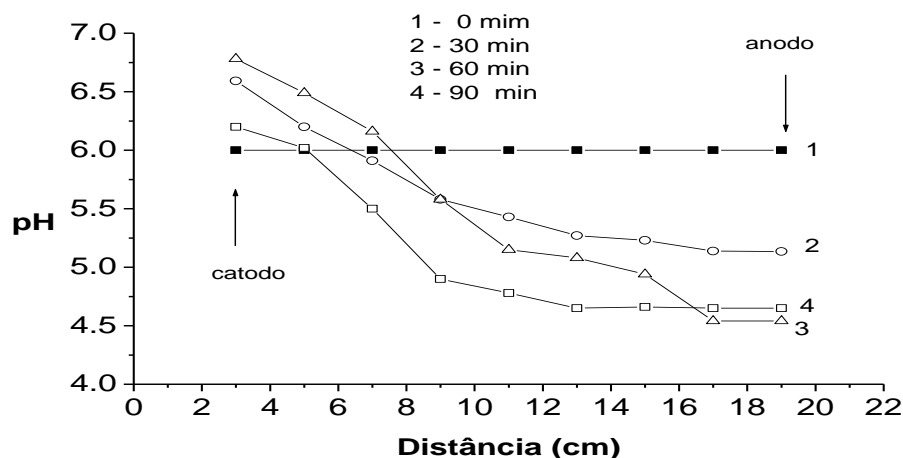


Resultados e discussão

Migração de Fenol na Ausência de Solo

Na Figura 2 temos o perfil de pH tomado ao longo do comprimento da célula para a água contaminada com fenol. De um modo geral, observa-se um comportamento similar para todos os tempos medidos, com um aumento gradual da acidez na direção do anodo. Este efeito é esperado e indica o processo eletroquímico com o estabelecimento de concentrações básicas no catodo e ácidas no anodo, estabelecidas principalmente por mecanismos de eletrólise.

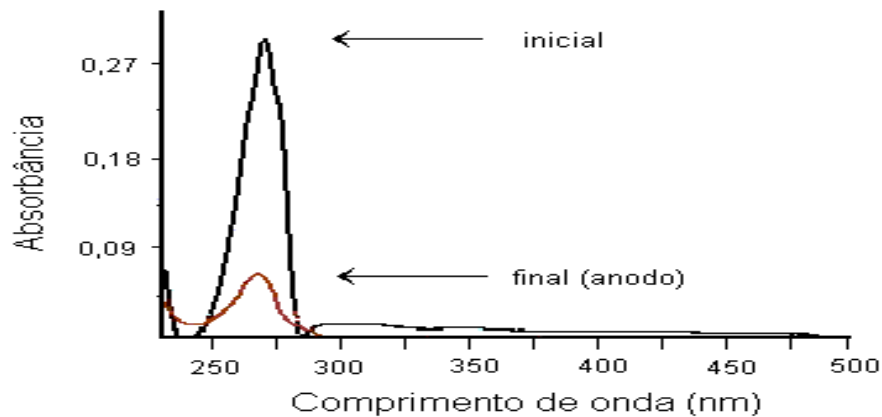
Figura 2. Variação do pH ao longo da célula para tempos crescentes de operação (contaminante fenol).



Com a manutenção da tensão a migração dos íons hidrogênio é favorecida em direção ao anodo e dos grupos hidroxilas para o catodo, arrastando assim o fenol em solução. Para períodos superiores a 30 minutos tem-se uma queda significativa do pH a partir do catodo, com estabilização em torno de 4,5 próximo ao anodo. Essa queda para valores abaixo do pH inicial, medido em 6,0, não pode ser interpretada apenas como resultado da migração do fenol, mas também por processos simultâneos de eletrólise decorrente da carga aplicada. Segundo Acar et al. [6], o processo eletroquímico promove a movimentação de produtos da eletrólise da água (OH^- e H^+) estabelecendo um fluxo de moléculas influenciadas pelos gradientes de potencial elétrico, hidráulico e químico. Como a molécula de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) apresenta alta solubilidade em água devido a presença de grupos hidroxilas, sua inserção no meio fará com que os fenóis com seus grupos OH^- tomem parte da migração dos grupos OH^- resultantes do processo eletrolítico da água. O efeito da migração pode ser melhor visualizado comparando, por exemplo, os espectros de absorção do fenol, realizadas em amostras coletadas na região dos eletrodos. Na Figura 3 temos ilustrado as intensidades obtidas inicialmente e após os 90 minutos de aplicação da carga em amostra recolhida próxima ao anodo. Os espectros indicam uma redução significativa das intensidades da absorção em seu comprimento de onda típico, próximo a 240-270 nm.

De uma forma geral esses resultados confirmam o processo de drenagem das moléculas de fenol junto com grupos hidroxilas em direção ao catodo devido a polaridade do campo. Com base na curva de calibração, os resultados de absorvância indicam que após as aplicações de correntes por 90 minutos, ocorre uma redução proporcional de 62% da quantidade de fenol na região do anodo com acréscimo de concentração proporcional no catodo. A migração só não é total devido a fatores como a oxidação e adsorção do fenol no eletrodo, como também a formação de outras espécies de alta solubilidade em água [8], reduzindo a eficiência do processo e conduzindo a uma estabilização dos parâmetros medidos.

Figura 3. Espectros de UV-Vis para amostras coletadas na região do anodo, no início e após 90 minutos de experimento (contaminante fenol).



Migração do herbicida Atrazina

De forma similar, a Figura 4 apresenta os resultados da variação do pH em função do tempo, tomados ao longo do comprimento da célula para a reação na solução contaminada com o herbicida atrazina, indicando comportamento parecido ao do fenol, embora menos acentuado. O fenol e a atrazina possuem estruturas similares, caracterizados por nitrogenados heterocíclicos (estrutura de anel). A molécula da atrazina pode sofrer hidrólise dando origem ao metabólito hidroxiatrazina, que é igualmente um composto tóxico [9]. De uma forma geral, vemos que a eletromobilidade da atrazina é bem inferior à observada para o fenol, o que traduz em uma menor eficiência de migração no meio aquoso, o que pode ser comprovado pelas intensidades das absorbâncias medidas no anodo, Figura 5, correspondendo a uma eficiência da ordem de 28 %, bem inferior aos valores obtidos para o fenol.

Figura 4. Variação do pH ao longo da célula para tempos crescentes de aplicação de operação (contaminante atrazina).

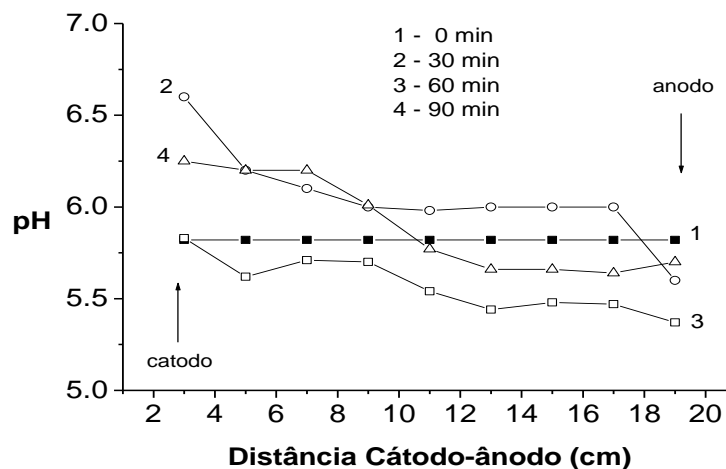
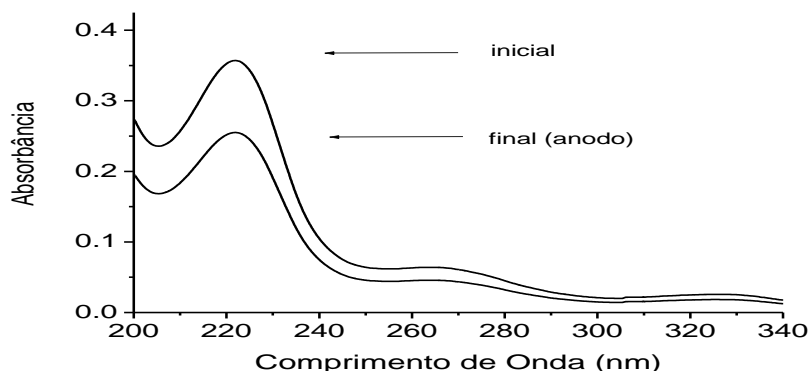


Figura 5. Espectros de UV-Vis para amostras coletadas na região do anodo, no início e após 90 minutos de experimento (contaminante atrazina).



Medidas na Presença de Solo

A variação do pH em função do tempo, tomados ao longo do comprimento da célula para a reação na presença de solo indica comportamento similar para a atrazina e para o fenol, para a atrazina este é menos acentuado. O fenol e a atrazina possuem estruturas similares, caracterizados por nitrogenados heterocíclicos (estrutura de anel). A menor mobilidade da atrazina acentua-se na presença do solo, reduzindo a eficiência do processo eletroquímico, claramente observado pelas intensidades das absorvâncias medidas na região do anodo (Figura 6). A Tabela 1 sumariza os resultados numéricos obtidos nos ensaios realizados.

Figura 6. Espectro de UV-VIS das amostras contidas na cela com solo, coletadas na região do anodo, no início e no final de 120 minutos de experimento.

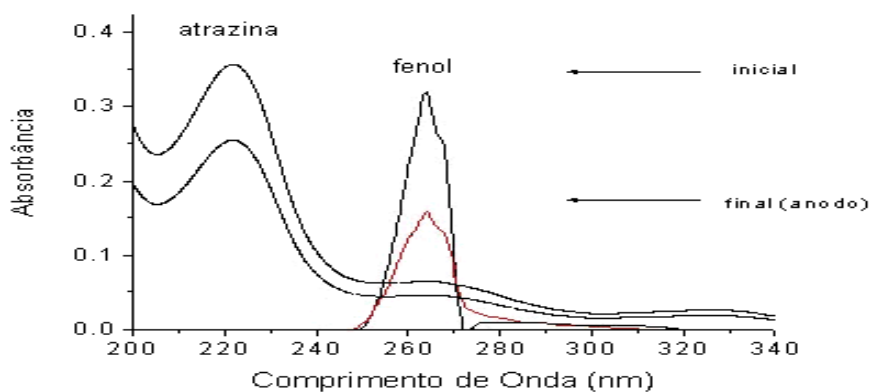


Tabela 1. Eficiência da remoção de contaminantes em água e solo.

Cela Eletroquímica	Eficiência Relativa de Remoção (%)	
	Fenol	Atrazina
Preenchimento		
Água destilada	62	28
Água e solo	49	12

Conclusões

Embora as eficiências sejam fortemente dependentes do tipo de contaminante e do meio, os resultados deste trabalho confirmam que técnicas eletroquímicas podem ser empregadas na remediação ou purificação de meio líquidos ou solos, contaminados por compostos químicos. Embora não foram alcançadas altas eficiências de remoção, não houve neste momento o objetivo de estabelecer parâmetros otimizados de operação. De uma forma geral, montagens simples poderão ser realizadas tornando esta uma técnica promissora na aplicabilidade *ex-situ*. A aplicação de carga em água, na ausência de solo, resultou evidentemente, em maior extração dos contaminantes, indicando o alto potencial da aplicação dessas técnicas na purificação de meios aquosos contaminados. De uma forma geral, o princípio da eletroosmose empregado como técnica de purificação é uma metodologia simples e, com parâmetros otimizados, pode vir a ser empregada como metodologia coadjuvante, com razoável eficiência, na recuperação de meios particulados contaminados em larga escala.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao CNPq e Embrapa por recursos disponíveis.

Bibliografia

1. Crockford, H. D. 1977. Fundamentos de físico-química. 1.ed. Rio de Janeiro. Ed. LTC.
2. Gale, R. W., Li, H. & Acar, Y. B. 1994. Soil Decontamination Using Electrokinetic Processing. Environmental Oriented Electrochemistry. Amsterdam. Elsevier.
3. Denisov, G., Hicks, R. E. & Probstein, R. F. 1996. J. of Colloid and Interface Science. 178, 309.
4. Acar, Y. B., Hamed, J., Alshwabkeh, A. N. & Gale, R. J. 1994. Geotechnique. 2, 239.
5. Viadero, R. C. J., Reed, B. E., Berg, M. & Ramsey, J. 1998. Separation Science and Technology. 33, 1833.
6. Acar, Y. B., Li, H. & Gale, R. J. 1992. J. Geotech. Engrg. ASCE. 118, 11.
7. Assis, O.B.G. & Silva, E.R. 2005. Materials Science Fórum, 498-499, 594.
8. Ferreira, M. 2000. Estudos da Oxidação Eletroquímica de Substâncias Fenólicas. São Carlos. 131p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
9. Armstrong D.E. & Chesters, G. 1968. Environmental Science & Technology, 9,683.

RETENCIÓN DE ION AMONIO (NH₄⁺) POR ZEOLITAS NATURALES MEXICANAS (CLINOPTILOLITAS)

González, M., Flores, J., Aduna, E. y Maubert, M.

Departamento de Ciencias Básicas, Div. CBI, Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, México D.F. C.P. 22000 amf@correo.azc.uam.mx

Natural zeolites (clinoptilolite), for ammonia removal

Abstract

Cation exchange on natural zeolites (NZ's) is among methods most employed for the removal of ammonium to prevent environmental pollution. This study deals with the application of natural zeolites particularly abundant in Mexico, Clinoptilolite-rich tuffs from San Luis Potosí and Oaxaca was investigated. Zeolites mineral specie has unique properties which are dependent upon its various crystal structures and thus the type of inner cavities, pores, their size, and form. Many of these properties are especially desirable for environmental protection, such as cation exchange capacity, ammonium capacity, etc. Physicochemical and mineralogical characteristics of the mineral samples were investigated using various techniques. The determination of the cation exchange capacity was carried out in a batch adsorber consisting of a 500 ml Erlenmeyer flask to which 400 ml of a solution of known initial concentration of ammonium was added. Afterwards it was added 1 g of zeolite and the solution was kept in continuous agitation (120 rpm) for 720 min (12 h) at 30 ° C. Samples were taken regularly from the batch reactor and titrated with 0.05 N (50 meq) of NaOH solution, using chlorophenol red as chemical indicator. Kinetic adsorption curves were obtained by varying the mass, the particle diameter of Clinoptilolite and the concentration of ammonia ion. Ion exchange isotherms were thus obtained from these curves. The characterization in each stage of the NZ's was carried out by means DRX, and the N₂ adsorption at 77 K. The best results obtained were those from the modified NZ's, because they showed a greater cation exchange capacity for the ammonium and the sequence in meq/g zeolite is the next: H-ClisLP (2,4196) > H-ClisOAX (2,3871) > Na-ClisLP (2,2487) > Na-ClisOAX (2,1995) > Ca-ClisLP (2,0489) > Ca-ClisOAX (1,98) > ClisLP (1,8489) > ClisOAX (1,8296).

Key words: natural zeolites, clinoptilolite, ion exchange.

Introducción

Las Zeolitas Naturales son minerales secundarios los cuales pueden ser definidos como silicoaluminatos hidratados cristalinos de cationes alcalinos y alcalinotérreos, que consisten de estructuras cristalinas tridimensionales de tetraedros (Si, Al) O₄, los cuales están unidos entre sí por átomos de oxígeno (Mumpton, 1984; Flanigen 1983; Gottardi, 1985). Su estructura contiene canales y poros generalmente ocupados por moléculas de agua formando una esfera de hidratación alrededor de cationes tales como Na, K, Ca y Mg, el agua puede evaporarse al ser calentadas alrededor de 250°C y recuperada a temperatura ambiente (Gottardi, 1985), los cationes pueden ser intercambiados del interior de las cavidades y poros de la zeolita sin ningún cambio estructural de ésta (Mumpton, 1984).

Lo anterior les proporciona propiedades de adsorción y de intercambio iónico. Basándose en sus propiedades únicas, incluyendo su bajo costo, la amplia distribución a nivel mundial de sus depósitos, más de 300,000 t de zeolitas naturales se emplean anualmente en los EEUUAA; Japón; Italia; Bulgaria; Cuba y otros países en el mundo, las ZN's han sido utilizadas en numerosas áreas de aplicación, tales como: tratamiento de aguas residuales (de origen doméstico, industrial y agrícola); agregado en fertilizantes y acondicionadores de suelos; en cementos puzolánicos y concretos; material de relleno en la industria del papel; suplemento alimenticio en la dieta animal de aves; separación del nitrógeno-oxígeno del aire; catalizadores en la reformación del petróleo, etc. (Mumpton, 1978).

Existen, además, otros factores que contribuyen a la variación de las propiedades de adsorción, tales como la relación Si/Al en la estructura de la zeolita, el tamaño y volumen de poro, el tipo de los sitios de adsorción, el tamaño y forma de jaulas y canales de su estructura (Flanigen, 1984). Además de las aplicaciones comerciales ya mencionadas, las Zeolitas Naturales (por ejemplo, la Clinoptilolita) tienen la capacidad de capturar e inmovilizar el ion amonio en su estructura, reduciendo la intensidad de olores y la contaminación en el ambiente.

La capacidad de intercambio catiónico total (CIC), es una de las características más importantes que proporciona a las diferentes especies de zeolitas su importancia en la protección ambiental a nivel industrial y representa el número de cationes disponibles para el intercambio (Semmens, 1984).

El objetivo del trabajo que se presenta concierne con el uso de materiales de bajo costo provenientes de dos yacimientos de la República Mexicana ricos en Clinoptilolita: Ventilla Carrera Torres en el Estado de San Luis Potosí (CliSLP) y de Etlá, en el Estado de Oaxaca (CliOAX), como intercambiadores iónicos de ion amonio y su posible aplicación en la conservación del ambiente.

Materiales

Se recolectaron muestras como rocas sedimentarias de color característico de los yacimientos de Ventilla Carrera Torres en el Estado de San Luis Potosí (CliSLP) y de Etlá, en el Estado de Oaxaca (CliOAX), la caracterización de estas mostró que se trataban de tobas zeolíticas ricas en Clinoptilolita con presencia en menores cantidades, de Mordenita para CliOAX y de feldespato de potasio, hematita, biotita y cuarzo en ambas muestras.

Metodología

La Clinoptilolita proveniente directamente de los yacimientos fue molida, lavada con agua desionizada, secada y tamizada, se utilizó una parte de estas muestras como tal sin tratamiento específico (CliSLP y CliOAX). Posteriormente, se purificaron por medio de lavados con agua oxigenada (H_2O_2) y por último con una solución 0,5N de HCl (H-CliSLP y H-CliOAX). Las muestras purificadas se intercambiaron con soluciones 1M de NaCl (Na-CliSLP y Na-OAX) y $CaCl_2$ (Ca-CliSLP y Ca-OAX). Se realizaron para cada una de ellas, pruebas en lote en un vaso de precipitado con 400 mL de NH_4Cl de concentración inicial 1000 ppm (18.7 meq) a 30 °C, en agitación continua. A cada muestra se le midió la temperatura y el pH, se tituló con una solución de NaOH 0.05 N (50 meq) utilizando rojo de fenol como indicador. Las muestras se mantuvieron en un agitador electrónico *Orbit Environ-Shakers* Mod. 4628 (*Lab-Line*).

Para conocer la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de las zeolitas, se tomaron alícuotas (1,0 mL) cada cierto tiempo y para los estudios de equilibrio, se obtuvieron las isotermas de intercambio iónico variando la masa, el tamaño de partícula y la concentración del ion amonio NH_4^+ , para lo cual se extrajeron muestras en los siguientes tiempos: 0,5 min, cada minuto entre 1,00 y 10 min y por último cada 30 min hasta los 720 min, tiempo en el que la zeolita se encontraba saturada y en equilibrio con la solución. A partir de dichas curvas cinéticas, se obtuvieron las isotermas de adsorción para las diferentes muestras.

La composición química y la mineralógica de cada uno de los materiales se determinaron por espectrometría de fluorescencia (EDX) (*Oxford-Link*) y difracción de rayos X (DRX) (*Philips X'Pert Pro*) de polvos, respectivamente.

La morfología de las ZNs se determinó por Microscopia electrónica de barrido MEB (*LEO 440 Zeiss-Cambridge*), el área específica y la caracterización textural por el método adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición (77 K), BET (*ASAP 2020 Micromeritics*).

Resultados y discusión

A continuación, se muestran las micrografías de los materiales obtenidas por MEB (Figuras 1 y 2) en donde se observa una mejor visualización de los cristales en las muestras después del tratamiento ácido. La Clinoptilolita CliSLP tiene una morfología semejante a plaquetas. La Clinoptilolita CliOAX se presenta en forma tabular o en plaquetas facetadas, la Mordenita presente en menor cantidad, se encuentra bajo la forma de pequeñas agujas. En ambas se observa también, la presencia de algunas impurezas.

Los resultados de DRX y el análisis elemental del material de estudio (EDX), muestran que se trata de tobas zeolíticas ricas en Clinoptilolita, siendo de mayor tenor la de San Luis Potosí (90%), se observa también que el tratamiento con HCl llevó a cabo una purificación de los materiales al eliminarse algunos de ellos considerados indeseables, Tabla 1.

Figura 1. Micrografía de Clinoptilolita (H-ClisLP)

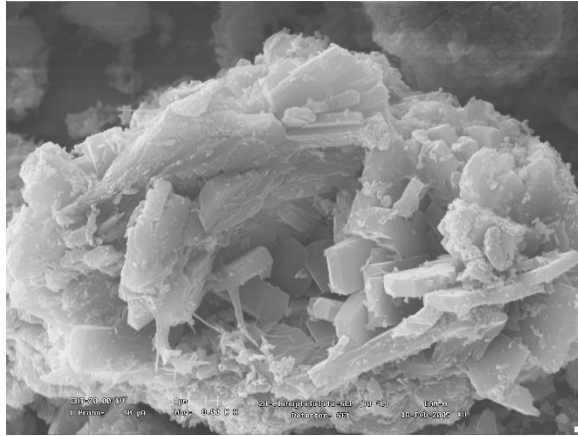


Figura 2. Micrografía de Clinoptilolita (H-ClisOAX)

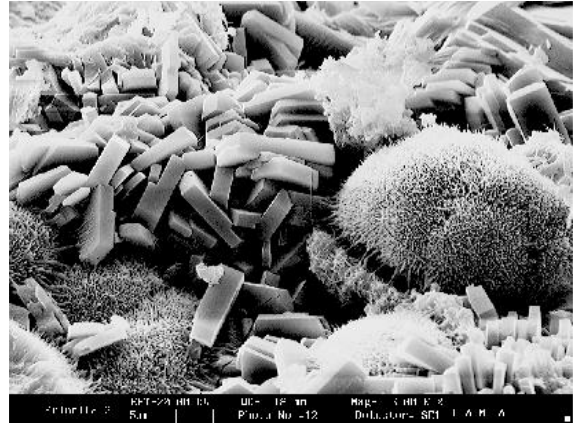


Tabla 1. Mineralogía de las tobas zeolíticas sin tratamiento y modificadas.

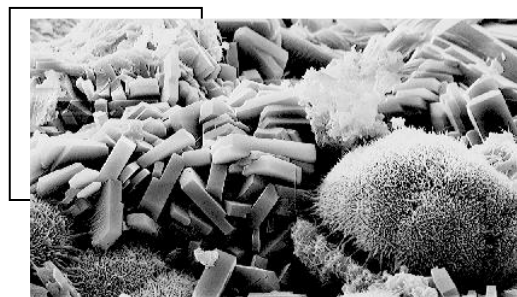
Fases cristalinas presentes DRX							
ClisLP	H-ClisLP	Na-ClisLP	Ca-ClisLP	ClisOAX	H-ClisOAX	Na-ClisOAX	Ca-ClisOAX
Clinoptilolita	Clinoptilolita	Clinoptilolita	Clinoptilolita	Clinoptilolita > Mordenita	Clinoptilolita > Mordenita	Clinoptilolita > Mordenita	Clinoptilolita > Mordenita
Feldespato de potasio	Feldespato de potasio	Feldespato de potasio	Feldespato de potasio	Feldespato de potasio	Feldespato de potasio	Feldespato de potasio	Feldespato de potasio
Biotita	Biotita	Biotita	Biotita	Biotita	-	-	-
Cuarzo	-	-	-	cuarzo	-	-	-
Hematita	-	-	-	Hematita	-	-	-

En la Tabla 2, se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas de los materiales con y sin tratamiento, los elementos predominantes como es lógico fueron el silicio y el aluminio, se muestra únicamente la relación Si/Al, parámetro que indica el grado de acidez de las zeolitas. Así mismo, se muestran los principales cationes que las componen. Otro parámetro importante es el área específica la cual muestra un gran incremento con el tratamiento ácido. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) muestra una cierta correlación con dicho incremento.

En la estructura de la Clinoptilolita hay dos canales principales paralelos al eje c, formados por anillos de 10 miembros (átomos de Oxígeno), también existe un canal C, formado por anillos de 8 miembros; existen dos sitios de intercambio C1 y C2, cada uno de ellos en los dos canales principales paralelos al eje c y en ambos casos, el catión se encuentra enlazado al aluminio en un solo lado y además a moléculas de agua. El sitio C2 es solamente ocupado por Ca, mientras que los cationes monovalentes y el resto de los divalentes están presentes en los sitios C1 (Alberti, 1975). Lo anterior explica la factibilidad de intercambio de los cationes internos con los de la solución de intercambio Tabla 2.

A continuación, en las Figuras 3 y 4 se presentan las isoterms de adsorción obtenidas de las curvas cinéticas para todos los minerales estudiados, los datos experimentales de equilibrio correlacionaron de manera excelente con el modelo de Langmuir o Isoterma tipo I. La linearización de llevó a cabo con la finalidad de encontrar la constante de equilibrio K (constante de Langmuir) mostrada en la Tabla 2, para cada uno de los experimentos. En la misma Tabla 2 se encuentran los valores de la CIC determinados a partir de las isoterms.

Cabe señalar que los coeficientes de correlación para dichas isoterms, se encuentra en el intervalo 0.97-0.99.



Los resultados obtenidos mostraron que las Zeolitas Naturales de San Luis Potosí y Oaxaca con teniendo principalmente Clinoptilolita, tienen una elevada selectividad por el ion amonio, sin embargo, las ZNs modificadas tuvieron una mayor capacidad de intercambio para el amonio mostrada en la siguiente secuencia en meq/g de zeolita: H-CliSLP (2,4196) > H-CliOAX (2,3871) > Na-CliSLP (2,2487) > Na-CliOAX (2,1995) > Ca-CliSLP (2,0489) > Ca-CliOAX (1,98) > CliSLP (1,8489) > CliOAX (1,8296).

El intercambio iónico selectivo es un proceso alternativo para la remoción del ion amonio de aguas residuales, cuando se tienen los intercambiadores apropiados (Kugelmann, 1976). Los minerales naturales como las zeolitas (Clinoptilolita) se han mostrado desde hace tiempo y en recientes estudios, con capacidades de adsorción selectiva para el ion amonio, mucho mayores que para otros cationes en aguas residuales (Ames, 1960; Mercer et al., 1970; Kugelmann, 1976; Koon y Kaufman 1975; Klieve y Semmens, 1980, Amicarelli et al., 1987; Kalló, 1995; Liberty et al., 1995; Colella, 1996; Pansini, 1996; Chmielewska, 1998; Galindo et al., 2000; Chmielewska, 2002; Leyva et al., 2003).

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de las tobas zeolíticas sin tratamiento y modificadas.

Zeolita	Si/Al	Cationes intercambiables (EDX)	Área específica BET (m ² /g)	CIC meq/L	K Langmuir (l/meq)
CliSLP	4,40	Mn>K>Ca	25,31	1,849	0,9792
H-CliSLP	4,74	K>Ca>Na	112,8	2,419	0,9914
Na-CliSLP	4,72	Na>K	61,15	2,249	0,9937
Ca-CliSLP	5,34	Na>Ca	68,34	2,049	0,9971
CliOAX	5,15	Na>K>Ca	59,62	1,829	0,9734
H-CliOAX	4,75	Na>K>Ca>	219,4	2,387	0,9968
Na-CliOAX	6,00	Na>>K>Fe>Ca	149,1	2,199	0,9896
Ca-CliOAX	4,75	K>Ca~Na	82,92	1,980	0,9873

Figura 3. Isotermas de adsorción de Clinoptilolita de San Luis Potosí, México: CliSLP, H-CliSLP, Na-CliSLP y Ca-SLP

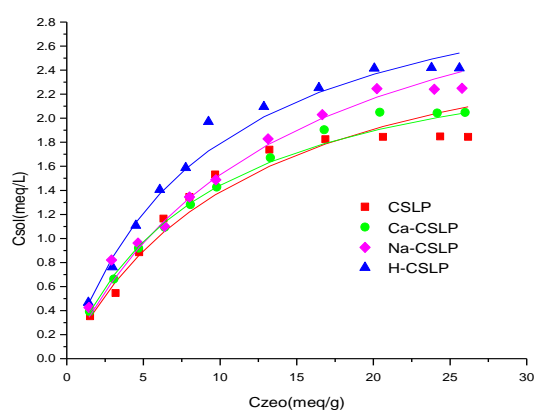
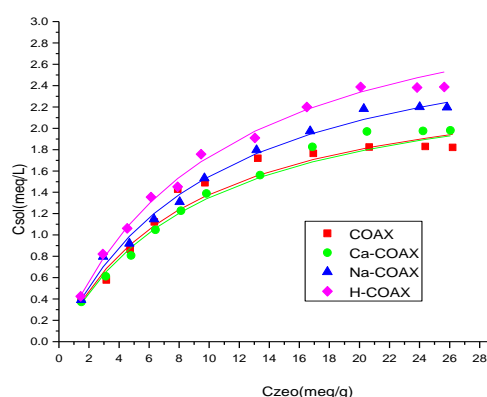


Figura 4. Isotermas de adsorción de Clinoptilolita de Oaxaca, México: CliOAX, H-CliOAX, Na-CliOAX y Ca-CliOAX



La investigación realizada confirma las propiedades de la Clinoptilolita en el intercambio de ion amonio, además la capacidad de intercambio depende de la composición química de las zeolitas, la diferencia entre las clinoptilolitas procedentes de dos yacimientos diferentes puede explicarse por el proceso de formación de los minerales zeolíticos y a procesos de alteración en las rocas de origen. También depende del tamaño de partícula utilizado, de la temperatura, tiempo de agitación y el pH entre otros parámetros. Como se ha podido observar en el presente estudio y en la literatura, el intercambio

iónico selectivo es un proceso alternativo para la remoción del ion amonio de aguas residuales, cuando se tienen los intercambiadores apropiados (Kugelmann, 1976). Los minerales naturales como las zeolitas (Clinoptilolita) se han mostrado desde hace tiempo y en recientes estudios, con capacidades de adsorción selectiva para el ion amonio en aguas residuales, mucho mayores que para otros cationes como mostraron numerosos autores, a saber, Ames, 1960; Mercer et al. (1970); Kugelmann, 1976; Koon y Kaufman 1975; Klieve y Semmens, 1980, Amicarelli et al., 1987; Kalló, 1995; Liberty et al., 1995; Colella, 1996; Pansini, 1996); Chmielewska, 1998; Galindo et al., 2000; Chmielewska, 2002; Leyva et al., 2003.

Conclusiones

La investigación realizada, confirma las propiedades de la Clinoptilolita en el intercambio de ion amonio. Así mismo, la capacidad de intercambio depende de la composición química de las zeolitas, la diferencia entre las clinoptilolitas estudiadas, procedentes de dos yacimientos distintos, puede explicarse por el proceso de formación de los minerales zeolíticos y por procesos de alteración en las rocas de origen. También, depende de la densidad de carga superficial, del tamaño de partícula utilizado, del tiempo de contacto, de la temperatura, tiempo de agitación y del pH, entre otros parámetros.

Cabe señalar, que la viabilidad comercial de las Zeolitas Naturales para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales depende no sólo del costo y de su capacidad de adsorción de ion amonio, sino también de otros posibles factores tales como la biorregeneración de las zeolitas NH_4^+ -saturadas, los efectos de sólidos suspendidos acumulados durante su desempeño, en el uso potencial como fertilizantes que liberen paulatinamente el ion amonio y como acondicionadores de suelos.

Bibliografía

- Ames, L.L., Jr. (1960): Cation sieve properties of clinoptilolite: *Amer. Mineral.* 45, 689-700
- Amicarelli, V., Baldassarre, G., Boghetich, G., Liberti, L. and Limoni, N. (1987): Use of Italian zeolites for demineralization of municipal wastewaters. *2nd Int. Conference on Environmental Protection*, Ischia, Italy, pp.2.A-75-81
- Alberti, A. (1975): *Tschermaks Min. Pet. Mitt.*, 22
- Chmielewska, E. (1998): A possibility of application of Clinoptilolite for water pollution control, *Chemistry for the Protection of the Environment* 3, Plenum Press, New York.
- Chmielewska, E. (2002): Natural Zeolites as ion exchangers in environmental protection, *Environmental Protection Engineering*, 28.
- Colella, C. (1996): Ion exchange equilibria in zeolites minerals: *Mineral deposits*, 31, 554-562
- Flanigen, E.M. (1984): Adsorption properties of molecular sieve zeolites: in *Zeo-Agriculture: Use of natural zeolites in agricultura and aquaculture*, W. G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press, Boulder Colorado, pp. 55-69.
- Galindo, Ch. Jr., Ming, D., Carr, M.J., Morgan, A. and Pickering K.D. (2000): Use of Ca-exchanged Clinoptilolite for ammonium removal from NASA's advanced life-support wastewater system: in *Natural Zeolites for the Third Millenium*. C. Collela and F.A. Mumpton, eds., pp. 363-371. De Frede Editore, Napoli, Italy.
- Gottardi, G. (1978): Mineralogy and crystal chemistry of zeolites: in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds., Pergamon Press, Elmsford, New York, pp. 31-44.
- Kalló, D. (1995): Wastewater purification in Hungary using natural zeolites: in *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton, eds., International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, pp. 341-350
- Klieve, J.R. and Semmens, M.J. (1980): An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Research*, 14, pp. 161-168
- Koon, J.H. and Kaufman, W.J. (1975): Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange: *J. Water Pollution Control Fed.* 47, 448-465.
- Kugelmann, I.J. (1976): Status of advanced waste treatment: in *Handbook of Water Resources and Pollution Control*. H.W. Gehm and J.I. Bregman, eds., Litton Educational Publishing. Pp. 593-633.

- Leyva, R., Aguilar, G., González, L., Guerrero, R. and Mendoza, J.I. (2003): Ammonia exchange on Clinoptilolite from Mineral deposits located in Mexico: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*
- Liberty, L., Lopez, A., Amicarelli, V., and Boghetich, G. (1995): Pollution abatement technologies by natural zeolites: The Rim-Nut process: in *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton, eds., International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, pp. 351-362.
- Mercer, B.W. and Ames, L.L., Touhill, C.J., Van Slike, W.J., and Dean, R.B. (1970): Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange: *J. Water Pollution Control Fed.* 42, Part 2, R95-R107.
- Mumpton, F.A. (1978): Natural zeolites: a new industrial mineral commodity: in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds., Pergamon Press, Elmsford, New York, pp. 3-29.
- Mumpton, F.A. (1984): Natural Zeolites: In *Zeo-Agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, W. G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press, Boulder Colorado, pp. 60
- Pansini, M. (1996): Natural zeolites as cations exchangers for environment protection: *Mineral Deposita*, 31, pp. 563-575.
- Semmens, M.J. (1984): Cation-exchange properties of natural zeolites: In *Zeo-Agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, W. G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press, Boulder, Colorado, pp. 45-55.

VITRIFICACIÓN DE LODOS DE EDAR

Martínez-Manent, S., Noguès, J.M., Avila, G. y García-Vallès, M.

Dpt. Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès, s/n, Barcelona 08028 (España).

1. Introducción

El control del medio ambiente es uno de los temas que cada vez preocupan más, no tan solo a la ciudadanía sino también a los más altos órganos de dirección de los países y de los organismos internacionales. Prueba de ello es la legislación desarrollada por la Unión Europea en los últimos años, tendente a la protección del medio ambiente y prueba de la importancia que ello tiene para la supervivencia de nuestra sociedad en un futuro no muy lejano.

Uno de los puntos importantes es el control de las aguas residuales. Ello afecta directamente a la calidad de nuestros ríos y mares ya que son los receptores directos de dichas aguas. Ello conlleva la puesta en funcionamiento de depuradoras de dichas aguas antes de su vertido.

Todo proceso de depuración implica como resultado del mismo; a) unas aguas limpias que pueden devolverse al cauce superficial de las corrientes de agua, o bien a las aguas subterráneas con el fin de recuperar los niveles freáticos de la zona y b) unos lodos en donde se concentran el material sólido y contaminante que dichas aguas arrastran.

En Cataluña, en el año 2002, se están depurando las aguas de las poblaciones de más de 2000 habitantes con un total de 300 depuradoras en activo, estando previstas la puesta en funcionamiento de las depuradoras, para el resto de las poblaciones, en los próximos años. Esto conlleva una producción de lodos muy importante y que seguirá aumentando tanto por el aumento de habitantes en las poblaciones con EDARS ya existentes como por la construcción de nuevas depuradoras en el resto de municipios. En el año 2000, la cantidad de lodos generados fue de 3,80 Tg de lodos deshidratados, es decir con un 80 % de humedad.

Al analizar cuál es el destino de dichos lodos, se aprecia que, en su mayoría, un 70%, se destinan a la agricultura, con la problemática que dicha aplicación conlleva al producirse un efecto acumulativo en los campos de elementos contaminantes. Ante ello, la legislación europea adopta unas medidas mucho más restrictivas para dicha aplicación exigiendo, aparte de unos niveles máximos de contaminación para dicho uso, unos niveles máximos de elementos contaminantes en los terrenos en donde se pretenda aplicar como abono. El 30 % restante va a vertedero y solo un 0.1% se utiliza en otras aplicaciones.

Ante dicha perspectiva hay que buscar soluciones al gran volumen de lodos que se generan ya que las propuestas de gestión actuales no representan una solución real al problema. La utilización como abono implica a la larga, en la mayoría de los casos, una contaminación a largo plazo de los cultivos y la disposición en vertedero conlleva la saturación de los mismos y un gran coste de gestión de los mismos.

La Comunidad Europea, en su VI Programa de Actuación Medioambiental, plantea para la gestión de los residuos, una política basada en los siguientes puntos:

- Prevención de residuos
- Reutilización de productos y componentes
- Reciclaje de materiales
- Recuperación de energía
- Deposición en vertedero, en las mejores condiciones medioambientales posibles

Una aplicación que se fundamenta en dicha política es la vitrificación de dichos residuos.

2. Fundamentos del proceso de vitrificación.

La vitrificación es un conjunto de procesos mediante los cuales un residuo se incorpora a una matriz vítrea de forma que, los elementos contaminantes, pasan a formar parte de dicha matriz. En este proceso, los elementos contaminantes se enlazan químicamente con la estructura vítrea, pasando a formar parte de esta. Esto es lo que le diferencia de los procesos de encapsulación en que el material contaminante se rodea por una capa del material encapsulante, pero sin existir una reacción química.

Este hecho es el que le da unas altas cualidades de resistencia a la lixiviación del material vitrificado. Las estructuras vítreas están formadas por unidades estructurales unidas de forma aleatoria, no ordenada, y que constituyen el armazón de los vidrios. Los elementos que forman estas unidades estructurales se les denomina formadores de red (Figura 1). En el caso de los vidrios de silicato estas unidades son los tetraedros de Si. Por otra parte, los otros cationes, que entran a formar parte de la composición de un vidrio, se sitúan enlazados con los O de los tetraedros, bien sea rompiendo la cadena de tetraedros de silicio o bien haciendo de puente entre dos tetraedros (Figura 2). A estos cationes se les denomina modificadores de red.

Ejemplos de cationes formadores de red son el Si y el P. Como modificadores de red encontramos la mayoría de los elementos contaminantes como por ejemplo los metales pesados (Figura 3).

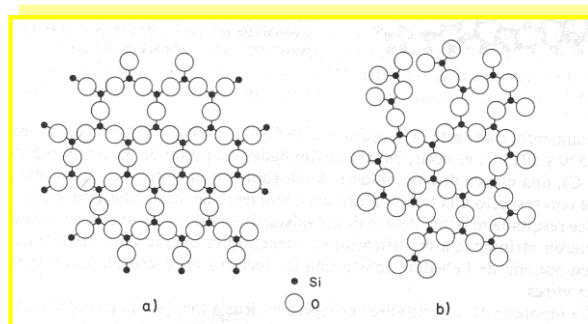


Figura 1. a) Estructura de la materia cristalina; b) estructura de la materia vítrea.

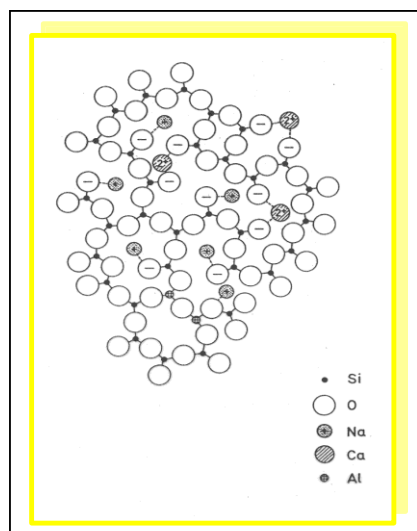


Figura 2. Estructura vítrea con los cationes modificadores.

3. ¿Cuál es el planteamiento del problema?

En los países desarrollados, un mayor control del medio ambiente implica un mayor control en la gestión de los residuos que se generan durante el ciclo de vida de un producto. Tal como veíamos anteriormente las bases en la gestión de residuos son: reutilización, reciclado, aprovechamiento energético y en último lugar el vertido con el mejor tratamiento posible. En cualquiera de estos diferentes

tipos de gestión se genera algún tipo de residuo debido al mismo proceso de gestión y tratamiento al que se somete el residuo. Por ejemplo, en el proceso de tratamiento y recuperación de pilas se genera una amalgama de metales pesados, Ni, Cu, Zn, etc. que no se aprovecha y que, por lo tanto, tiene que ir al vertedero, con un tratamiento previo para su inertización. Por otro lado, estos tratamientos de inertización dejan mucho que desear. En la mayoría de los casos son tratamientos de encapsulación con cemento, silicato sódico, cal, etc. que son fácilmente alterables y por lo tanto lixiviables.

En Cataluña, en el año 2000, se generaron 3,80 Tg de lodos EDAR deshidratados, 6,45 Gg de lodos galvánicos, procedentes de las industrias de tratamiento de superficies. También se generan distintas cantidades de otros tipos de residuos industriales como arenas de fundición, cenizas procedentes de la incineración de RSU, residuos de la recuperación de pilas, etc.

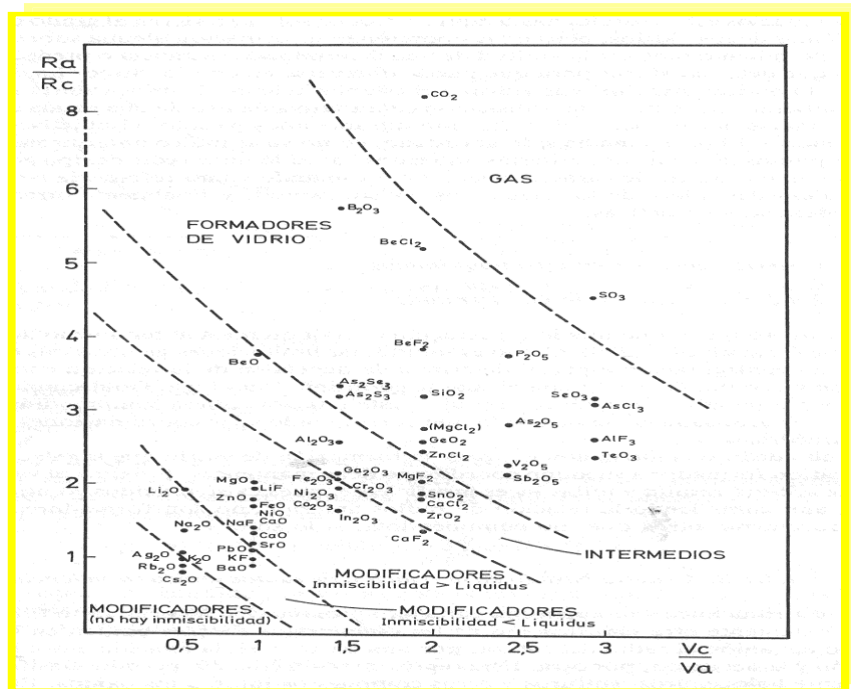


Figura 3. Cationes formadores y modificadores de red.

4. ¿Cuáles son los costes de gestión?

Evidentemente los costes de gestión tienen un valor económico y un valor político. A medida que se aumenta el control sobre los vertidos ilegales se puede aumentar la presión para su vertido y posteriormente aumentar la presión fiscal en el vertido para favorecer su reutilización i/o su reciclaje. Si nos centramos en algunos de los residuos que nos conciernen en esta exposición, los precios en Cataluña quedan reflejados en la Tabla I.

Residuo	Precio
Lodos EDAR	0,07 €/kg
Lodos galvánicos	0,19 €/kg
Cenizas volantes de RSU	0,08 €/kg

Tabla I. Precio de los residuos en Cataluña.

5. Tipo de gestión propuesta

Veamos la composición química de unos lodos EDAR y de lodos galvánicos que pueden representar una composición promedio de estos materiales (Tabla II).

La composición de los lodos EDAR, nos muestran unas composiciones silíceas, complejas, que son similares a las de algunas rocas con puntos de fusión no excesivamente altos (1300 °C) y viscosidades de los líquidos bajas a estas temperaturas, por ejemplo de basaltos. Por otra parte, la mineralogía correspondiente, principalmente los piroxenos y espinelas (Figura 4), desarrolladas a partir de dichos fundidos, permiten la incorporación de la mayoría de los elementos contaminantes presentes en dichos residuos. Al mismo tiempo estos elementos, al formar parte de la estructura vítrea o de los minerales formados a partir de ella, son de difícil extracción, no lixiviando dichos materiales en condiciones estándar, según las normas de análisis correspondientes.

%	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Lodos EDAR	1,62	3,47	14,13	33,77	8,66	1,79	2,7	27,15	0,167	4,89
Lodos Galvánicos	1,30	2,49	---	---	---	---	---	30,81	0,054	0,92

%	NiO	Cr ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO	V ₂ O ₅	PbO	BaO	CdO	MnO
Lodos EDAR	---	---	0,13	0,33	0,13	---	---	---	---	---
Lodos Galvánicos	6,83	50,85	6,59	0,20	---	0,035	0,043	0,037	0,009	0,003

Tabla II. Composición química de lodos EDAR y galvánicos en Cataluña.

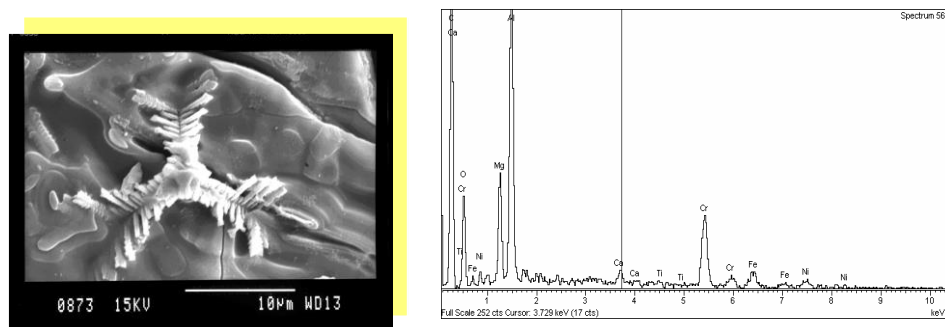


Figura 4. Fotografía realizada al microscopio electrónico de una espinela, a la derecha se observa su correspondiente difractograma de rayos X.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, la metodología de gestión que proponemos consiste en utilizar los lodos EDAR, modificando su composición con otros residuos y/o alguna materia prima para optimizar su composición, como matriz vitrificable para la incorporación de otros residuos peligrosos y de difícil gestión que, de esta forma, quedan perfectamente inertizados.

Uno de los objetivos que, en general, creemos que ha de tener un material reciclado, es el de que, éste, ha de tener una cualidades iguales o mejores que las del producto industrial, obtenido a partir de materias primas naturales. Las aplicaciones posibles para este material hay que buscarlas entre aquellas que comporten un gran volumen de producción y un cierto valor añadido. Un producto de este tipo podría ser el pavimento industrial o para utilización en paseos o zonas públicas (Figura 5) y que requieran una gran resistencia a la abrasión. Veamos una comparación de las propiedades mecánicas entre algunos materiales que se puedan utilizar para este fin y nuestro material al que denominamos *VITREX*.

En la Tabla III están resumidas las propiedades mecánicas que presenta este material, al valorar estos resultados se aprecia su buen rendimiento, mejorando incluso a las del basalto. Por otro lado, teniendo en cuenta el aporte energético al proceso dado el PCS de los lodos y el ahorro de materias primas en la elaboración de las baldosas, los costes de producción de baldosas de un centímetro de espesor son de 1,54 € m⁻².

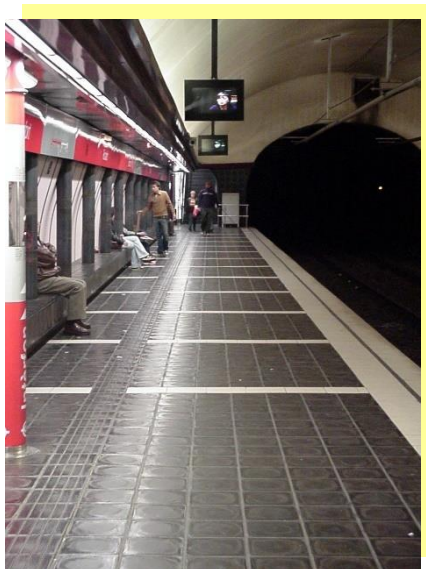


Figura 5. Una posible aplicación del material es en pavimento de obra pública, como puede ser el de un metro. La fotografía corresponde a una estación de metro pavimentada con vitrocerámicos de basalto.

Muestra	Dureza (Mohs)	Resistencia flexión (MPa)	Resistencia compresión (MPa)	Densidad (Mg m ⁻³)
Vidrio Vitrex	5,2	224,7	177,5	2,89
Vitrocerámico Vitrex	5,9	122	317,2	2,89
Basalto	4-6	85,3	224,1	2,80
Mármol	3,7-4,3	46,5	151,7	2,71
Gres porcelánico	---	208,4	116,8	2,38

Tabla III. Propiedades mecánicas de *Vitrex* comparada con otros materiales.

6. Consideraciones medioambientales

Veamos algunas consideraciones acerca de los beneficios medioambientales de esta propuesta. Partamos de la producción de 3800,00*106 kg a⁻¹ de lodos deshidratados EDAR en Cataluña (81 % de H₂O). Lo cual corresponde a 722,00*106 kg a⁻¹ de lodos secos (70 % de materia orgánica), correlacionándose con 216,60*106 kg a⁻¹ de materia inorgánica, ello corresponde al vidrio que se puede obtener a partir de estos lodos.

- Costes de vertido: 3800,00 *106 kg a⁻¹ de lodos deshidratados *0,07 € kg⁻¹ = 266,00*106 € a⁻¹.
- Poder energético: 722,00*106 kg a⁻¹ de lodos secos *3,22 te kg⁻¹ = 2324,84*106 te a⁻¹
- Ahorro en € de esta energía: 2324,84*106 te a⁻¹ * 0,02 € te⁻¹ = 46.50*106 € a⁻¹.
- Ahorro en materias primas en comparación con la producción de vidrio comercial. 3800,00*106 Kg a⁻¹ de lodos EDAR pueden producir 216,60*106 Kg a⁻¹ de vidrio. Para la producción de 216,60 *106 kg de vidrio comercial hacen falta 253,97*106 kg de materias primas.
- Ahorro en CO₂ de Kioto en la producción del vidrio comercial equivalente. La producción de 216,60*106 Kg de vidrio comercial generan 19,07 *106 Nm³ de CO₂ de Kioto.
- Ahorro en CO₂ de Kioto a partir de la energía generada. 2324,84*106 te a⁻¹ corresponden a 10242,75*106 Mj a⁻¹. Para la producción de 10242,75*106 Mj a⁻¹ hace falta un consumo de 279,86*106 Nm³ de gas natural. Dicho gas produce 288,25*106 Nm³ de CO₂ de Kioto.

INCIDENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS GEOAMBIENTALES SOBRE LOS NIVELES DE NUTRIENTES Y SALES PRESENTES EN LA ESCORRENTÍA SUPERFICIAL GENERADA EN SUELOS CON USOS GANADEROS INTENSIVOS

Massobrio¹, M. J., García², A.R., Palacín¹, E., Sfeir³, A. y Piscitelli³, M.

¹Manejo y Conservación de Suelos. ²Química Analítica. Facultad de Agronomía-Universidad de Buenos Aires. Avda. San Martín 4453. (1417). Ciudad Autónoma de Buenos Aires- Argentina. massobri@agro.uba.ar ³ Cátedra de Conservación y Manejo de Suelos. Facultad de Agronomía-UNC Buenos Aires.

Influence of the geoenvironmental characteristics over the levels of nutrients and salts present in the ground water runoff generated in feedlot pens

Abstract

In the province of Buenos Aires (Argentina) there is no systemic orientated information available regarding the processes of water, soil and air contamination in intensive feedlot activities. The aim of this work was to study the influence of the geo-environmental characteristics over the levels of nutrients and salts present in the ground water runoff generated in feedlot pens. The work was carried out in geo-environments with different hydrological behaviour and different potential energy: typical, Highlander Pampa, in the community of Azul and non-typical, Sandy Pampa, in the community of Junín; both systems located in the Province of Buenos Aires – Argentina. Rain simulation trials were carried out in feedlot pens, representing the environmental variance of the analysed geo-environments. The runoff water collected was featured through the measurement of the following variables: pH, electric conductivity, nutrients, organic carbon, salts, CE and solids in suspension. These were measured through standardized analytic techniques. The analysis of the information mentioned enabled the setting of a similarity in the physicochemical properties of the runoff water obtained in both systems, apart from its potential energy and the inherited physicochemical properties. This shows the strong technospheric pressure of the analysed activity which covers up superficially the inherited/acquired physicochemical properties.

Key words: geo-environment, runoff, feedlot.

Introducción

Reconocer a los recursos naturales finitos en el tiempo y en el espacio y aceptar que los efectos secundarios de las actividades humanas imponen costos a la sociedad, pone de manifiesto una nueva dimensión a los problemas ambientales (Massobrio, 1997, 1998). La producción de ganado intensiva (*feedlot*) supone mantener al ganado vacuno en corrales sin cobertura vegetal, consumiendo exclusivamente alimento y agua que el hombre le provee a diario. En estos corrales la carga animal por unidad de superficie varía entre 15 y 40 m²/cabeza según zona geográfica y pendiente del terreno. Esta relación superficie/carga convierte a las deyecciones biológicas en una fuente de contaminantes muy peligrosa (USEPA, 1973). La escorrentía que atraviesa y la que se genera en los corrales de engorde, presenta una alta concentración de nutrientes, sales, patógenos, materia orgánica y demanda bioquímica (DBO₅) y química (DQO) de oxígeno (USEPA, 1973; García et al., 2001, 2005). Cuando estas escorrentías se incorporan a un sistema fluvial acelera los procesos de eutrofización de aguas por alteración del balance de nutrientes (Sweeten, 1997; García e Iorio, 2003). Resolver este tipo de problemas y otros similares generados por actividades humanas en relación con su ambiente requiere del análisis a una escala de mayor nivel de percepción que permita detectar nuevas propiedades emergentes (Meentemeyer y Box 1987) conduciendo a un mejor conocimiento del sistema. El conocimiento de las características físico-ambientales de las cuencas donde las actividades de engorde intensivo a corral (*feedlot*) se desarrollan, así como el análisis del comportamiento hidrológico de las mismas, facilitaría la predicción de sus capacidades de exportación de contaminantes, permitiendo el diseño de estrategias para mitigar los impactos ambientales.

Teniendo en cuenta estas consideraciones el objetivo del presente trabajo fue: Estudiar la incidencia de las características geo-ambientales sobre los niveles de nutrientes y sales presentes en la escorrentía superficial generada en corrales de engorde de ganado vacuno (*feedlot*).

Materiales y Métodos

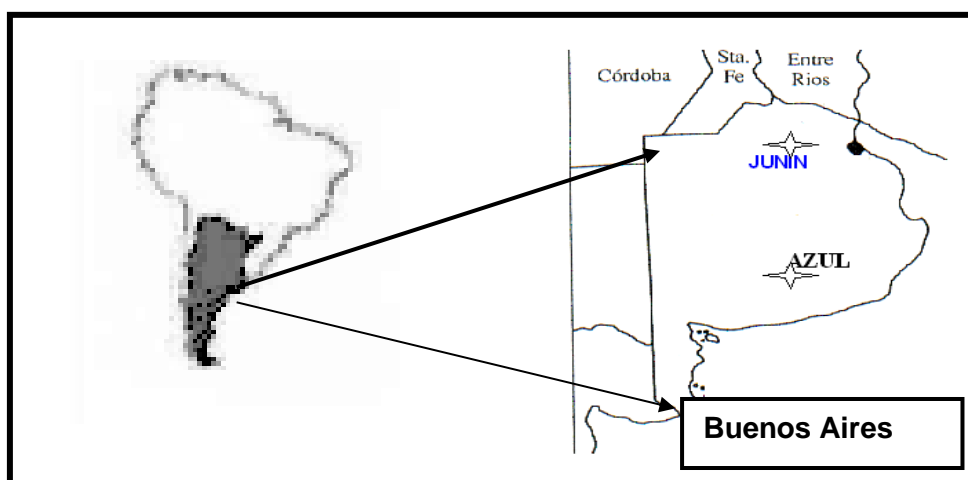
Área de estudio

Se trabajó en dos geoambientes diferentes: Pampa Arenosa, sistema hidrológico no típico y baja energía potencial, partido de Junín y Pampa Serrana, sistema hidrológico típico y alta energía potencial, en el partido de Azul. En la Figura 1 se muestra la localización de las áreas de estudio, en la Provincia de Buenos Aires.

En el partido de Azul se localizó el área de estudios en el sur del mismo, ambiente serrano. Posee un clima templado, perteneciendo a la región hídrica húmeda (INTA, 1989), con valores promedio de precipitaciones de 830 mm/año.

Los suelos presentes en la región son Hapludoles líticos, Argiudoles líticos, Hapludoles y Argiudoles típicos, Argiudoles con horizontes petrocálcicos, Argiudoles ácuicos (Piscitelli y Sfeir, 1993). El establecimiento bajo estudio posee una pendiente media del 4% y una longitud media del orden de los 180 m. En el Partido de Junín se centrará la investigación en las cercanías de la Laguna de Gómez. Se caracteriza por un clima templado húmedo con valores promedio de precipitaciones de 800 mm/año. Un relieve suavemente ondulado con presencia de dunas parabólicas con planos inclinados, con pendiente media del orden del 1 % y longitud media del orden de 240 m, hacia cubetas de deflación. Los suelos presentes son Hapludoles Típicos, Hapludoles énticos, Hapludoles Thapto Argicos y Nátricos y Natracuoles y Natracualfes (INTA, 1989).

Figura 1: Localización de las áreas de estudio, Partido de Junín y Partido de Azul en la Provincia de Buenos Aires



Estimación de los escurrimientos

Con el objetivo de generar láminas de escurrimiento se trabajó con simulador de lluvia, desarrollado por Irurtia et al. (1994) en base a modelo de Kamphorst. Los sitios de simulación fueron seleccionados en los corrales de engorde de los *feedlot* de los dos geoambientes analizados teniendo en cuenta la varianza ambiental. En cada sitio se realizaron tres simulaciones con intensidades de lluvia de 60 mm de lámina.

Todas las muestras de agua recogidas fueron acondicionadas de dos maneras: a) sin filtrar y b) filtrada en el lugar con filtros Whatman GF/C y fueron transportadas al laboratorio a 4° C y acondicionadas para futuros análisis.

Procedimientos analíticos

Los análisis de las muestras de aguas se realizarán aplicando las técnicas analíticas descriptas en APHA (1992). En las muestras de agua filtradas se determinarán las concentraciones de los siguientes

nutrientes y sales disueltas: nitratos (N-NO₃⁻) por reducción con sulfato de hidracina, amonio (N-NH₄⁺) por el método azul de indofenol, fósforo reactivo soluble (o-P) por espectrofotometría de absorción molecular molibdato-ascórbico, pH (método potenciométrico), conductividad eléctrica (método conductimétrico), cloruros (Cl⁻) por volumetría con AgNO₃, Ca²⁺ y Mg²⁺ por complejometría con EDTA, CO₃²⁻ y HCO₃⁻ por volumetría con HCl, Na⁺ y K⁺ por fotometría de llama, SO₄²⁻ por turbidimetría con CaCl₂ y carbono orgánico soluble (COS) por oxidación con K₂Cr₂O₇ y H₂SO₄ (Golterman et al., 1978). Sobre las muestras de agua sin filtrar se establecerán las concentraciones de: nitrógeno Kjeldahl (N_{KJ}) por el método de macro Kjeldahl, fósforo total (PT) por mineralización con ácidos y posterior colorimetría molibdato-ascórbico, sólidos en suspensión (SS) por método gravimétrico y carbono orgánico total (COT) por oxidación con K₂Cr₂O₇ y H₂SO₄ (Golterman et al., 1978).

Resultados y Discusión

En las tablas 1 y 2 se presentan los valores de las propiedades fisicoquímicas establecidas en el agua de escurrimiento obtenida en los ensayos de simulación en los geoambientes analizados con diferentes características geoambientales heredadas.

Analizando cada uno de los geoambientes se observa que los valores en los DS de las variables medidas son bajos. Esto pone de manifiesto una homogenización de las propiedades del agua de escurrimiento generada en los sitios de simulación escogidos.

Al comparar los distintos geoambientes entre sí, se observa que los valores de PT, o-P, sólidos en suspensión, COD, COT y pH no manifiestan diferencias significativas. Las distintas especies químicas de nitrógeno y las sales disminuyen significativamente en el geoambiente serrano asociado a una menor tasa de mineralización por la presencia de temperaturas más bajas que el ambiente de pampa arenosa. El nitrógeno a su vez posee numerosos comportamientos de pérdidas y por lo tanto altamente sensible a las variaciones ambientales.

De este estudio surge que la acción antrópica al introducir la actividad *feedlot* produce una homogenización de los distintos geoambientes como consecuencia de la estratificación superficial de los residuos generados a nivel de microcosmos ya determinado por García et al, (2005). A nivel de un análisis de los efectos ambientales por procesos de contaminación los distintos geoambientes gobernarían el comportamiento de la capacidad de disipación de los contaminantes: Acumulación en cubetas de deflación en sistemas hidrológicos no típicos, pampa arenosa, deseconomías internas y Procesos de disipación de contaminantes en sistemas hidrológicos típicos, deseconomías externas.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del agua de escurrimiento recogido en los corrales de engorde de un geoambiente de Pampa Arenosa, Junín. Los valores medios están acompañados de su desviación estándar.

Propiedades	Ca ²⁺ Mg ²⁺ Na ⁺ K ⁺ Cl ⁻ HCO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻						
	-----mg. L ⁻¹ -----						
media (n= 3)	33,6	9,6	59,1	5,2	65,8	122	101,8
SD	3,8	0,6	7	1,2	10	8,0	16,2
Propiedades	PT	o-P	N-NH ₄	N-NO ₃	COT	COD	SS
	-----mg. L ⁻¹ -----						
media (n= 3)	62	11,8	2,9	7,7	368	77	2913
SD	8,0	2,8	0,5	1,7	57	12	100
Propiedades	pH	CE ds/m	Dureza		Alcalinidad (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)		
			(mg.L ⁻¹ CaCO ₃)				
media (n= 3)	7.8	0,59	124		100		
SD	0,5	0,1	1,2		12,5		

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del agua de escurrimiento recogido en los corrales de engorde de un geoambiente de Pampa Serrana, Azul. Los valores medios están acompañados de su desviación estándar.

Propiedades	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	-----mg. L ⁻¹ -----						
media (n= 3)	15,8	4,68	39,1	3,4	36,4	91,3	34,5
SD	0,8	0,6	5,0	0,5	5,2	8,0	4,0
Propiedades	PT	o-P	N-NH ₄	N-NO ₃	COT	COD	SS
	-----mg. L ⁻¹ -----						
media (n= 3)	40,53	11,5	2,3	1,7	336	70	2500
SD	8,0	1,8	0,4	0,2	28	8	230
Propiedades	pH	CE ds/m	Dureza (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)		Alcalinidad (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)		
media (n= 3)	7.5	0,35	59		75		
DS	0,5	0,1	3,5		10		

Conclusiones

La actividad *feedlot* produce una homogenización de los distintos geoambientes como consecuencia de la estratificación superficial de los residuos generados.

Al comparar los distintos geoambientes entre sí, se observa que los valores de PT, o-P, sólidos en suspensión, COD, COT y pH no manifiestan diferencias significativas. Esto pone de manifiesto una homogenización de las propiedades del agua de escurrimiento generada en los sitios de simulación escogidos.

Un análisis de los efectos ambientales generados por la actividad *feedlot*, pone de manifiesto que las propiedades geoesféricas heredadas gobernarían el comportamiento de la capacidad de disipación de los contaminantes en los distintos geoambientes.

Bibliografía

- APHA, AWWA, WPCF, 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos. S.A. Madrid, España.
- García A R, Iorio A F de, Bado F y Bargiela M. 2001. Riesgo potencial de polución del Arroyo Morales, provincia de Buenos Aires-Argentina, por influencia de una producción ganadera intensiva. Revista Internacional "Información Tecnológica", 2(3): 37-42.
- García A R y Iorio A F de. 2003. Phosphorus distribution in sediments of Morales Stream (tributary of the Matanza-Riachuelo River, Argentina). The influence of organic point source contamination. Hydrobiologia. 492: 129 -138.
- García A R, Iorio A. F. de, Massobrio M. 2005. Comportamiento de nutrientes derivados de actividades de engorde a corral (feedlot) en Hapludoles del Oeste de la provincia de Buenos Aires-Argentina. Agrochimica. En prensa.
- García A R y Iorio A F de. 2005. Incidencia de la descarga de efluentes de un *feedlot* en la calidad de agua del Arroyo Morales, Buenos Aires-Argentina. Rev. De la Facultad de Agronomía-UBA, 25 (2): 167-176.

- Golterman H., Clymo R., Ohndtad M. 1978. Methods for the physical and chemical examination of freshwaters. Blackwell Sci. Publ., Oxford. 166 pp.
- INTA-CIRN 1989. Mapa de suelos de la Provincia de Buenos Aires. SAGyP, INTA, CIRN. Instituto de Evaluación de Tierras. Buenos Aires Argentina.
- Irurtia C B, Mon R. 1994. Microsimuladores de lluvia para determinar infiltración a campo. Publicación N 76. Instituto de Suelos, CIRN, INTA, 18 pp.
- Massobrio M J. 1997a. Simbiosis entre el hombre y la naturaleza. Rev. Énfasis Ambiental. Año 3, enero. Pp 18-19.
- Massobrio M J y Gutiérrez Paula. 1998a. -Environmental-economic evaluation of wind erosion effects in an area of La Pampa province, Argentina. Actas i : 180. fifth biennial meeting international society for ecological economics. Santiago de Chile. 15-19 de 11- 1998.
- Mentemeyer V and Box E O. 1987. Scale effects in landscape studies. in Turner, M.G. (de) Landscape Heterogeneity and Disturbance. Springer-Verlag. New York. Pp 15-34.
- Piscitelli M y Sfeir A. 1993. Ambientes físico-geográficos del Partido de Azul (Como Base para el Establecimiento de Pautas de Manejo y Conservación de Suelos). Actas XIV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Mendoza. Argentina. Pp 365-366.
- Sweeten J M. 1997. Cattle Feedlot Manure and Wastewater Management Practices. In: Animal Waste Utilization: Effective Use of Manure as a Soil Resource, Advances in Soil Science, (J.L. Hatfield and B.A. Stewart eds.) Ann Arbor Press, Chelsea, MI. Pp. 125-155
- U.S. Environmental Protection Agency. 1973. Development document for proposed effluent limitations guidelines and new source performance standards for the feedlots point source category. EPA-440/1-73/004, USEPA, Washington, D.C. Pp.59-64.

IRRADIANCIA E IRRADIACIÓN UV-A A PARTIR DE MEDIDAS CON RADIÓMETROS A 380 NM PARA APLICACIONES AMBIENTALES DE LA ENERGÍA SOLAR

Navntoft, C.^{1,2}; Wolfram, E.³; Paladini, A.^{4,5} Dawidowski, L.^{1,6} y Blesa, M.A.^{1,2,5}

¹Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499, 1650 San Martín (Provincia de Buenos Aires), Argentina; ²Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de San Martín; ³ Centro de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA); ⁴Instituto de Genética y Biología Molecular; ⁵Consejo Nacional de investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); ⁶Universidad de Flore. miblesa@cnea.gov.ar

UV-a irradiance and irradiation from 380 nm measurements for environmental applications of solar energy **Abstract**

Proper dimensioning of plants for photocatalytic treatment of wastewaters requires the knowledge of the UV solar resource availability. In this work, a method to calculate UV-A irradiance and irradiation from measurements at 380 nm by means of a scale factor dependent only on the solar zenith angle is proposed and evaluated. Errors in the calculated UV-A irradiance range from 18% at $\theta = 90^\circ$ to 4% at $\theta = 10^\circ$. Errors in the calculated UV-A irradiation are less than 11% for daily integrals. These errors are well within the range of acceptable uncertainty for most photocatalytic systems dimensioning and the procedure may be used for other applications as well. The next step is the establishment of relationships between UV-A and global solar radiation, and a map of the solar UV-A resource for Argentina.

Key words: UV-A, solar irradiation, photocatalytic treatment

Introducción

En las últimas décadas, ha crecido notablemente el interés en la cantidad de radiación ultravioleta que llega a la superficie de la tierra como consecuencia del adelgazamiento de la capa de ozono. El entendimiento de la cantidad de radiación UV que recibe el ser humano, los animales y las plantas es de gran importancia para muchos campos [1]. Para nuestros fines, esta información es de crucial importancia en el diseño de los sistemas fotocatalíticos solares usados para la descontaminación de aguas residuales [2]. El proceso fotocatalítico requiere que los contaminantes entren en contacto con un fotocatalizador, tal como el dióxido de titanio, bajo iluminación con radiación ultravioleta de manera que la reacción de mineralización se lleve a cabo [3].

El dimensionamiento de un reactor fotocatalítico depende de la velocidad de reacción del efluente (constante cinética). Dicha velocidad a su vez depende de parámetros propios del sistema y de la disponibilidad de radiación UV-A en la superficie terrestre. La escasa información mundial sobre radiación UV obliga al uso de métodos indirectos de estimación: modelos de transferencia radiativa, correlaciones con radiación solar global o estimaciones satelitales. Todos estos métodos se aproximan a los valores reales con un cierto error.

En la Argentina opera desde 1994 una red de monitoreo de la radiación UV que tiene 4 estaciones de medición a 4 longitudes de onda, con equipos GUV (*Biospherical Instruments*). Los GUVs son un compromiso entre espectroradiómetros y radiómetros de banda puntual, con cuatro canales en la región UV, centrados en 305, 320, 340 y 380 nm, con anchos de banda aproximados de 10 nm. Un quinto canal mide la radiación PAR (400-700nm). Los radiómetros son calibrados contra un patrón secundario una vez al año y contra un patrón primario una vez cada dos años [1, 6, 7]. Se pueden usar varias metodologías para reconstruir el espectro UV a partir de las mediciones de los GUVs. [4, 6, 8, 9].

Se han establecido algunas correlaciones empíricas en una de las estaciones de la red, pero no en las demás. Dado que la radiación UV depende del ozono, los aerosoles y la nubosidad, esta correlación solo puede ser utilizada en lugares con condiciones climáticas similares a aquellas en donde fue calculada. Por otro lado, las metodologías más precisas requieren más recursos computacionales y el conocimiento de la respuesta absoluta del instrumento. Estas herramientas y datos no siempre están disponibles para aquellos que necesitan la irradiancia e irradiación UV.

El presente trabajo apunta a proveer un método simple y directo de cálculo del espectro UV-A a partir de los datos del GUV, que sea accesible a cualquier persona que necesite de ella, conservando una precisión aceptable. La metodología propuesta utiliza un factor de escala dependiente solo en el ángulo cenital solar, que usa como referencia las mediciones a 380 nm. Se puede así determinar medias mensuales de UV-A y correlacionarlas con las de radiación solar global. Se aplicó el modelo al análisis de las mediciones del año 2001 de la estación de Buenos Aires (latitud 34° 35', longitud 58° 28') y se contrastó los resultados con las mediciones de un radiómetro UV-A (ECO Inst. Trading Co., modelo MS-210) ubicado en el área perimetral de la Ciudad de Buenos Aires, 6 km del punto de monitoreo de la red (latitud 34° 33', longitud 58° 30').

Materiales y Métodos

Dado que el UV-A y la irradiancia a 380 nm son afectadas proporcionalmente por los mismos fenómenos atmosféricos, se define un factor llamado F_4 , ecuación (1), donde $UV-A_{MOD}$ simboliza irradiancia UV-A modelada, 380_{MOD} es la irradiancia a 380 nm modelada y $F_{4(\theta)}$ es el factor de escala dependiente del ángulo cenital solar.

$$F_{4(\theta)} = \frac{UV - A_{MOD}}{380_{MOD}} \quad (1)$$

Para identificar los procesos dominantes en el espectro UV-A y evaluar la inclusión de variables adicionales en el factor de escala, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad utilizando el modelo de transferencia radiativa, TUV 4.1 [13]. Para cada ángulo cenital solar entre 0° y 90°, se calculó el factor de escala F_4 simulando diferentes situaciones atmosféricas. Las distintas condiciones atmosféricas evaluadas fueron:

- *Profundidad óptica vertical (T):* 0.1-0.5-1.0
- *Coeficiente alfa (Ångstrom)(A):* 0.85-1.3
- *Albedo de dispersión simple(S):* 0.85-0.99
- *Columna de ozono:* 200-300 DU

La Figura 1 muestra que la dependencia de F_4 con el ángulo cenital solar no se ve afectada mucho por cambios en T, S o A. El ozono tampoco ejerce una influencia apreciable en esta región espectral (resultados no mostrados). Los valores de aerosoles en general fluctúan suavemente alrededor de un valor medio y solo en episodios importantes de contaminación ocurren fluctuaciones más drásticas. De esta manera, el conocimiento exacto de los valores de los distintos parámetros no es necesario, y pueden usarse valores promedio para calcular F_4 como una función del ángulo cenital solar solamente, independiente de las condiciones atmosféricas. Para ángulos cenitales bajos, la atenuación es proporcionalmente igual en el UV-A y en la banda de 380 nm. A medida que el sol baja (ángulos cenitales altos) el UV-A se atenúa más que la banda de 380 nm por dispersión Rayleigh y por esto disminuye el factor de escala. Para ángulos cenitales entre 0° y 30°, F_4 es prácticamente constante.

Usando los valores de parámetros medios de la Ciudad de Buenos Aires [15], se obtiene la ecuación (2) a través de un ajuste polinomial de segundo grado de la curva de la Figura 1. Esta ecuación permite calcular la irradiancia a partir de las mediciones de la banda de 380 nm de la red de monitoreo UV de la estación de Buenos Aires del 2001.

$$F_4 = -0.0009 \cdot SZA^2 + 0.0127 \cdot SZA + 73.106 \quad R^2 = 0.9962 \quad (2)$$

La Tabla 1 muestra el número de días con mediciones útiles a lo largo de 249 días de 2001 en el período disponible (enero-noviembre).

La irradiancia UV-A calculada fue comparada con mediciones de UV-A realizadas con un radiómetro MS-210 (ver Introducción). Dada la distancia entre ambos puntos de monitoreo, se utilizaron solo días despejados para evaluar el error del modelo. La variabilidad de la nubosidad hace que las diferencias en irradiancia sean muy grandes de un lugar a otro. En cambio, la irradiación, que es la integral total a lo largo del día, es prácticamente constante en ambos puntos. Se seleccionaron 30 días despejados para evaluar el modelo.

La irradiancia UV-A se calcula a partir del factor de escala con la ecuación (3), donde I_{380nm} es la irradiancia medida a 380 nm y F_4 el factor de escala correspondiente al ángulo cenital usado para el cálculo. El valor del ángulo cenital para cada minuto del día se calcula según la ref.[16]

$$UV - A_{calc} = F_4(\theta) \cdot I_{380nm} \quad (3)$$

Figura 1. Diagrama de dependencia de F_4 con el ángulo cenital solar.

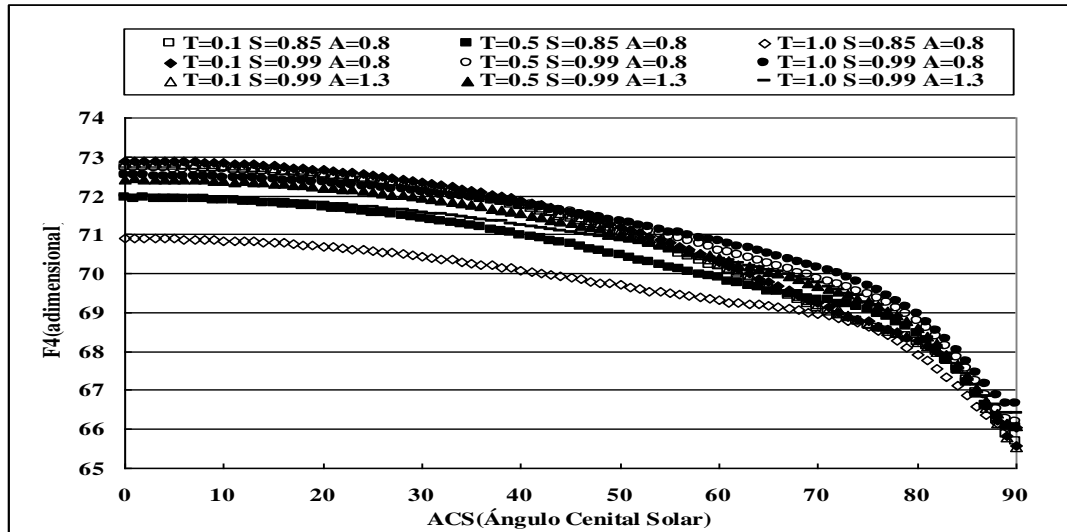


Tabla 1. Distribución mensual de días analizados.

<i>Mes</i>	<i>Días analizados</i>
Enero	25
Febrero	8
Marzo	29
Abril	30
Mayo	10
Junio	26
Julio	26
Agosto	23
Septiembre	30
Octubre	20
Noviembre	23
TOTAL	249

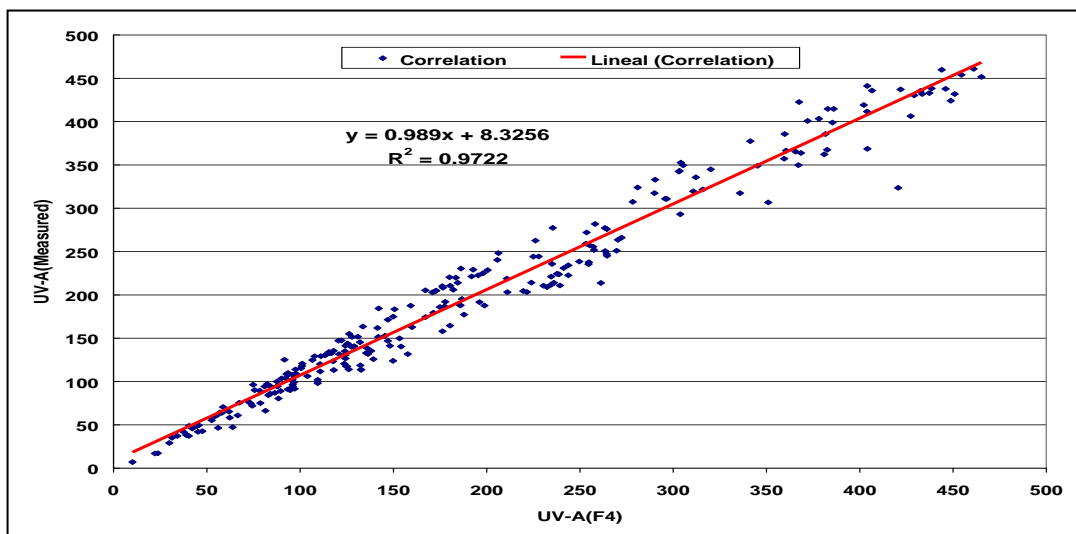
Resultados

La tabla 2 muestra el error porcentual de la irradiancia UV-A calculada con respecto a la medida para cada intervalo de 10° . No se encontraron días despejados en mayo. La cantidad de intervalos está limitada por la altura solar máxima del día seleccionado. Al comparar la irradiación calculada y la medida se obtuvo una correlación lineal que se observa en la Figura 2, con $Y = 0.989 \cdot x + 8.3256$ ($R^2=0.9722$).

Tabla 2. Errores en irradiancia

Date(mm-dd)	90-80	80-70	70-60	60-50	50-40	40-30	30-20	20-10
2-1	26.3%	9.1%	3.8%	6.8%	7.2%	6.0%	5.5%	7.1%
14-1	9.5%	10.8%	8.6%	6.5%	3.7%	3.6%	3.3%	2.4%
19-1	35.4%	10.6%	5.0%	2.3%	2.3%	2.2%	1.4%	1.4%
22-1	9.8%	11.7%	2.1%	2.1%	1.5%	1.7%	2.6%	3.8%
20-2	17.0%	27.6%	14.5%	7.8%	7.1%	5.9%	5.0%	
7-3	13.8%	23.5%	15.7%	13.0%	11.5%	10.2%	9.8%	
8-3	13.8%	23.7%	14.7%	13.1%	12.1%	10.4%	10.2%	
14-3	14.1%	16.1%	22.1%	15.3%	13.5%	11.9%		
27-3	15.3%	17.7%	18.9%	16.3%	15.6%	14.0%		
19-4	14.1%	18.5%	18.5%	17.1%	16.3%			
21-4	10.4%	16.5%	17.2%	15.6%	15.3%			
24-4	9.1%	14.5%	15.9%	16.4%	15.1%			
26-4	12.9%	18.1%	18.0%	18.9%	18.7%			
7-6	9.4%	11.7%	9.1%	8.1%				
26-6	11.0%	15.8%	15.8%	14.0%				
27-6	14.8%	19.8%	15.3%	14.3%				
8-7	9.4%	11.7%	9.1%	8.1%				
11-7	11.0%	15.8%	15.8%	14.0%				
15-7	14.8%	19.8%	15.3%	14.3%				
7-8	11.8%	9.1%	7.0%	4.8%				
8-8	13.7%	10.4%	1.0%	2.4%				
22-8	24.3%	12.1%	9.4%	11.2%	12.3%			
23-8	24.7%	11.5%	8.6%	10.8%	12.0%			
8-9	22.5%	11.3%	5.8%	2.9%	4.2%	6.4%		
9-9	16.7%	9.5%	1.7%	3.3%	3.1%	1.6%		
11-9	21.4%	9.8%	5.6%	2.4%	5.2%	9.1%		
21-9	25.5%	9.8%	9.8%	6.9%	6.9%	7.2%		
16-11	52.9%	28.3%	7.8%	10.2%	10.5%	10.0%	7.4%	6.7%
27-11	11.9%	8.3%	1.8%	2.6%	3.4%	2.0%	2.5%	3.8%
28-11	14.7%	9.6%	5.1%	3.9%	2.0%	1.1%	1.2%	1.7%
Average	17.1%	14.8%	10.6%	9.5%	9.1%	6.5%	4.9%	3.9%
Std. Dev.	9.1%	5.5%	5.9%	5.3%	5.3%	4.0%	3.1%	3.4%

Figura 2. Correlación lineal entre irradiación $UV-A_{meas}$ y $UV-A_{calc}$.



Conclusiones

Se propone y se evalúa un método simple para calcular la irradiancia UV-A a partir de mediciones a 380 nm. Los errores dependen del ángulo cenital y van desde 18 % para ángulos cenitales de 90° a 4% para ángulos cenitales entre 20° y 10°. El error en la irradiación estimada por integración de la curva de irradiancia calculada es menor del 11 %. El procedimiento es útil para la evaluación del recurso solar UV-A en el desarrollo de reactores fotocatalíticos solares, y también puede encontrar aplicaciones en otros campos.

Bibliografía

- [1] K. O. Ogunjobi, Y. J., Kim, *Ultraviolet(0.28-0.4 μm) and broadband solar hourly radiation at Kwangju, South Korea: analysis of their correlation with aerosol optical depth and clearness index*, Atmospheric Research 71, 193-214, 2004.
- [2] J. Cañada, G. Pedros, J. V. Bosca, *Relationships between UV (0.290-0.385 μm) and broadband solar radiation hourly values in Valencia and Córdoba, Spain*, Energy 28, 199-217, 2003.
- [3] M. S. Mehos, K. A. Pacheco, H. Limk, *Measurement and analysis of near ultraviolet solar radiation*. Solar Engineering Vol. 1, ASME 1992.
- [4] Dahlback A., “*Measurements of biologically effective UV doses, total ozone abundances, and cloud effects with multichannel, moderate bandwidth filter instruments*”, Appl. Opt., 35(33), 6514-6521, 1996.
- [5] C. Navntoft, L. Dawidoski, A. Paladini, M. Blesa, *Assesment of a simple UV radiation model fro applications in photocatalytic systems in Argentina*, Solar Paces XXIII, Mexico.
- [6] Bernhard G., Booth C. R., Ebrahimjian C., “*Real-time UV and column ozone from multi-channel UV radiometers deployed in the National Science Foundation’s UV monitoring network*”, www.biospherical.com.
- [7] S. Díaz, R. Booth, R. Armstrong, S. Cabrera, C. Cassiccia, H. Fuenzalida, C. Lovengreen, A. Paladini, J. Pedroni, A. Rosales, H. Zagarese, C. Brunat, G. Deferrari, C. Camilion, M. Vernet, “*Calibration improvement of the IAI Network for the measurement of UVR: Multi-channel instruments*”, Proceeding of SPIE. Ultraviolet Ground- and Space-based Measurements, Models and Effects II, Vol. 4896, pp 106-113. October 2002, Hangzhou, China.
- [8] Orce L. V., Helbling W. E., Paladini A. “*Latitudinal UVR-PAR measurements in Argentina: extent of the ozone hole*”, Global and Planetary Change 15, 113-121. 1997.
- [9] Fuenzilda H. A. “*Global ultraviolet spectra derived directly from observations with multichannel radiometers*”, Applied Optics, 37, No 33, 1998.
- [10] Kudish A. I., Lyubansky V., Evseev E.G., Ianetz A., *Inter-comparison of the solar UVB, UVA and global radiation clearness and UV indice for Beer Sheva and Neve Zohar (Dead Sea), Israel*, Energy 30, 1623-1641, 2005.
- [11] P. S. Koronakis, G. K. Sfantos, A. G. Paliatsos, J. K., Kaldellis, J.E. Garofalakis, I. P. Koronakis, *Interrelations of Uv-global/global/diffuse solar irradiance components and UV-global attenuation on air pollution episode days in Athens, Greece*, Atmospheric Environment 36, 3173-3181, 2002.
- [12] A.F. Bais et. Al, “*International Photolysis Frequency Measurement and Model Intercomparison (IPMMI): Spectral actinic solar flux measurements and modeling*”, Journal of Geophysical Reasearch, Vol. 108, NO. D16, 8543, 2003.
- [13] Madronich S., “*Theoretical estimation of biologically effective UV radiation at the earth’s surface*”. NATO ASI Series, Series I, Vol:52, p23-63Solar Ultraviolet Radiation, Modelling Measurements and Effects.
- [14] Palancar G. G., Toselli M. B., “*Effects of meteorology on the annual and interannual cycle of the UV-B and total radiation in Córdoba City, Argentina*”, Atmospheric Environment 38, 1073 – 1082, 2004
- [15] Otero A. L. P.R. Ristori, G. J. Fochesatto, E. J. Quel, B. Holben, “*Estadística de la evolución de los aerosoles medidos en las estaciones de la red aeronet en argentina desde 1999*”, presentado en la AFA 2003.
- [16] Muhammed Iqbal “*An introduction to solar radiation*”, Academic Press, ,New York, 1983.

- [17] Madronich S., "*The atmosphere and UV-B Radiation at ground level*", Environmental UV Photobiology, Plenum Press, New York, 1993.
- [18] www.dna.uba.ar
- [19] <http://aeronet.gsfc.nasa.gov>

RETENCIÓN DE MERCURIO POR CARBÓN ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

Olivares-Marín¹, M., Fernández-González¹, C., Macías-García², A. y Gómez-Serrano¹, V.

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, 06071, Badajoz.

²Área de Ciencia de Materiales, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz. maroom@unex.es.

Adsorption of mercury by activated carbon prepared from agricultural industry residues.

Abstract

Cherry stones, an agricultural industry residue generated abundantly in Extremadura, has been used as precursor in the preparation of activated carbon by chemical activation with H_3PO_4 and the product obtained has been tested as adsorbent for mercury ($HgCl_2$) in aqueous solution. The adsorbent was characterized by determining its proximate analysis and texturally by gas adsorption (N_2 , $-196^\circ C$), mercury porosimetry and density measurements. The adsorption of mercury was studied from both kinetic and equilibrium standpoints. The influence of the initial concentration of the $HgCl_2$ solution and of the presence of $ZnCl_2$ and $CdCl_2$ in such a solution was also investigated. The activated carbon is an essentially microporous solid. Its S_{BET} is $946\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. The effect of the increase in solution concentration on the adsorption process was favourable or unfavourable depending on whether $HgCl_2$ or $ZnCl_2$ and $CdCl_2$ was added to the solution.

Key words: Cherry stones, activated carbon, mercury adsorption

Introducción

En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones con la finalidad primordial de proponer métodos experimentales que permitan la eliminación de mercurio y otros iones metálicos contaminantes (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+}) de un sistema acuoso monocomponente [1-4], empleando como adsorbente carbón activado. Este material de carbón, como es bien sabido, posee unas excelentes propiedades texturales y químico superficiales, que le confieren una gran capacidad de adsorción. Sin embargo, el material tiene un inconveniente como es su falta de selectividad. Este hecho puede ser especialmente relevante cuando el sistema de adsorción sea multicomponente ya que entonces puede producirse la saturación del carbón antes de que se haya conseguido el efecto deseado sobre la especie química que se pretende eliminar del medio contaminado. Estudios de este tipo son interesantes desde el punto de vista medioambiental ya que en el medio hídrico natural –sobre todo en zonas con altos niveles de contaminación- suele haber una gran diversidad de solutos, tanto de naturaleza inorgánica como orgánica. Y por tanto tendrá un gran interés llevar a cabo la preparación de carbón activado que pueda actuar de forma específica frente a cada uno de dichos solutos. Aunque recientemente se han publicado algunos trabajos de estudios realizados con este tipo de sistemas [5-8], aún falta información sobre los sistemas metálicos multicomponentes, en general, y sobre el sistema formado por el mercurio, cinc y cadmio, en particular.

En el presente trabajo se ha preparado y caracterizado un carbón activado a partir de huesos de cereza (un residuo agrícola generado de forma muy abundante en la Comunidad Autónoma de Extremadura) activando con ácido fosfórico y el producto obtenido se ha empleado en la retención de mercurio en disolución acuosa. El estudio de la adsorción se ha realizado desde los puntos de vista cinético y del equilibrio de adsorción. En esta fase de iniciación del estudio, las variables del proceso cuya influencia se ha investigado han sido la concentración de la disolución inicial de adsorbato y la presencia de cinc y cadmio en esta disolución.

Material y métodos experimentales

Preparación del adsorbente

Los huesos de cereza (HC; 1-2 mm; contenido en cenizas, 0,24% [9]) fueron proporcionados por la Asociación de Cooperativas del Valle del Jerte (Cáceres). Inicialmente fueron tratados con una disolución de H_2SO_4 al 5% en volumen, lavados con agua destilada y secados en estufa. En la activación química, 25 g de HC se ponen en contacto con 100 mL de una disolución de H_3PO_4 que contenía 16 g de este ácido (Panreac; 17 g mL^{-1} , 85 %) y la mezcla se mantiene en agitación continua a $85^\circ C$ durante

2 h. Seguidamente se seca la mezcla en estufa a 120°C durante toda una noche. Después, se efectúa la carbonización de los HC impregnados a 400°C durante 2 h en atmósfera de N₂ (flujo = 100 mL/min). Por último, se lava el carbonizado con agua destilada hasta pH~6 y se seca el producto obtenido en estufa a 120°C. La notación utilizada para el carbón activado así preparado es P-16.

Caracterización del adsorbente

En primer lugar, se procedió a la obtención de los datos del análisis aproximado del carbón por un método termogravimétrico (humedad y material volátil) [10]. El contenido de cenizas se determinó por triplicado incinerando ≈ 1 g de carbón a 650°C durante 12 h, mientras que el contenido de carbono fijo se obtuvo por diferencia. El carbón activado fue caracterizado mediante adsorción física de N₂ a -196°C, porosimetría de mercurio y medida de densidades por desplazamiento de helio y mercurio. La isoterma de adsorción fue determinada en un aparato semiautomático de adsorción *Autosorb-1, Quantachrome*. A partir de la isoterma experimental, se estimó el área superficial específica (S_{BET}) por el método de BET [11]. También se obtuvo el volumen de microporos (V_{mi}) leyendo la cantidad de N₂ adsorbida (V_{ad}) al valor de $p/p^0 = 0,1$ y por el método más normal de Dubinin-Radushkevich (W_0) [12]. El volumen de mesoporos (V_{me}) fue calculado substrayendo el V_{ad} a $p/p^0 = 0,1$ del V_{ad} a $P/P_0 = 0,95$ [13]. Los volúmenes V_{mi} , W_0 y V_{me} se han expresado como líquido. La porosimetría de mercurio se realizó en un aparato *Autoscan-60, Quantachrome*. De los datos del volumen acumulado de poros en función de radio de poro, se estimaron los volúmenes de mesoporos (V_{me-p}) y macroporos (V_{ma-p}). La densidad de mercurio (ρ_{Hg}) se midió previamente a la realización de la porosimetría, por el método habitual. La densidad de helio (ρ_{He}) se determinó en un estereopícnometro también *Quantachrome*. A partir de ρ_{Hg} y ρ_{He} , se ha calculado el volumen total de poros (V_T) mediante la expresión $V_T = 1/\rho_{Hg} - 1/\rho_{He}$ [14]. Los datos obtenidos en el estudio de caracterización del adsorbente se muestran en las Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de P-16

Parámetros	Valores
Humedad, %	1,96
Materia Volátil, %	23,13
Carbono fijo, %	73,50
Cenizas, %	1,41
S_{BET} , m ² g ⁻¹	946
V_{mi} , cm ³ g ⁻¹	0,45
W_0 , cm ³ g ⁻¹	0,50
V_{me} , cm ³ g ⁻¹	0,07
V_{me-p} , cm ³ g ⁻¹	0,28
V_{ma-p} , cm ³ g ⁻¹	0,11
V_T , cm ³ g ⁻¹	0,54
ρ_{He} , g cm ⁻³	1,60
ρ_{Hg} , g cm ⁻³	0,86

Experiencias de adsorción

En el estudio de la cinética del proceso de adsorción de mercurio por P-15, se colocan ≈ 0,1 g de carbón en una serie de tubos de vidrio con tapón de rosca de 25 mL de capacidad, a los que se añaden seguidamente 25 mL de disolución de mercurio de concentración perfectamente conocida. La disolución de mercurio fue preparada a partir de HgCl₂. Después, se mantienen los tubos en un baño termostático (Modelo *Unitronic-Orbital C*) a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, con agitación de 50 oscilaciones/min, durante distintos tiempos comprendidos entre 0,5-480 h. Transcurrido un cierto tiempo, se filtra el contenido del tubo y se mide la concentración del líquido sobrenadante. Del mismo modo, para la determinación de las isotermas de adsorción se introducen en los tubos cantidades crecientes de carbón (0,005-0,3g), se adicionan 25 mL de disolución y se deja el sistema en agitación continua hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción. Transcurrido el tiempo correspondiente, se filtra y mide la

absorbancia del líquido sobrenadante. El mercurio se analiza espectrofotométricamente, utilizando un equipo *UV-3101PC, Simadzu*. Las medidas de absorbancia se efectúan a 231 nm, que la longitud de onda a la que absorbe radiación el anión complejo $\text{Cl}_4\text{Hg}^{2-}$, que se forma cuando se añade HCl a una disolución acuosa de HgCl_2 . En este trabajo, también se realizan experiencias de adsorción incorporando ZnCl_2 y CdCl_2 a disolución de adsorbato (HgCl_2).

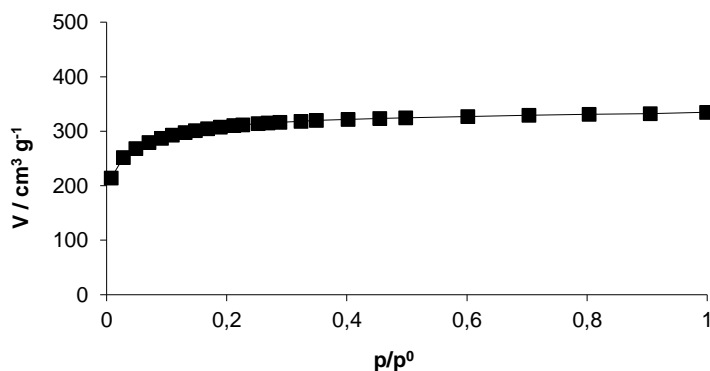
Resultados y discusión

Caracterización del adsorbente

En la Tabla 1 se observa que P-16 posee un contenido relativamente alto de carbono ($\approx 73.5\%$), un sustancial contenido en materia volátil, y un contenido en cenizas que es sin embargo bastante bajo en comparación a otros carbones activados [8,15]. Esta última propiedad es siempre deseable en el caso de carbones activados que sean utilizados en la adsorción de solutos en disolución ya que se pueden originar cambios en el pH de la de disolución con influencia sobre el propio proceso de adsorción [16].

La isoterma de adsorción (Figura 1) pertenece al tipo I de la clasificación de BDDT [17], presentando una meseta bien definida -prácticamente paralela al eje p/p^0 - que se extiende en un intervalo muy amplio de valores de p/p^0 . Ello indica que P-16 es un sólido esencialmente microporoso. Estos resultados están perfectamente de acuerdo el bajo contenido de H_3PO_4 presente en la disolución de H_3PO_4 empleada de impregnación de los HC. El hecho de que el codo de la isoterma sea bastante abierto, pero poco pronunciado, evidencia que, si bien el carbón ha de poseer microporos de distintos tamaños, estos poros no han de ser muy abundantes en el material. Lo opuesto es aplicable a la presencia de microporos estrechos, cuyo llenado con el adsorbato en estado líquido ya se ha producido a valores muy bajos de p/p^0 . S_{BET} es elevada ($S_{\text{BET}} = 946 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), si se compara este carbón con productos comerciales [18]. Algo parecido ocurre con V_{me} (porosimetría de mercurio). Los volúmenes de poros varían según el orden: $V_{\text{mi}} > V_{\text{me}} > V_{\text{ma}}$. Por último es de reseñar que la curva del volumen acumulado de poros frente al radio de poro revela que el carbón contiene una pequeña fracción de macroporos estrechos.

Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C .



Adsorción de mercurio

Cinética del proceso

La Figura 2 muestra la variación de la concentración de la disolución de adsorbato con el tiempo de contacto entre las fases líquida y sólida cuando se utilizan tres disoluciones de distinta concentración inicial. A la vista de la misma se deduce que la mayor cantidad de soluto en dicha disolución tiene un efecto positivo sobre la cinética del proceso. Ello estará relacionado con el hecho de que cuando es suficientemente elevada la concentración es más probable estadísticamente que las moléculas de adsorbato entren en contacto con la superficie del adsorbente, interaccionando con los centros activos y dando lugar a la adsorción. En la Tabla 2 se han recopilado, entre otros, los datos de las constantes de velocidad específica, observándose que k_1 varía entre $4,62 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ y $2,41 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

De la Figura 3 se infiere que la presencia de cantidades iguales de ZnCl_2 y CdCl_2 en disolución de HgCl_2 produce una disminución muy importante en la cinética del proceso de adsorción. Así, el valor de k_1 es ahora igual a $1,61 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. La menor velocidad del proceso tal vez este motivada como consecuencia del aumento de la entropía en el sistema de adsorción como consecuencia de la existencia de un mayor grado de interacción electrostática en la disolución asociado con una mayor presencia de especies químicas en su seno.

De acuerdo con la cinética del proceso, en la determinación de la isoterma de adsorción se dejaron 72 y 240 h para la consecución del equilibrio de adsorción en el caso del sistema químico monocomponente y multicomponente, respectivamente.

Figura 2. Cinética del proceso adsorción de HgCl_2 en el sistema químico monocomponente.

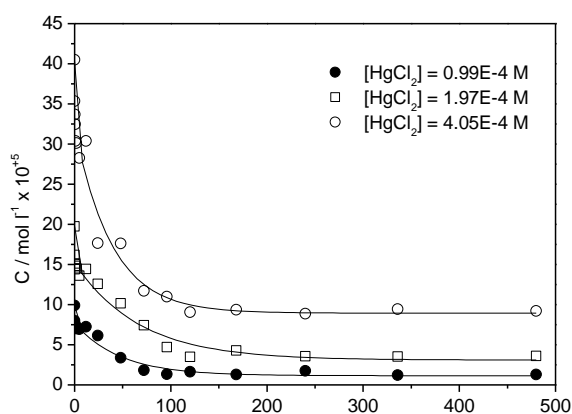
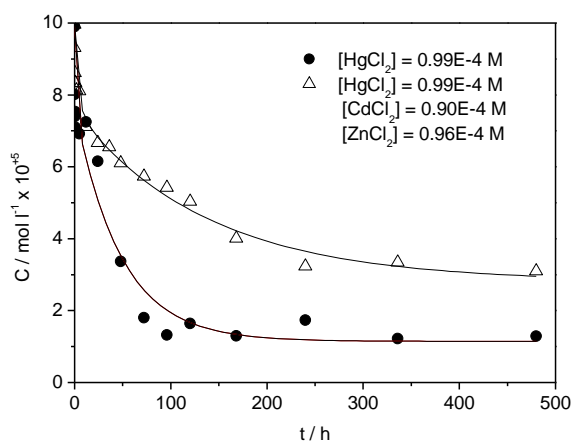


Figura 3. Cinética del proceso de adsorción de mercurio en el sistema químico multicomponente



Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de mercurio que se han determinado para diferentes concentraciones iniciales (Figura 4) muestran que el proceso no tiene lugar en absoluto a valores bajos de C/C_0 , mientras que después la cantidad retenida aumenta progresivamente con el incremento de C/C_0 . Estos resultados parecen indicar una baja afinidad del adsorbato por el adsorbente y que dicha afinidad aumenta a medida que lo hace la presencia de adsorbato en la superficie del adsorbente, es decir, el adsorbato tiene una especie de acción cooperativa sobre el proceso de adsorción. A valores de $C/C_0 \approx 0,45$ se observa la presencia de un escalón en las isotermas, lo que sugiere el comienzo de una nueva fase en el proceso de adsorción. Por otra parte, el aumento en la concentración inicial de la disolución no tiene un efecto muy

claro sobre la cantidad retenida de mercurio, aunque se observan diferencias que pueden ser significativas.

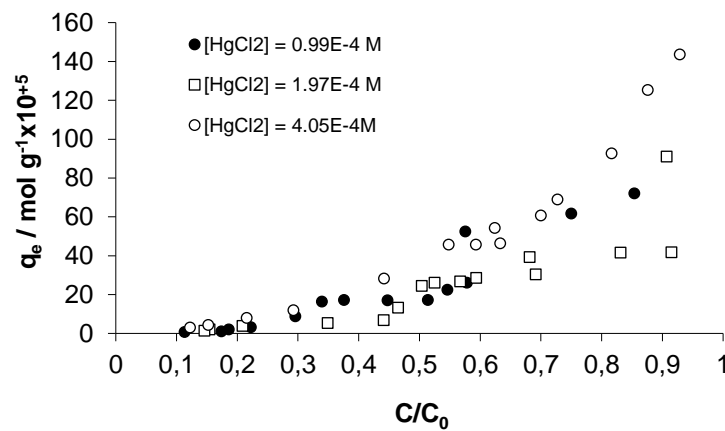
Tabla 2. Velocidad de adsorción específica (k_1^*) y concentraciones experimentales iniciales (C_0) y de equilibrio (C_e).

	C_0 $\times 10^4$ mol/L	C_e $\times 10^4$ mol/L	$k_1 \cdot$ $\times 10^4$ min^{-1}	R^2	PA (%)
Sistema monocomponente [HgCl ₂]					
HgCl ₂	0,99	0,14	3,65	0,8875	85%
HgCl ₂	1,97	0,37	2,41	0,9508	81%
HgCl ₂	4,05	0,92	4,62	0,9593	77%
Sistema multicomponente [HgCl ₂ , ZnCl ₂ , CdCl ₂]					
HgCl ₂	0,99	0,32	1,61	0,9004	68%

PA = porcentaje adsorbido

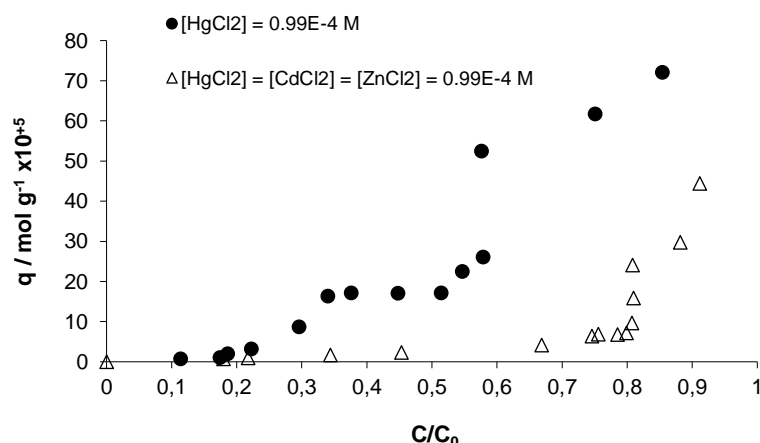
*Según modelo cinético de primer orden de Lagergren [19].

Figura 4. Isotermas de adsorción mercurio en el sistema químico monocomponente.



La presencia de ZnCl₂ y CdCl₂ en la disolución de HgCl₂ (Figura 5) tiene una notable influencia sobre el proceso de adsorción de mercurio, el cual solamente tiene lugar en una extensión considerable a valores muy altos de C/C_0 . Por tanto, la presencia de las dos especies químicas extrañas en el medio de adsorción hace que disminuya aún más la afinidad del carbón por el mercurio.

Figura 5. Isotermas de adsorción de mercurio en los sistemas químicos mono y multicomponente.



Conclusiones

A partir de huesos de cereza y mediante activación química con ácido fosfórico se ha preparado un carbón activado que es esencialmente microporoso y que posee una pequeña fracción de macroporos estrechos. Dicho carbón se ha utilizado como adsorbente de mercurio (HgCl_2) en disolución acuosa. Se ha observado que un aumento en la concentración inicial de la disolución de adsorbato tiene un efecto positivo sobre la cinética del proceso de retención, al contrario de lo que sucede cuando en dicha disolución se encuentran presentes las especies químicas ZnCl_2 y CdCl_2 . Las isotermas de retención de mercurio, medidas utilizando disoluciones de distinta concentración inicial muestran que la afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja. Esta afinidad es incluso menor cuando la retención de mercurio tiene lugar cuando se incorporan los cloruros de cinc y cadmio a la disolución de mercurio.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia y Tecnología por el aporte económico proporcionado mediante el proyecto BQU2002-03600, que ha hecho posible la realización del mismo.

Bibliografía

- [1] E. Manchón-Vizuet, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández-González and V. Gómez-Serrano, *J. Hazard. Mater.* 119, 231-238 (2005).
- [2] K. Kardivelu, M. Kavipriya, C. Karthila, N. Vennilamani, S. Pattabhi, *Carbon* 42, 745-752 (2004).
- [3] K. Kardirvelu, C. Namasivayam, *Adv. Environ. Res.* 7, 471-478 (2003).
- [4] S. Ricordel, S. Taha, I. Cisse, G. Dorange, *Sep. Purif. Technol.* 24, 389-401 (2001).
- [5] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H., *J. Colloid Interf. Sci.*, IN PRESS (2006).
- [6] M. Alimohamadi, G. Abolhamd, A. Keshtkar, *Miner. Eng.* 18, 1325-1330 (2005).
- [7] D. Park, Y.-S. Yun, K.H. Yim, J.M. Park, *Bioresource Technol.*, IN PRESS (2005).
- [8] R. Pardo-Botello, C. Fernández-González, E. Pinilla-Gil, E.M. Cuerda-Correa, V. Gómez-Serrano, *J. Colloid Interf. Sci.* 277, 292-298 (2004).
- [9] C. Durán-Valle, M. Gómez-Corzo, J. Pastor-Villegas, V. Gómez-Serrano, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 73, 59-67 (2005).
- [10] C. Valenzuela, A. Bernalte, *Boletín Geológico y Minero* XCVI-I, 58-61 (1985).
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [12] M. M. Dubinin, *Progress in Surface and Membrane Science*, eds. J. F. Danielli, M. D. Rosenberg y D. A. Cadenhead, Vol. 9, p.1. Academic Press, New York y London (1975).
- [13] F. Rodríguez Reinoso, J. de D. López González, C. Berenguer, *Carbon* 20 (1982) 513.

- [14] M. Smíšec, S. Cerný, *Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam (1970).
- [15] V. Gómez-Serrano, C. Valenzuela-Calahorro, J. Pastor-Villegas, *Biomass and Bioenerg.* 4,355-364 (1993).
- [16] M. Smisek, S. Cerny, In *Active Carbon Manufacture, Properties and Applications*; Elsevier Publishers, Amsterdam (1970).
- [17] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723 (1940).
- [18] R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, In *Activated Carbon*, Marcel Dekker, Inc.; New York (1988).
- [19] D. Mohan, S. Chander, Single and multicomponent metal ions adsorption by activated carbons. *Colloids Surf. A* 177, 183-196 (2001).

DESINFECCIÓN SOLAR DE AGUAS POR FOTÓLISIS Y FOTOCATÁLISIS: APLICACIÓN EN TUCUMÁN, ARGENTINA

Powell, P.A.¹; Litter, M.^{2,3,4}; Blesa, M.A.^{2,3,4} y Apella, M.C.^{1,2,5}

¹Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, Universidad Nacional de Tucumán; ²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); ³Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica; ⁴Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de San Martín; ⁵Centro de Referencia para Lactobacilos (CERELA) miblesa@cnea.gov.ar

Water solar disinfection by photolysis and photocatalysis: field tests in Tucumán, Argentina

Abstract

Solar Water Disinfection (SODIS) and Solar Heterogeneous Photocatalysis (FHS) are effective, inexpensive and easy to use methods in places that lack water mains and have scant resources. This work reports studies carried out to validate SODIS and FHS technologies for bacterial disinfection. In the latter case, TiO₂ was used as a catalyst on different supports like PET bottles and porcelain pearls. Test organisms were total and fecal coliforms, Enterococcus faecalis and Pseudomonas aeruginosa. Tests were performed both in synthetic water (chemical composition like natural water) loaded with coliform bacteria and natural water from several wells in Los Pereyra (Tucumán, Argentina). Both technologies yielded good levels of bacterial removal, and adequate residual protection against microbial growth recovery (especially in synthetic water samples) after 4 h solar irradiation in spring, summer, and autumn. Variations in initial pH value, conductivity, dissolved oxygen, and bacterial concentration did not change the efficiency of the disinfection process. The main asset of SODIS is its simplicity and that of FHS is its ability to destroy also chemical contaminants. The combined effect of direct (SODIS) and TiO₂-mediated attack is conceptually appealing because cell-protection mechanisms may render the bacteria resistant to technologies based on one mechanism only.

Key words: Water Disinfection, Solar Heterogeneous Photocatalysis, SODIS.

Introducción

El agua subterránea es la mayor reserva de agua potable de fácil acceso para la humanidad, por lo que su contaminación constituye un problema severo. No existen valores estándar aceptados a nivel mundial para definir el agua potable, ya que estos varían en los distintos países acorde a sus características ambientales, culturales, sociales y económicas. El mayor riesgo de enfermedades transmitidas por el agua se observa en niños, ancianos, personas débiles o que viven en condiciones insalubres. Las enfermedades transmitidas por el agua pueden tener diferentes vectores; en términos generales, el principal riesgo de enfermedad está asociado con la ingestión de aguas superficiales o subterráneas contaminadas con bacterias provenientes de materia fecal humana o animal. Las enfermedades infecciosas, en su mayoría intestinales, van desde una leve gastroenteritis hasta diarreas severas (a veces fatales), hepatitis y fiebre tifoidea.

Como la variedad de microorganismos que pueden contaminar las aguas es sumamente amplia, para el análisis bacteriológico se utilizan organismos indicadores asociados al tracto intestinal de manera que su presencia en las aguas indica contaminación fecal. El grupo de organismos coliformes, que es el más utilizado, incluye una gran variedad de organismos, en su mayoría habitantes comunes del tracto intestinal de animales de sangre caliente (mamíferos y aves). Este grupo comprende los géneros *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Serratia*, *Citrobacter* y *Edwardsiella*, que pueden existir como saprobios o como microorganismos intestinales. La especie *Escherichia coli* es la excepción, ya que vive solamente en el tracto intestinal. Su presencia indica contaminación fecal, mientras que la presencia de coliformes totales indica contaminación, sin especificar su origen. Otros indicadores adicionales de contaminación fecal son los enterococos fecales. También se pueden utilizar *Pseudomonas* como indicadores del deterioro de la calidad del agua o recontaminación, ya que presentan una relativa resistencia al cloro (Blesa y Blanco Gálvez, 2005).

Las aguas destinadas a consumo humano deben recibir tratamientos previos, que se establecen según la calidad inicial de las aguas. La desinfección, que implica la muerte o inactivación de los microorganismos patógenos (Blesa y Blanco Gálvez, 2005), es indispensable cuando se detecta la presencia de microorganismos. En lo posible, la desinfección debe impedir la recuperación del

crecimiento bacteriano dentro del sistema de almacenamiento y distribución de aguas. Existen numerosas técnicas de desinfección de aguas del tipo Punto de Entrada, para producir agua distribuida por red. En nuestro caso, el interés se centra en los procesos del tipo Punto de Uso, para consumo en casos en los que no se dispone de una red de distribución. Para estos fines, además del tradicional empleo de lavandina, se vuelve muy interesante el uso de la energía solar como base de procesos sostenibles en regiones de escaso desarrollo socioeconómico. En particular, nuestros resultados se refieren a la desinfección solar (SODIS, del inglés *Solar Water Disinfection*) y la fotocatalisis heterogénea solar (FHS). Ambas metodologías son eficientes, económicas y de fácil aplicabilidad, ya que no requieren equipamientos o elementos tecnológicos sofisticados o caros, y no implica costos energéticos. Para su aplicación sólo se necesita disponibilidad de luz solar, botellas de teraftalato de polietileno (PET) y, en el caso de FHS, TiO_2 como fotocatalizador. El método SODIS (Mereierehofer y Wegelin, 2002) propone exponer botellas de PET con agua contaminada durante varias horas a la radiación solar. Los rayos solares actúan en la desinfección por el efecto sinérgico de la radiación UV-A (315-400 nm) y la radiación infrarroja (IR). Esta última permite alcanzar temperaturas adecuadas para producir efectos térmicos que, sumados al ataque fotónico directo, causan la muerte celular (Litter y Jiménez González, 2004).

La FHS media en el ataque fotoquímico de la UV-A sobre los componentes esenciales de las células (proteínas, ácidos nucleicos), que conduce a su inactivación y posterior muerte (Blesa y Sánchez, 2004). La radiación UV-A es absorbida por un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , para generar radicales libres como el $\bullet\text{OH}$. Estos radicales no sólo atacan a componentes de las células bacterianas, sino también a contaminantes químicos, que en casos favorables son mineralizados totalmente (Blesa y Sánchez, 2004). Se ha sugerido también que la FHS, a diferencia de SODIS, provee un efecto de protección residual contra la recuperación de la población bacteriana (Blesa y Blanco Gálvez, 2005; Blesa y Sánchez, 2004). Es posible inmovilizar el fotocatalizador usando diversos soportes, evitando la necesidad de etapas posteriores de separación de aquél. Como el material es barato y no-tóxico, se vuelve posible aplicar esta técnica en áreas rurales para obtener agua apta para consumo humano.

En este trabajo se compara la aplicación las tecnologías SODIS y FHS en Los Pereyra (Tucumán, Argentina), usando botellas PET con aguas contaminadas. Para FHS, se usó TiO_2 Degussa P-25 como catalizador adherido a diferentes soportes (pared de las botellas y esferas de porcelana). Los ensayos se realizaron en aguas sintéticas (composición química semejante a aguas naturales cargadas con bacterias del grupo de las coliformes) y naturales extraídas de varios pozos de la localidad. Los microorganismos indicadores de contaminación fueron coliformes totales y fecales (*Enterococcus faecalis* y eventualmente *Pseudomonas aeruginosa*) presentes en aguas. Se estudió la influencia de las siguientes variables: cantidad de energía depositada (que depende de la intensidad de la radiación y del tiempo de exposición); b) temperatura; c) turbidez de las muestras de agua; d) pH; e) tipo de soporte del fotocatalizador y concentración del mismo unido a perlas de porcelana; f) variación de la enumeración bacteriana en períodos posteriores a la irradiación (efecto de protección residual de la FHS frente a la recuperación del desarrollo microbiano).

Parte experimental

Área de estudio

Numerosas áreas rurales de la provincia de Tucumán, incluyendo la localidad de Los Pereyra, no cuentan con servicio de agua potable ni disponen de sistema de cloacas, y sus pobladores se ven obligados a construir pozos para eliminar desechos domésticos, y pozos someros (generalmente no profundos) para extraer agua para consumo. Frecuentemente, el agua de la capa freática presenta contaminación fecal, provocando importantes problemas sanitarios en la población, representados en su mayoría por infecciones intestinales. Los Pereyra es una pequeña localidad rural de unos 1000 habitantes, dedicados principalmente a actividades agrícola-ganaderas, que se encuentra sobre la ruta Provincial N° 327, entre las poblaciones de Estación Aráoz y la Ruta Provincial N° 303, a 70 km al este de la ciudad de San Miguel de Tucumán. El clima es subtropical, con una estación seca que se extiende entre mayo y septiembre. La precipitación media anual es 800 mm/año y la temperatura media 19°C.

No existen cursos de agua superficial destacados en la región, la población se abastece de aguas subterráneas.

Materiales y métodos

Se utilizaron botellas PET de agua mineral de 0,5-2,0 L. El espectro UV-Visible de las botellas muestra una baja absorbancia para la luz UV. Como fotocatalizador se utilizó TiO₂ Degussa P-25, constituido por aproximadamente 80% de anatasa y 20 % de rutilo y con área superficial específica aproximada de 50 m² g⁻¹, soportado sobre la pared de las botellas y esferas de porcelana (Meichtry y col., 2005).

Las muestras de agua de pozos someros fueron tomadas de diferentes casas de familias. Las muestras de agua sintética se prepararon sembrando una solución acuosa (1,3 × 10⁻⁴ M de MgSO₄, 2,3 × 10⁻⁴ M de CaCl₂, 9,0 × 10⁻⁶ M de FeCl₃ y 4,0 × 10⁻⁵ M de NH₄Cl), aireada el día previo a la siembra, con un inóculo de muestra de cloaca fresca tomada del canal San Cayetano de la ciudad de San Miguel de Tucumán. La enumeración de bacterias se realizó mediante la Técnica de la Membrana Filtrante (APHA, 1992 y Rodier, 1989) utilizando los medios selectivos Endo, FC, KF y cetrimida para la determinación de coliformes totales, coliformes fecales, *E. faecalis* y *P. aeruginosa* respectivamente.

La cuantificación de *P. aeruginosa* sólo se realizó en el caso en que las mismas estuvieran presentes en las aguas naturales. Se obtuvo el tiempo requerido para reducir la población bacteriana en un 90% o en un orden de magnitud a través del cálculo del tiempo de reducción decimal, $D = t / (\log N_i/N_t)$ donde N_i y N_t son las poblaciones inicial y al tiempo t respectivamente (Madigan y Martinko, 2006). Se midió la radiación solar a 365 nm, pH, conductividad, oxígeno disuelto y turbidez. (APHA, 1992 y Rodier, 1989).

Para determinar la eficiencia de SODIS y FHS con diferentes soportes, se expuso a radiación solar durante aproximadamente 4 h, 1,5 L de muestra de agua sintética inoculada con 2 mL L⁻¹ de muestra de cloaca fresca o 1 L de muestra de agua natural, en botellas con una capacidad de 2 o 1,5 L (según el ensayo realizado) sin catalizador (SODIS), y con el fotocatalizador fijado a la pared o soportado en esferas de porcelana con TiO₂ en distintas cantidades (18, 36 y 72 g). También se realizaron experimentos con muestras sintéticas en días nublados. Para evaluar el efecto de protección residual, 24 h después del tratamiento, se realizó el recuento bacteriano.

Resultados y discusión

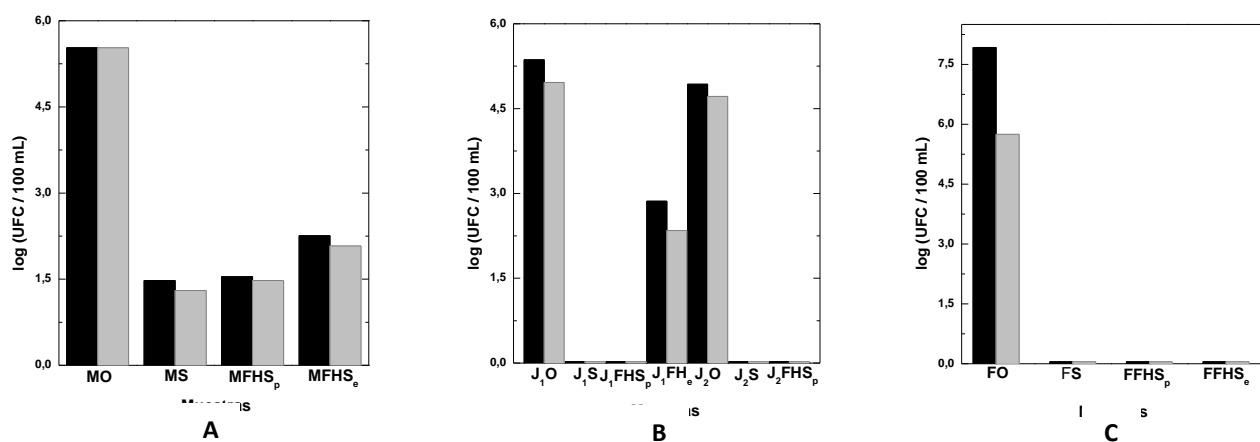
Comparación de la eficiencia del fotocatalizador unido a distintos soportes

La Figura 1A muestra los resultados obtenidos al exponer las muestras de agua sintética a la radiación solar, con y sin distintos fotocatalizadores soportados. Los controles realizados sin radiación demuestran cambios menores en ausencia de luz. Tanto SODIS como FHS con los dos soportes estudiados demostraron alta efectividad, con factores de desinfección superiores a 5 × 10³. No es posible, con la información obtenida, establecer un orden de eficiencias para los tres procesos. En cambio, el dióxido de titanio soportado sobre la botella parece brindar una protección adicional en períodos sin luz (no se muestran los resultados) en comparación con los otros casos. La eficiencia es aparentemente mayor con botellas recubiertas que con botellas con esferas (aunque las altas eficiencias hacen tentativas estas comparaciones). Esta diferencia, de ser real, es probablemente debida a un mejor aprovechamiento de la radiación solar por el depósito de la botella que por el depósito de las esferas, dado que la radiación solar llega mejor al catalizador en el primer caso.

La desinfección de las aguas naturales se alcanza tanto mediante SODIS como FHS y en este último caso, es independientemente del soporte utilizado para el fotocatalizador (Figuras 1B y 1C). Un aumento en la cantidad de perlas de porcelana soportadas con TiO₂ de 36 a 72 g no produce un aumento de la efectividad (Figura 2).

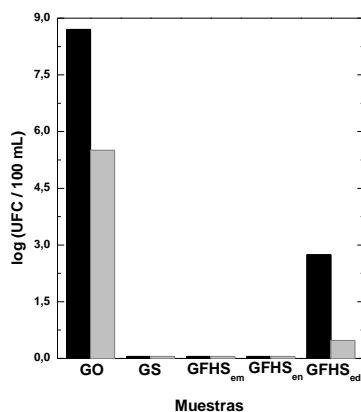
Ninguno de los dos métodos de desinfección es eficaz en días nublados. Los tiempos estimados para obtener una reducción bacteriana del 90% son extremadamente largos.

Figura 1. Número de coliformes totales (■) y fecales (■) en muestras irradiadas de agua sintética (A) y de los pozos las familias Juárez, J₁ y J₂ (B) y Flores, F (C).



O: muestra original; **S:** muestra en botella SODIS; **FHS_p** y **FHS_e**: muestras en botellas FHS con TiO₂ soportado a la pared de la botellas y esferas de porcelana (36 g) respectivamente. Tiempo de tratamiento: 3,15-4 h. Intensidad máxima de radiación: 55-65 W m⁻².

Figura 2. Número de coliformes totales (■) y fecales (■) en muestras de agua de pozo de la familia Gallardo, tratadas por FHS con TiO₂ soportado sobre esferas de porcelana



GO: muestra original; **GS:** muestra en botella SODIS; **GFHS_{em}**, **GFHS_{en}** y **GFHS_{ed}**: muestras en botellas FHS con TiO₂ soportado sobre esferas de porcelana con 18, 36 y 72 g respectivamente. Tiempo de tratamiento: 4 h. Intensidad máxima de radiación: 65 W m⁻².

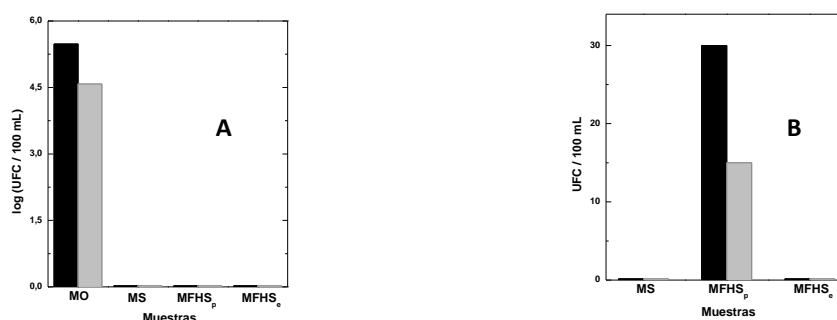
Comparación de la recuperación del desarrollo bacteriano en los experimentos SODIS y FHS

La Figura 3A muestra que no existen grandes diferencias entre SODIS y FHS en la desinfección de aguas sintéticas. Tampoco es diferente la recuperación del desarrollo bacteriano de coliformes totales y fecales tanto en muestras tratadas (Figura 3B), difiriendo de esta manera con lo reportado por Rincón y Pulgarín, 2004. La recuperación del crecimiento bacteriano fue nula en el ensayo SODIS y FHS con TiO₂ fijado a esferas. El recuento bacteriano después de 24 horas en el ensayo FHS con recubrimiento en la botella arrojó números algo más altos, rondando las 35 UFC/100 mL (adviértase que la escala del eje y es lineal en la Figura 3B, y logarítmico en la 3A). Este número pequeño puede deberse a diversas

causas, que van desde un efecto real (adsorción de bacterias viables sobre el catalizador) hasta un simple problema experimental. En términos de la clasificación de aguas según Mereierehofer y Wegelin, 2002, y teniendo en cuenta las incertidumbres de la determinación, puede decirse que las aguas permanecen como de riesgo nulo o bajo/intermedio.

A diferencia de lo encontrado en aguas sintéticas, en aguas naturales tratadas por ambos métodos se observa recuperación del crecimiento de coliformes totales y *E. faecalis* dentro de las 24 h posteriores a la exposición, demostrando que el efecto de protección residual sobre estos dos microorganismos es limitado (Tablas 1, 2 y 3) bajo nuestras condiciones experimentales.

Figura 3. Número de coliformes totales (■) y fecales (■) en muestras de agua sintéticas tratadas por SODIS y FHS al final del tratamiento (A) y después de 24 h postratamiento (B).



MO: muestra original; **MS:** muestra en botella SODIS; **MFHS_p** y **MFHS_e**: muestras en botellas FHS con TiO₂ soportado a la pared de las botellas y esferas de porcelana (36 g) respectivamente. Tiempo de tratamiento: 4 h. Intensidad máxima de radiación UV-A: 50 W m⁻².

Tabla 1. Enumeración bacteriana de muestras de agua de pozo de la familia Amaya tratadas por SODIS y FHS.

Bacterias (UFC/100mL)	Muestra Original	Muestras Tratadas		24 h Después del Tratamiento	
	AO	AS	AFHS _p	AS	AFHS _p
Coliformes Totales	$5,0 \times 10^4$	0	0	$3,5 \times 10^2$	$4,7 \times 10^2$
Coliformes Fecales	$3,6 \times 10^3$	0	0	0	0
<i>Ent. faecalis</i>	$3,3 \times 10^4$	0	0	3	50
<i>P. aeruginosa</i>	$4,9 \times 10^4$	0	0	$4,5 \times 10^2$	0

AS: muestra en botella SODIS; **AFHS_p**: muestra en botella FHS con TiO₂ soportado a la pared de la botella. Tiempo de tratamiento: 4 h. Intensidad máxima de radiación: 52 W m⁻².

Tabla 2. Enumeración bacteriana de muestras de agua de pozo de la familia Juárez tratadas por SODIS y FHS.

Bacterias (UFC/100mL)	Muestra Original	Muestras Tratadas			24 h Después del Tratamiento		
	JO	JC	JS	JFHS _p	JC	JS	JFHS _p
Coliformes Totales	$3,4 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$	0	0	$3,4 \times 10^6$	$4,8 \times 10^4$	$6,3 \times 10^2$
Coliformes Fecales	$1,7 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$	0	0	$3,4 \times 10^6$	0	0
<i>Ent. faecalis</i>	$4,7 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	$4,7 \times 10^3$	80	$3,8 \times 10^2$	0	$5,3 \times 10^6$

JC: control de SODIS (sin exposición a la radiación); **JS:** muestra en botella SODIS; **JFHS_p:** muestra en botella FHS con TiO₂ soportado a la pared de la botella. Tiempo de tratamiento: 4 h. Intensidad máxima de radiación: 60 W m⁻².

Tabla 3. Enumeración bacteriana de muestras de agua de pozo de las familias Jerez (J) y Flores (F) tratadas por FHS.

Bacterias (UFC/100mL)	Muestras Originales		Muestras Tratadas		24 h Después del Tratamiento	
	JO	FO	JFHS _p	FFHS _p	JFHS _p	FFHS _p
Coliformes Totales	$4,8 \times 10^4$	$6,3 \times 10^2$	0	0	$4,8 \times 10^4$	$6,3 \times 10^2$
Coliformes Fecales	$1,2 \times 10^3$	$6,3 \times 10^2$	0	0	0	0
<i>Ent. faecalis</i>	$2,8 \times 10^2$	$2,6 \times 10^2$	0	0	$3,4 \times 10^5$	$4,4 \times 10^5$

JFHS_p y **FFHS_p:** muestras tratadas en botellas FHS con TiO₂ soportado a la pared de la botella. Tiempo de tratamiento: 4 h. Intensidad máxima de radiación: 60 W m⁻².

Conclusiones

Tanto SODIS como FHS brindan niveles de remoción bacteriana aceptables, siempre que se cumplan con 4 h de exposición a la radiación solar en primavera, verano y otoño. Las variaciones en los valores iniciales de pH, conductividad, oxígeno disuelto y concentración bacteriana no influyeron en la eficiencia del proceso de desinfección en ninguno de los casos. Sin embargo, el efecto de protección residual contra el aumento de la población bacteriana en las primeras 24 h después del tratamiento de aguas de pozo no es óptimo.

La principal ventaja de SODIS es su simplicidad y la de FHS es la mayor versatilidad ya que además permite la destrucción de contaminantes químicos. La destrucción microbiana, por el efecto combinado de fotólisis (SODIS) y de ésta mediada por TiO₂, es conceptualmente interesante porque los mecanismos de protección de las bacterias podrían hacer a las mismas resistentes al ataque por una sola de las técnicas.

La adhesión del TiO₂ a la pared de la botella es recomendable, por su practicidad.

Bibliografía

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 th ed. American Public Health Association, New York (1992).
- Blesa M.A. y Sánchez B. (eds). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. CIEMAT, Madrid (2004).
- Guimaraes J.R., Ibáñez J., Litter M. y Pizarro R. Desinfección de agua. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G. CIEMAT, Madrid, 375-388 pp. (2004).
- Blesa M.A. y Blanco Gálvez J. (eds.). *Solar Safe Water: Tecnologías Solares para la Desinfección y Descontaminación del Agua*. Escuela de Posgrado UNSAM, San Martín (2005).

- Litter M.I y Jiménez González A. (eds.) Avances en Tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y Remoción de Arsénico en Aguas de Comunidades Rurales de América Latina (Métodos FH y RAOS). Proyecto OEA AE 141 (2004).
- Madigan M.T. y Martinko J.M. Brock Biology of Microorganisms, 11^o edition. Prentice may EEUU. (2006).
- Mereierehofer R. y Wegelin M. Solar Water Disinfection: A Guide for the Application of SODIS. SANDEC Report N° 06/02, Suiza. 88 pp. (2002). Disponible en: www.sodis.ch.
- Meichtry J. M., de la Fuente L., Levy I. K., Gautier E. A., Blesa M. A. y Litter M.I. Low-cost TiO₂ Photocatalytic Technology for Water Potabilization in Plastic Bottles for Isolated Regions. Photocatalyst Fixation. *J. Solar Energy Engineering*, en prensa (2006).
- Rincón A.G. y Pulgarín C. Bactericidal Action of Illuminated TiO₂ on Pure *E. coli* and Natural Bacterial Consortia: Post Irradiation Events in the Dark and Assessment of the Effective Disinfection Time. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 99-112 (2004).
- Rodier J. Análisis de las Aguas. Omega, Barcelona. 1059 pp. (1989).

APLICACION DE UNA RED NEURONAL DINAMICA PARA LA ESTIMACION DE LA DINAMICA DE LA DEGRADACION DE ANTRACENO POR OZONACION SIMPLE EN UN MODELO DE SUELO CONTAMINADO

Poznyak¹, T., Chairez², I., García², A. y Poznyak², A.

¹Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN). Edif. 7, UPALM, C.P. 07738, Mexico D.F., Mexico, Tel.: + (525) 55 729-60-00, ext. 55288, Fax: + (525) 55 586 27 28, tpoznyak@ipn.mx.

²Departamento de Control Automático, CINVESTAV-IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional, Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07360, Mexico D.F., México, Tel.: +(525) 55 5061 37 41, Fax: +(525) 55 747 70 89, apoznyak@ctrl.cinvestav.mx

Application of dynamic neural network for the anthracene dynamic decomposition by simple ozonation in contaminated model soil

Abstract

Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), are quite resistant to biodegradation, only oxidation treatments as ozonation appear to be especially advisable. The existence of mathematical models for PAHs solid phase decomposition by ozonation could let us estimate kinetic parameters from the reaction and design a possible control. However, tries for modelling the mechanism have not been enough successful. The present study suggests an alternative solution for this problem employing Differential Neural Networks (DNN) used in cases where knowledge about system is limited or null ("black box"). Experimental data were obtained from a soil contaminated model (sand) in a semi-batch reactor (capacity 20 mL) using anthracene as contaminant compound. The contaminated soil by simple ozonation whit 20 ppm of the ozone initial concentration and flow of 0.5 L/min was treated. A state observers RND based is propose, which is in charge of estimate anthracene concentration solid phase in the reactor only measuring an on-line parameter, the ozone gas phase concentration at the reactor output. In concordance with reported results an acceptable correspondence between real decomposition dynamic (measured by UV-VIS spectrophotometry) and RND estimated from the on-line parameter measures is achieved.

Keywords: Ozono, Anthracene, Simple Ozonation, Dynamic Neural Network.

Introducción

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) son considerados contaminantes peligrosos. Los HAPs pueden encontrarse en el aire, el suelo y el agua; se les considera además como contaminantes asociados a actividad mutagénica y cancerígena (1,2). La presencia de HAPs ha sido detectada en el suelo marino con una concentración que sobrepasa los 1.5 µg/L (3). Es importante enfatizar que la concentración de HAPs en sedimentos de ríos se han registrado concentraciones de alrededor de 5 mg/L (4,5) y en suelo contaminado cerca de las riberas de 1 a 4 mg/kg (6).

El método más común para la remediación de los sitios contaminados es la excavación seguida por el relleno o incineración. Sin embargo, la excavación seguida por la reposición de suelo no destruye los contaminantes, y la incineración puede convertirse en una fuente secundaria de contaminación. Los HAPs se consideran resistentes a la degradación mediante microorganismos (7,8). Solo tratamientos por oxidación parecen ser especialmente eficientes. Es por eso por lo que se ha considerado interesante el empleo de ozono en la remediación de suelos contaminados actuando como un poderoso agente oxidante. Existen en la literatura intentos para obtener un modelo matemático que describa las reacciones de degradación de los HAPs por ozonación en fase sólida el cual permitiría estimar los parámetros cinéticos del proceso y controlar la reacción (9,10); sin embargo, no han sido del todo adecuados o bien dependen en gran medida de las condiciones experimentales. En el presente trabajo se ofrece una alternativa de solución a este problema empleando técnicas basadas en Redes Neuronales Artificiales (RNA) utilizadas en casos en que el conocimiento sobre el modelo es limitado o nulo ("caja negra").

Las RNA muestran un buen desempeño en la identificación de o sistemas no lineales cuando éstos se ven afectados por algún tipo de ruido externo o perturbación (11). Existen dos tipos conocidos de RNA: "estáticas" las cuales emplean la técnica de "back-propagation"; y Redes Neuronales

Dinámicas (RND). Las primeras ajustan sus pesos mediante el cálculo de la solución del problema de optimización global intentando minimizar el error de identificación. La segunda técnica explota las propiedades de la retroalimentación de la RND la cual convierte el aprendizaje en un problema de diseño de retroalimentación. Si el modelo matemático es incompleto o parcialmente conocido, ésta RND proporciona un instrumento efectivo para atacar un amplio espectro de problemas como la identificación, estimación de estado y el seguimiento de trayectorias. Para reconstruir la concentración del contaminante en cada instante de tiempo a partir de la medición en línea de la concentración de ozono a la salida del reactor se propone la implementación de un observador de estado basado en RND, neuro observador de estado (NOE) (12).

Materiales y Métodos

Preparación de suelo modelo

La preparación del suelo modelo (arena) se efectuó con un paso inicial de lavado con agua destilada (0.5 h) y etanol (0.5 h) realizando control con espectrofotometría UV-VIS. La muestra de suelo fue contaminada con antraceno disuelto en etanol. Se preparó una solución de 105.2 mg de antraceno disueltos en 40 mL de etanol, a saturación, para ser mezclados con 40 g de suelo, obteniéndose una concentración de 2.63 mg de antraceno por gramo de suelo posterior a la eliminación del solvente.

La distribución de antraceno, así como su concentración sobre la superficie de la arena, fueron controladas con variación de espectros UV-VIS de extractos en etanol posteriores a una extracción a 15 minutos de antraceno del suelo modelo.

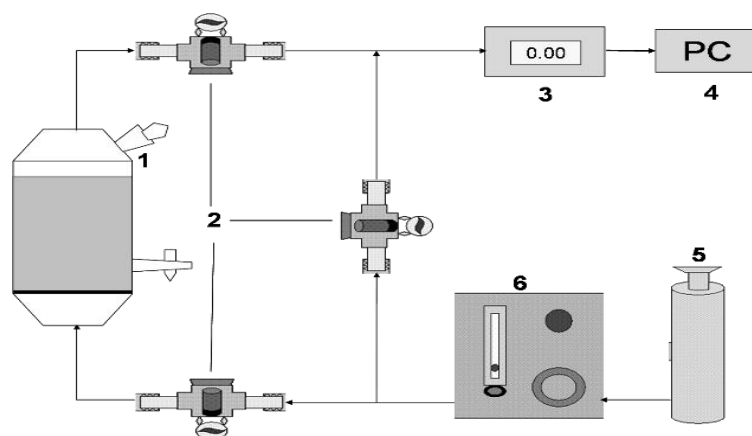
Procedimiento de ozonación

Para la ozonación se empleó un reactor (semicontinuo) usando un generador marca AZCO con concentración inicial de 20 mg/L y un flujo de 0.5 L/min. Las mediciones de ozono en la fase gaseosa a la salida del reactor se realizaron mediante un sensor modelo BMT 930, conectado a una Computadora Personal que reproduce la variación de la concentración de ozono a la salida del reactor experimental dentro del software Matlab. A continuación, se muestra el diagrama esquemático del sistema utilizado (ver Figura 1).

Métodos analíticos

Para controlar la descomposición de antraceno mediante espectrofotometría UV-VIS, todas las muestras se extrajeron en etanol. Cada uno de los extractos fue analizado por absorbancia en un rango de 190-340 nm empleando un espectrofotómetro modelo *Perkin Elmer-Lambda 2B* obteniéndose información sumaria de la dinámica de descomposición de antraceno.

Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de ozonación: reactor (1), sistema bypass (2), sensor de ozono (3), computadora personal (4), tanque de oxígeno (5), generador de ozono (6).



Estructura del Observador basado en RND (ORND)

El esquema general de identificación empleando una RND basado en la medición de la concentración de ozono en fase gas a la salida del reactor, con la técnica probada para el sistema ozono-agua (11), es factible de emplearse en el sistema ozono-sólido. El diagrama de bloques de la implementación del NOE en la identificación de la dinámica de descomposición de antraceno se muestra en Figura 2.

El NOE correspondiente al esquema dado en la Figura 2 tiene la siguiente descripción mediante ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = A\hat{x}_t + W_1\sigma(V_1\hat{x}_t) + W_2\phi(V_2\hat{x}_t)\gamma(u_t) + K_1(y_t - \hat{y}_t) + K_2\text{sign}(y_t - \hat{y}_t) + \frac{K_3}{h}((y_t - y_{t-h}) - (\hat{y}_t - \hat{y}_{t-h})),$$

$$\hat{y}_t = C\hat{x}_t$$

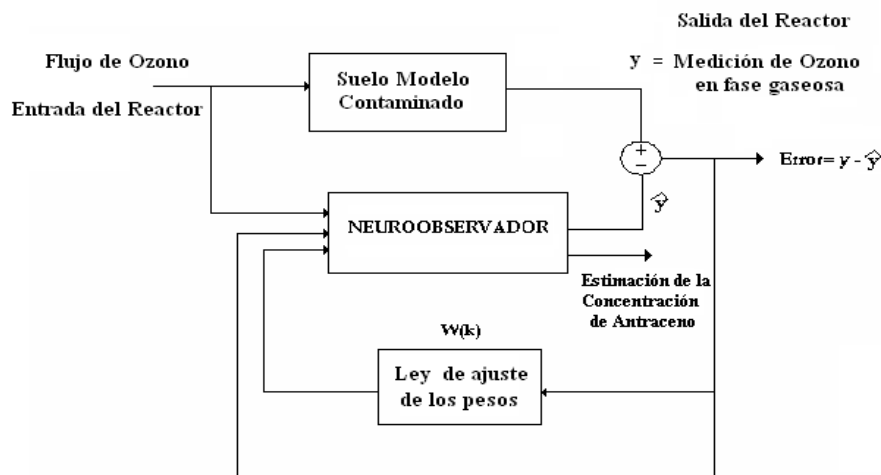
Dónde x_t es un vector de estados del NOE representando el valor estimado de la concentración del contaminante, y_t es la salida que corresponde al estimado de la concentración de ozono en la fase gaseosa. A , K_1 , K_2 , K_3 son matrices constantes ajustadas durante la fase de entrenamiento; $\sigma(\cdot)$, $\phi(\cdot)$ son funciones sigmoideas estándar, h es una constante de atraso, C es una matriz de salida, $W_i(i=1,2)$ es la salida y $V_i(i=1,2)$ son pesos de la capa oculta.

Para la ozonación considerada del antraceno en el suelo modelo, los estados se asignan como: x_1 = la variación de la concentración de ozono en fase gaseosa a la salida del reactor, x_2 = es el ozono absorbido en el suelo modelo, x_3 = concentración de antraceno absorbido en la superficie del suelo.

Los datos medibles son las variaciones en la concentración de ozono en la fase gaseosa a la salida del reactor, que es: $y_t = x_1$.

La ley de ajuste de los pesos y el método de aprendizaje puede consultarse en (12).

Figura 2. Esquema de implementación del NOE en la identificación de la descomposición del antraceno.



Resultados y discusión

Descomposición del antraceno por ozonación simple

Se realizó la ozonación del suelo modelo contaminado (arena) en el sistema heterogéneo ozono-suelo. Los resultados obtenidos confirman que el antraceno puede descomponerse por simple ozonación en fase sólida hasta 80 % de acuerdo con lo mostrado en variación de espectros UV-VIS (ver Figura 3). En la Figura 3 se muestra la variación de los espectros durante ozonación.

Puede observarse que la descomposición del antraceno se efectuó en 15 min de ozonación. Es muy probable que se logre la descomposición completa, pero la complejidad de los espectros UV-VIS no permite una exacta interpretación debido a la existencia de subproductos en los mismos rangos de absorbancia.

Además de la descomposición se observa la formación de subproductos durante la ozonación. La Figura 4 la variación de la concentración de subproductos. Podemos observar que la acumulación de estos subproductos se efectúa en un periodo posterior a los 20 min y su completa descomposición después de 70 min de la reacción.

Basados en los datos obtenidos por la técnica de cromatografía de líquidos (HPCL) y de variación de ozonograma (ver Figura 5) podemos concluir que el antraceno se descompone completamente durante los primeros 5 min de ozonación.

La Figura 5 muestra los ozonogramas para el experimento blanco (reactor vacío), para el suelo modelo sin antraceno (absorción de ozono en la superficie de arena) y para el suelo contaminado (la descomposición de antraceno). La diferencia de áreas entre los ozonogramas (2) y (3) es proporcional al consumo de ozono en la reacción química con antraceno.

Proceso de entrenamiento de NOE

En esta sección se considera principalmente el proceso de entrenamiento de la NOE, basados en los datos del ozonograma (Figura 5 (3)) y los datos de la dinámica de descomposición de antraceno en base a los datos de HPLC de acuerdo con la estructura presentada en la Figura 2, se realizó la minimización del error de estimación de la dinámica de descomposición de antraceno simulada por NOE y la obtenida experimentalmente.

Figura 3. Eliminación de antraceno durante la ozonación.

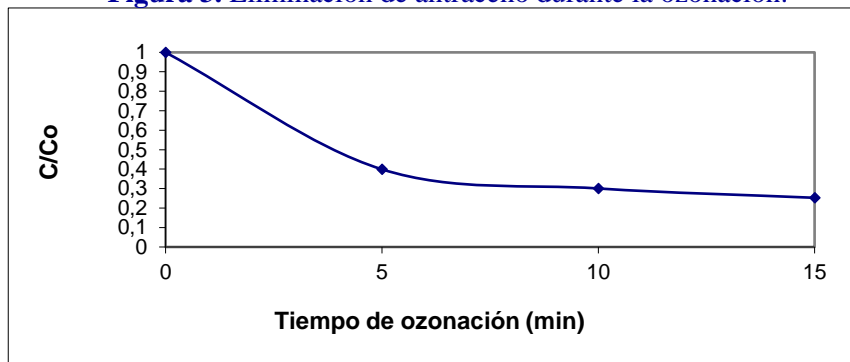


Figura 4. Variación de la concentración de subproductos durante la ozonación.

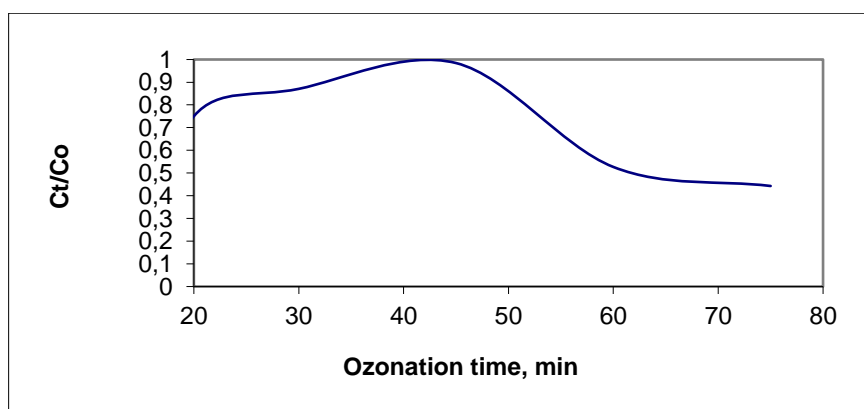
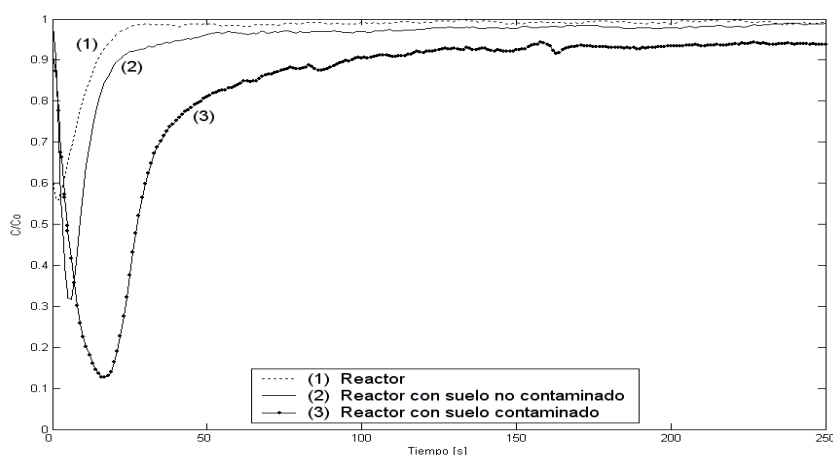


Figura 5. Ozonogramas de (1) Experimento blanco, (2) suelo modelo (3) suelo modelo contaminado.



Conclusiones

En base a los resultados obtenidos, es posible concluir lo siguiente:

La descomposición de antraceno en fase sólida empleando ozonación simple alcanza un 80% de eficiencia a los 15 min de acuerdo con lo obtenido con la técnica de UV-VIS, y en 5 min de acuerdo con la técnica de HPLC. Los subproductos de la reacción son completamente destruidos después de 70 min de ozonación.

El NOE aplicado, logra la estimación de la dinámica de la descomposición de antraceno a partir de la información obtenida de los ozonogramas, lo que comprueba que es posible aún con información limitada conocer la evolución dinámica de todo el sistema empleando esta técnica.

Bibliografía

1. Fouillet, B., P. Chambon, M. Castegnaro, and N. Weill. "Effects of Ozonation on Mutagenic Activity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 47: 1-7 (1991).
2. Menzie, C.A., B.B. Potocki, and J. Santodonato. "Exposure to the carcinogenic PAHs in the environment." *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1278-1284 (1992).
3. Andelman, J.B. and M.J. Suess. "Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Water Environment". *Bull W.H.O.*, 43: 479-488 (1970).
4. Christensen, E.R. and X. Zhang. "Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Lake Michigan Determined from Sedimentary Records". *Environ. Sci. Technol.*, 27: 139-146 (1993).
5. Carreón, et al., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Xochimilco Canals", *Proceedings of the 3-th Iberoamerican Congress of Physics and Chemistry of Environment*, October 6-10, 2003, Tlaxcala, México, 147-151.
6. Saval, et al., "Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phenolic Compounds in Soil near Railway", *Proceedings of the 3-th Iberoamerican Congress of Physics and Chemistry of Environment*, October 6-10, 2003, Tlaxcala, México, 78-82.
7. Rahman, K.S.M., J. Trahira-Rahman, P. Lakshmanaperumalsamy and I.M. Banat. "Towards Efficient Crude Oil Degradation by a Mixed Bacterial Consortium", *Bioresource Technology*, 85: 257-261 (2002).
8. Wang, X. & R. Bartha. "Effects of Bioremediation on Toxicity, Mutagenesis, and Microbiota in Hydrocarbon-Polluted Soils", *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*, Eds. Wise D.L. & Trantolo D.J., Marcel Dekker Publish, New York, 175-197 (1994).
9. Jeongkon Kim & Heechul Choi. "Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils", *Journal of Contaminant Hydrology* 55 261-285 (2002)
10. Shin Won Tae et. al, "Kinetic of soil ozonation: an experimental and numerical investigation", *Journal of Contaminant Hydrology* 72 227-243 (2004).

11. Poznyak T, Chairez I, Poznyak A. "Application of a neural observer to phenols ozonation in water: Simulation and kinetic parameters identification". *Water Research* 39 2611-2620 (2005).
12. Poznyak A.S. Sanchez E.N. Yu Wen, "Dynamic Neural Networks for Nonlinear Control: Identification, State Estimation and Trajectory Tracking". World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong (2001).

CUANTIFICACIÓN DE ELEMENTOS PESADOS EN UN POTENCIAL BIOMONITOR DE LA CALIDAD DEL AIRE EN LA PENÍNSULA ANTÁRTICA

Préndez¹, M., Peralta², H. y Palma³, R.

¹Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas; mprendez@ciq.uchile.cl ²Universidad de Chile, Magíster en Gestión y Planificación ambiental; ³Universidad de Chile, Facultad de Ciencias.

Heavy metals quantification in a possible biomonitor of air quality for the Antarctic peninsula

Abstract

*Air quality monitoring of remote places and under extreme conditions could be technically demanding and challenging. Lichens have special characteristics that make it suitable to bio-monitor air quality. This study tried to determine the potential use of *Usnea aurantiaco-ater*, the most abundant vegetal species in Antarctica, to monitor air quality in King George Island, Antarctic Peninsula. Lichens have been collected since 1947 in various Antarctic Chilean expeditions. Results showed an increasing concentration of some elements with the passage of time.*

Key words: monitoring of elements, Antarctic lichens, Antarctic Peninsula.

Introducción

El Continente Antártico se encuentra completamente aislado por el mar de cualquier otra masa continental; tiene una superficie aproximada de 13.500.000 kilómetros cuadrados y está cubierto en su mayor parte y en forma permanente de hielo. La vegetación se desarrolla en forma limitada en los sectores costeros que quedan libres de hielo y nieve durante los meses de verano, como también en algunos afloramientos rocosos ubicados en el interior y que representan en conjunto alrededor de un 4% del área total de la Antártica (Redón, 1985).

La Antártica corresponde al ambiente más limpio y puro del planeta, sin embargo, la entrada del hombre al continente, la instalación de bases científicas y militares y el ecoturismo, así como la contaminación global ha generado modificaciones ambientales locales.

Las plantas antárticas han desarrollado mecanismos de adaptación muy precisos para poder sobrevivir en un ambiente caracterizado por condiciones climáticas extremas (Redón, 1985). La vegetación más abundante corresponde a musgos y líquenes.

El impacto ambiental del depósito atmosférico ha sido estudiado por largo tiempo. Probablemente el primer efecto descrito en las bases científicas fue la disminución de líquenes en áreas con altos niveles de contaminación atmosférica (Wolterbeek, 2002; Gombert et al., 2005). Los esfuerzos en la investigación se han dirigido a mejorar el conocimiento científico de los efectos abióticos del depósito atmosférico; por ejemplo, suelos (Carrasco y Préndez, 1991) y aguas (Préndez y Carrasco, 2003); sin embargo, muchos de los efectos bióticos son aún poco entendidos.

Un bioindicador es un organismo (o parte de un organismo o una comunidad de organismos) que contiene información sobre la calidad del ambiente (o parte del ambiente). Un biomonitor es un bioindicador que contiene información cuantitativa de la calidad del ambiente. Un biomonitor es siempre un bioindicador, pero un bioindicador no necesariamente tiene los requisitos para ser un biomonitor (Smodis et al., 2004).

El biomonitoreo es una observación continua en un área definida y puede ser activo (criado en un laboratorio o recolectado en un área seleccionada que ha sido expuesto de manera estandarizada a un tiempo definido) o pasivo (expuesto *in-situ* para examinar sus reacciones (Wolterbeek, 2002; Smodis et al., 2004).

Los líquenes son plantas compuestas por hongo y alga, que viven en una íntima simbiosis morfológica y fisiológica; presentan variadas formas de crecimiento el cual suele ser muy lento, especialmente en las regiones frías del planeta, estimándose que algunos talos pueden alcanzar edades superiores a 4.500 años (Redón, 1985).

Los líquenes pueden absorber agua directamente de la lluvia, del vapor de agua atmosférico, del rocío, del derretimiento de la nieve, de la neblina o indirectamente del sustrato a través del talo (Redón, 1985; Wolterbeek, 2002; Frati et al., 2005). Acumulan iones metálicos en concentraciones muy superiores a las del sustrato, sin sufrir alteraciones metabólicas, siendo en gran parte específica para la

especie, la cantidad acumulada de un elemento dado (Redón, 1985; Wolterbeek, 2002). El contenido hídrico varía ampliamente: entre 100% y 300% para la mayoría de las especies, pero entre 2% y 14% para los líquenes (Aponte, 1998). Los líquenes no almacenan agua dentro de sus células, sino en espacios intercelulares, se deshidratan muy rápido y no llegan a formar hielo en su interior (Redón, 1985). Existe un creciente interés en usar líquenes como especies biomonitoras; en gran parte por el hecho de ser capaces de acumular y almacenar elementos traza desde fuentes aéreas y no desde el sustrato, por la falta de una raíz comparable con la de plantas superiores (Poblet et al., 1997; Aponte, 1998; Baffi et al., 2002; Bettinelli et al., 2002; Wolterbeek, 2002; Smadis et al., 2004; Tuncel et al., 2004; Frati et al., 2005; Gombert et al., 2005). En particular, líquenes que dependen de las depositaciones secas y húmedas provenientes de la atmósfera para obtener nutrientes minerales, se consideran una herramienta adecuada para monitorear niveles relativos de contaminación atmosférica (Baffi et al., 2002).

En este trabajo se evalúa al líquen *Usnea aurantiaco-atra* como biomonitor pasivo de la península Antártica.

Materiales y método

Lugar y fecha de la toma de muestras

Las muestras del líquen *Neuropogon aurantiaco-ater*, fueron colectadas por diversos investigadores en la Isla Rey Jorge (58°55' longitud O y 62°11' latitud S), entre los años 1947 y 2005.

La isla pertenece a las islas Shetland del Sur. Los especímenes provienen de áreas demarcadas y repetidas a lo largo del tiempo. Los líquenes de los años 1947, 1977 y 1983 proceden del herbario de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valparaíso, donde se encuentran los respectivos duplicados. Los líquenes de los años 1996, 1997, 1999, 2001 y 2005 corresponden a especímenes colectados por el grupo durante las respectivas expediciones chilenas antárticas. En todos los casos se guardaron con el método de herbario que garantiza su adecuada conservación (Cavières et al., 1995).

Procedimiento de análisis

Las muestras no se lavan para evitar la pérdida de partículas atrapadas en la superficie del líquen (Bettinelli et al., 2002; Frati et al., 2005), sino solamente se limpia la superficie del organismo, con precauciones para prevenir la contaminación, antes del análisis. Luego se pulverizan en un mortero de ágata y se almacenan en una cápsula de Petri estéril. La digestión de aproximadamente 200 mg de muestra con 6 mL de HNO₃, 2 mL de H₂O₂ y 0,5 mL de HF, se realiza en horno de microondas (Milestone - Modelo 1200 mega *High Performance Microwave Digestion Unit* con EM-45/A *Exhaust Module* y mega 240 *Controller*) de acuerdo con el programa propuesto por la USEPA (*EPA Method 3052*). Las soluciones se enfrían y luego evaporan hasta semisecedad en plancha calefactora a una temperatura cercana a 80 °C; se afora a 5 mL con agua desionizada 18,2 MΩ, *Milli-Q* y se cuantifican los elementos utilizando Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

Todas las muestras se hicieron en duplicado. Se procedió de igual forma para los blancos de reactivos y agua y para la digestión del material de referencia para elementos traza en líquen (*Pseudevernia furfuracea*, muestra N° 196, Material de referencia N°482, *Community Bureau of Reference*, BCR, *Commission of the European Communities*). Los implementos utilizados en la digestión y tratamiento de la muestra fueron descontaminados especialmente.

Tratamiento de los datos

Se trabajó con una adecuación del concepto del factor de enriquecimiento, obtenido haciendo una razón entre las concentraciones de los elementos en estudio, de forma relativa a un elemento tomado como referencia.

$$FE = (C_i \text{ líquen} / C_{ref. \text{ líquen}}) / (C_i \text{ suelo} / C_{ref. \text{ suelo}})$$

donde C_i y C_{ref.} corresponden a las concentraciones del elemento i y del elemento de referencia usado, respectivamente. Se utilizó el Mg del líquen de 1947 para la normalización de base.

Resultados y discusión

Los resultados incluyen la cuantificación de muchos elementos agrupados en elementos mayores (200-3500 $\mu\text{g/g}$), como por ej. Al, Ti o Mg, elementos menores (2-65 $\mu\text{g/g}$), como Cu, Ba, Pb, Mn, Zn) y elementos traza (0,5-15 $\mu\text{g/g}$), como Cr, Sc, Co, Ni, V, Cd, además de un sinnúmero de otros elementos al nivel ultratrazo, incluidos lantánidos, tierras raras, *etc.* (del orden de ng/g). Las Figuras 1 y 2 muestran los valores de las concentraciones de los elementos menores y traza entre los años 1947 y 2005.

El análisis de las Figuras 1 y 2 no permite visualizar una tendencia clara a través del tiempo para los diferentes elementos, a excepción de la disminución paulatina de las concentraciones de Cu a partir del máximo encontrado en 1996 y del aumento del contenido de Pb hasta 1999 seguido de una disminución hacia el 2005. Por otra parte, resulta sorprendente el alto contenido de Ni encontrado en 1947, relativo a años posteriores. En este punto es interesante recordar que varios investigadores han mencionado el Ni, entre otros elementos presentes en los aerosoles y/o en la nieve antárticos, como de origen cósmico (Shima y Yabuki, 1968; Tazawa et al., 1982; Nabaya, 1982).

Para tratar de individualizar más adecuadamente el origen del material particulado atmosférico sobre el líquen se procedió a utilizar una adecuación del concepto de concentraciones relativas entregado por el factor de enriquecimiento (FE). Para ello todas las concentraciones elementales fueron normalizadas primeramente con respecto al contenido de Mg (elemento esencial para la fisiología del líquen a través de la fotosíntesis del alga líquénica) en el líquen de 1947.

Figura 1. Concentración de elementos menores (Cu, Ba, Pb, Mn, Zn) en líquen *Usnea aurantiaco-atra* entre los años 1947 y 2005.

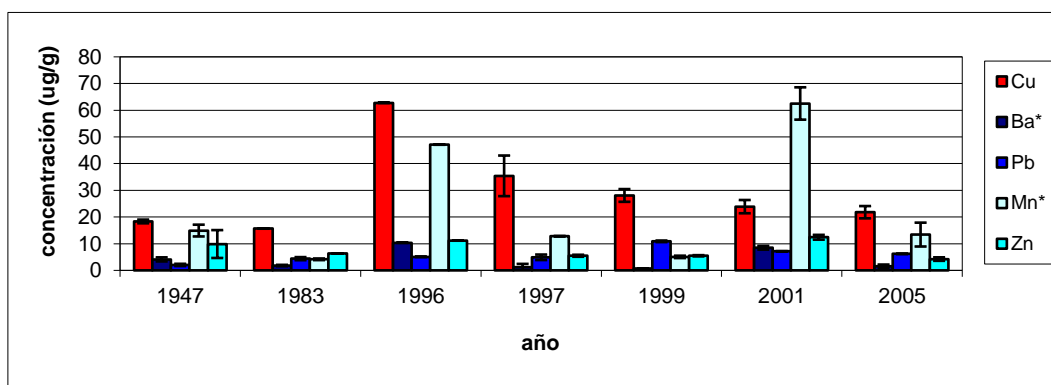
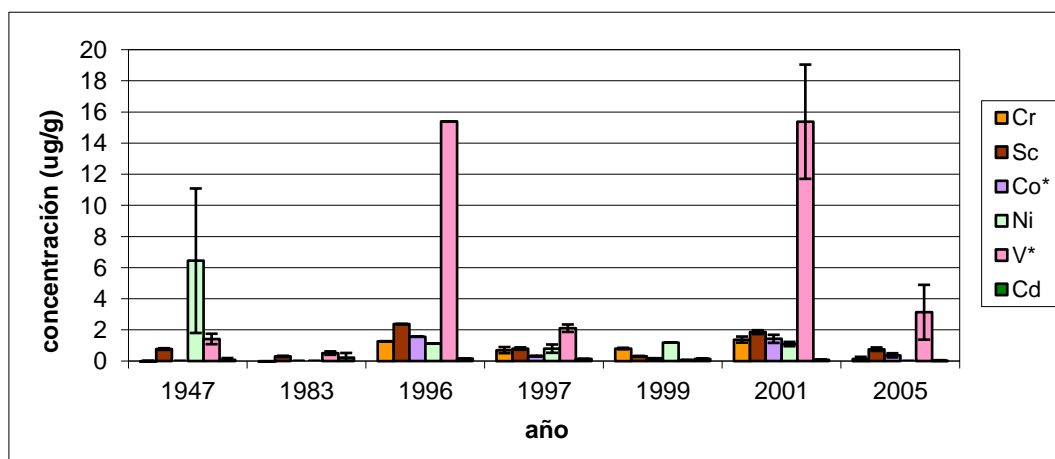


Figura 2. Concentración de elementos traza (Cr, Sc, Co, Ni, V, Cd) en líquen *Usnea aurantiaco-atra* entre los años 1947 y 2005.



De acuerdo con la teoría, un FE = 1 significa que el elemento procede de la corteza (u otra fuente natural) y es suspendido a la atmósfera. En la práctica dicho valor suele situarse en el rango entre 1 y 10, aproximadamente. Valores superiores indican que los elementos se encuentran enriquecidos en el aire por los respectivos aportes de una o más fuentes de origen antrópico.

Las Figuras 3 y 4 muestran los FE de elementos, tradicionalmente considerados como antropogénicos y determinados en este trabajo al nivel de elementos menores y traza, con respecto al aporte desde el suelo de la isla (Carrasco y Préndez, 1991) y desde el agua de mar, respectivamente, por ser las dos fuentes más probables para el material particulado local. Trabajos anteriores efectuados en los aerosoles atmosféricos de la isla, muestran que el mayor aporte de aerosol atmosférico corresponde a aerosoles marinos (Préndez y Muñoz, 1997; Aponte, 1998).

Los resultados muestran claramente un aporte antropogénico para los elementos Ni, Cu y Pb, incluso desde 1947, y que obligan a considerar fuentes antrópicas extracontinentales más que locales, ya que a la fecha la isla se encontraba prácticamente deshabitada. Es destacable también que, si bien los FE de Ni lo sindicaron como elemento antropogénico, sus valores absolutos se encuentran en clara disminución, en particular a partir de 1977. Con respecto al Pb, se observa una leve disminución de sus concentraciones a partir de 1999, lo cual podría contribuir a sostener la afirmación de Boutron (1989) de una fuente localizada a largas distancias o de origen extracontinental dada por Préndez y Zolezzi (1982).

Figura 3. Factores de enriquecimiento de Ni, Zn, Cu y Pb, con respecto al aporte desde el suelo de la isla, y desde el agua de mar.

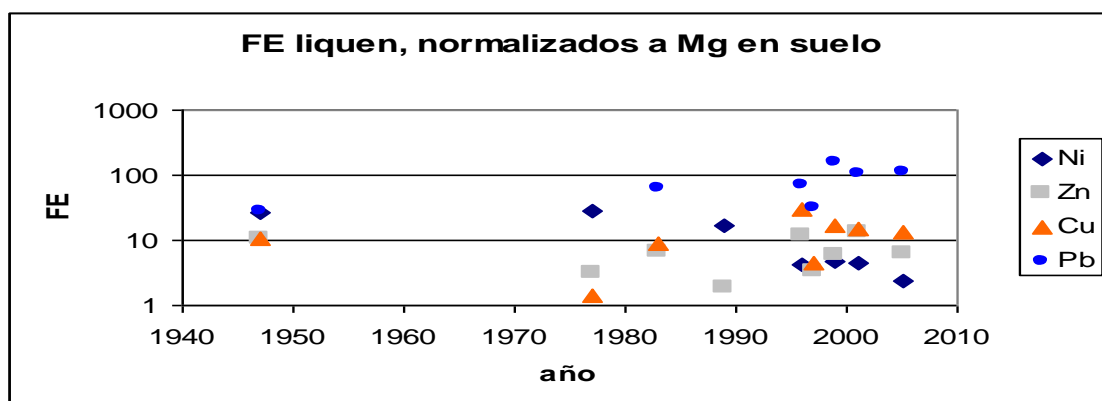
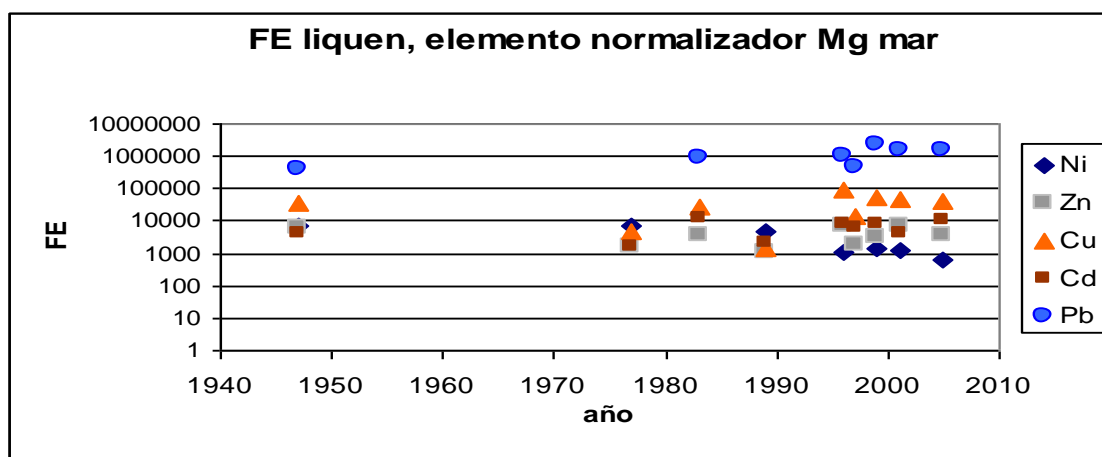


Figura 4. Factores de enriquecimiento de Ni, Zn, Cu, Cd y Pb, con respecto al aporte desde el agua de mar.



Conclusiones

Los resultados indican que la utilización de líquenes como monitor de contaminantes en lugares remotos donde no se dispone de fuentes de energía eléctrica no contaminante y/o de posibilidades para la realización de muestreos en largos períodos puede ser un adecuado método de muestreo. Se requiere solamente un muestreo cuidadoso y de un patrón normalizador tan antiguo como sea posible.

El enriquecimiento de algunos elementos por el líquen a través del tiempo posibilita un estudio posterior de su rol exacto en la evaluación de los posibles cambios que pueden afectar un ambiente originalmente limpio, tanto en la región antártica como en otros lugares del mundo.

Agradecimientos

Al Instituto Antártico Chileno y el Programa Antártico de la Universidad de Chile por el financiamiento entregado lo largo de los años en diferentes proyectos. Nuestro reconocimiento a la Prof. Wanda Quilhot, Universidad de Valparaíso, por las muestras de líquenes de herbario de los años 1947, 1977 y 1983.

Bibliografía

- APONTE A., 1998. Estudio integrado de variables químicas y físicas y sus interrelaciones para observar el cambio ambiental en la península Antártica. Tesis para optar al grado de Magíster en Química. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile.
- BAFFI C., BETTINELLI M., BEONE G.M., SPEZIA S., 2002. Comparison of different analytical procedures in the determination of trace elements in lichens. *Chemosphere* 48, 299–306.
- BETTINELLI M., PEROTTI M., SPEZIA S., BAFFI C., BEONE G. M., ALBERICI F., BERGONZI S., BETTINELLI C., CANTARINI P., MASCETTI L., 2002. The role of analytical methods for the determination of trace elements in environmental bio-monitors. *Microchemical Journal* 73, 131-152
- BOUTRON, C.F. Y WOLF, E.W. 1989. Heavy metal and sulfur emissions to the atmosphere from human activities in Antarctica. *Atmos. Environ.*, 23(8), 1669-1675.
- CARRASCO, M.A. y PRÉNDEZ, M. 1991 "Element distribution of some soils of Continental Chile and the Antarctica Peninsula: Projection to atmospheric pollution". *J. of Water, Air, and Soil Pollution*, 57-58, 713-722.
- CAVIERES F., FERNÁNDEZ E., RUBIO C., QUILHOT W., 1995. *Boletín Antártico chileno*. Vol. 14, N°2, Nov. p.2-3.
- FRATIL L., BRUNIALTI G., LOPPI S., 2005. Problems Related to Lichen Transplants to Monitor Trace Element Deposition in Repeated Surveys: A Case Study from Central Italy. *Journal of Atmospheric Chemistry* 52, 221–230.
- GOMBERT S., ASTA J., SEAWARD M.R.D., 2005. The use of auto ecological and environmental parameters for establishing the status of lichen vegetation in a baseline study for a long-term monitoring survey. *Environmental Pollution* 135, 501-514.
- NABAYA, S. 1982 Chemical composition of atmospheric aerosols collected at Syowa station, Antarctic Record, 75, 1-11.
- POBLET A., ANDRADE S., SCAGLIOLA M., VODOPIVEZ C., CURTOSI A., PUCCI A., MARCOVECCHIO J., 1997. The use of epilithic Antarctic lichens (*Usnea aurantiacoatra* and *Antarctica*) to determine deposition patterns of heavy metals in the Shetland Islands, Antarctica. *The Science of the Total Environment* 207, 187-194.
- PRÉNDEZ, M. Y CARRASCO, M.A. 2003. "Elemental Composition of Surface Waters In The Antarctic Peninsula And Interactions With The Environment" *Environmental Geochemistry and Health*, 25:347-363.
- PRÉNDEZ, M.M. Y MUÑOZ, V.P. "Chemical Composition of Tropospheric Aerosols at King George Island, Antarctica". *Proceeds. of 4th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Berkeley, California p. 573-574, 1997.
- PRÉNDEZ, M. Y ZOLEZZI, S. "Composición elemental de aerosoles sub-antárticos en función del tamaño de partícula". *Rev. Inst. Antárt. Chil. Serie Científica*, 29, 17-30, 1982. Chile.

- REDÓN J., 1985. Líquenes Antárticos. Santiago de Chile, Instituto Antártico chileno.
- REIMMAN C., DE CARITAT P., 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5084-5091.
- SHIMA, M. Y YABUKI, H. 1968. *Antarctic Record*, 33, 53.
- SMODIS B., PIGNATA M. L., SAIKI M., CORTÉS E., BANGFA N., MARKERT B., NYARKO B., ARUNACHALAM J., GARTY J., VUTCHKOV M, WOLTERBEEK H. TH., STEINNES E., FREITAS M. C., LUCACIU A., FRONTASYEVA M., 2004. Validation and Application of Plants as Biomonitors of Trace Element Atmospheric Pollution – A Co-Ordinated Effort in 14 Countries. *Journal of Atmospheric Chemistry* 49, 3–13.
- TAZAWA, Y., FUJI, Y., Y NICHIO, F. 1982. Cosmic spherules in bare ice near the Alland Hills, Victoria Land, Antarctica. *Proceeds. 4th Symp. On Polar Meteorology and Glaceology*, 187-191.
- TUNCEL S.G., YENISOY-KARAKAS S., DOGANGÜN A., 2004. Determination of metal concentrations in lichen samples by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy technique after applying different digestion procedures. *Talanta* 63, 273–277.
- WOLTERBEEK B., 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities, and perspectives. *Environmental Pollution* 120, 11-21.

MISIÓN DE PARTÍCULAS DESDE VEHÍCULOS DIESEL LIVIANOS Y MEDIANOS NUEVOS

Punta¹, A., Préndez², M. y Medina³, P.

¹Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ingeniería, becaria Proyecto Alfa II-FA; ^{2,3}Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Laboratorio de Química de la Atmósfera. mprendez@ciq.uchile.cl

Emissions of particulate matter from new light duty diesel vehicles

Abstract

Epidemiological studies show a relationship between fine particles or particulate matter in the atmosphere versus morbidity and mortality in human population. The biological causes remain unclear. The physical (mass, size, shape, superficial area) and/or chemical properties causing the negative conditions in the population are unknown. At international level the standard for air quality and the emission standard are expressed in mass of particles in a given volume, however, from a toxicological approach, more and more evidences exist that other properties could be even more important. This study focussed on the number and distribution in size of particles emitted by new light duty diesel vehicles to be commercialized in Chile. Results show that roughly 70% to 90% of total particles emitted by vehicles and collected on filters were less than 1 μm . Key words: Fine particulate matter, size of particles, light duty diesel vehicles

Introducción

Estudios epidemiológicos demuestran que existe una relación entre la exposición a material particulado atmosférico (o partículas) y la mortalidad y la morbilidad humanas [i, ii, iii, iv]. Las causas biológicas que producen efectos adversos en la salud, por exposición a material particulado fino, no están claras. Se desconoce que característica física (masa, tamaño, forma, área superficial), o química (presencia de metales de transición, de radicales libres o de hidrocarburos aromáticos policíclicos asociados a la partícula, o la combinación de ellas) produce los efectos negativos observados. Algunos autores sostienen que existe un aumento en la toxicidad de la partícula en la medida que su tamaño disminuye, aun cuando la partícula atmosférica sea “intrínsecamente” no nociva, provocando reacciones adversas en el pulmón [v, vi]. Partículas menores a 0,05 μm son más tóxicas por poseer mayor área superficial, y permitir una interacción mayor entre la partícula y las células del pulmón [vii]. El tamaño de la partícula es un factor crítico para la salud, pues determina que partícula penetra en el sistema respiratorio, cómo y dónde se depositan, cuáles serán eliminadas del sistema respiratorio, y cuáles llegarán hasta los alvéolos e interactuarán con las células del pulmón.

A nivel internacional, los estándares de emisión y los estándares de calidad del aire actuales (material particulado menor de 10 μm o MP_{10} y material particulado menor de 2,5 μm o $\text{MP}_{2,5}$) se expresan como concentración en masa. Sin embargo, la masa de las partículas más finas, más tóxicas y numerosas es insignificante en comparación con la masa total de las partículas, debido a que partícula más grande contribuye más a la masa que varias pequeñas. Por lo tanto, cuando se trate de la toxicidad de las partículas se deberán estudiar además otras propiedades, como la composición química, la concentración expresada en número de partículas y el área superficial. Por otro lado, no se puede aplicar un factor de conversión para establecer una correlación entre concentración en masa y número de partículas [viii]

A nivel internacional, los inventarios de emisión señalan a los vehículos como uno de los principales generadores de material particulado fino en ambientes urbanos. Para Los Ángeles, por ejemplo, se estimó que la emisión vehicular de material particulado menor 2 μm alcanzaba entre un 27 y un 53% del total durante el año 1982 [ix]; en Birmingham, Inglaterra, se identificaron fuentes emisoras de partículas < 0,010 μm ; siendo los vehículos a Diesel y a gasolina los principales responsables; el 36 a 44 % del total de las partículas, se encontraban en el rango de 0,003 a 0,007 μm [x]. Existen pocos inventarios de emisión en el rango de partículas más finas. Estudios sobre la concentración en número de partículas realizados en las proximidades a las carreteras permiten apreciar la importancia de los vehículos como fuentes de emisión de material particulado fino [10, xi, xii].

El material particulado emitido desde un vehículo Diesel presenta una estructura que consiste en un corazón no volátil, que es un aglomerado de carbón y cenizas inorgánicas. El corazón está recubierto por material volátil adsorbido y por una capa de sulfatos [xiii, xiv]. El material volátil está compuesto principalmente por hidrocarburos aromáticos policíclicos.

En la Región Metropolitana de Chile los vehículos tienen también una importante participación en la emisión de partículas finas [xv]. Por otra parte, ha habido un importante crecimiento anual del parque de vehículos livianos Diesel y gasolina y pesados Diesel. Los vehículos pesados representan el 20% del parque automotor durante el año 2003. El número de vehículos livianos a gasolina es mayor a los similares a Diesel [xvi]. Sin embargo, los vehículos Diesel son individualmente mayores emisores de material particulado [9]. El factor de emisión promedio para vehículos Diesel es de 1 a 2 órdenes de magnitud mayor al de vehículos a gasolina [xvii].

Para la realización de inventarios de emisión y para el desarrollo de tecnologías apropiadas que permitan la disminución de las emisiones es indispensable un mayor y mejor conocimiento de la distribución por tamaño de las partículas emitidas desde vehículos Diesel. La literatura relacionada con este tema es escasa. El objetivo de este estudio es analizar la distribución de tamaño partículas en los vehículos Diesel nuevos que ingresan para su comercialización en Chile.

Materiales y método

La toma de muestras se efectuó en el Laboratorio de Emisiones del Centro de Control y Certificación Vehicular, 3CV, del Ministerio de Transportes y Telecomunicaciones de Chile, organismo oficial para certificación de ingreso de un vehículo a comercializar en Chile. El laboratorio incluye un dinamómetro de chasis Clayton ECE-50, un sistema de ayuda al conductor y un sistema de dilución de gases a volumen constante. Los vehículos son sometidos ensayos transientes a través de la aplicación del ciclo estándar FTP-75.

Para el análisis del material particulado proveniente del tubo de escape y retenido en los filtros se utilizó un contador de partículas *Master Mastersizer X*, de *Malvern Instruments*. Se analizaron seis vehículos de distintas marcas, del tipo liviano, cuyas principales características técnicas se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características técnicas de los vehículos analizados.

	Tipo de transmisión – Tipo de inyección	Potencia	Cilindrada (cc)	Peso (kg)
V. Liviano 1	transmisión mecánica, inyección electrónica de combustible <i>common rail</i>	134 hp	1997	2006
V. Liviano 2	transmisión mecánica, inyección electrónica de combustible <i>common rail</i>	88,5 kw	1991	2001
V. Liviano 3	transmisión mecánica, inyección electrónica de combustible <i>common rail</i>	121,7 hp	2874	2515
V. Liviano 4	4x4, transmisión automática, inyección electrónica de combustible <i>common rail</i>	100 kw	2184	2050
V. Liviano 5	transmisión automática, inyección electrónica de combustible <i>common rail</i>	120 kw	2700	2506
V. Liviano 6	4x4, transmisión automática, turbo Diesel <i>intercooler</i>	118 hp	2900	2520

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las curvas de distribución obtenidas para los distintos vehículos analizados con el motor en caliente. Se ha representado en escala semilogarítmica el porcentaje del número de partículas respecto del total en función del diámetro aerodinámico (d_a). Se puede apreciar que entre un 70 y 90 % del total de partículas medidas son menores a 1 μm , para un rango de medición entre 0,05 μm y 64,92 μm , resultados que coinciden con los valores encontrados en la literatura [8, xviii, xix, xx]. Se

observa también que para las partículas menores a $1\mu\text{m}$ las curvas para los distintos vehículos estudiados son similares. La Tabla 2 muestra que los máximos porcentajes encontrados están entre 10 y 11,4 % para diámetros aerodinámicos entre $0,28\mu\text{m}$ y $0,35\mu\text{m}$, excepto para el vehículo 3 cuyo máximo es de 12,6 %.

La Figura 2 muestra que para partículas mayores a $1\mu\text{m}$, el comportamiento de las emisiones varía especialmente para los vehículos 1 y 5, los cuales presentan un segundo máximo alrededor de 30 y $10\mu\text{m}$, respectivamente, tamaño de partículas sin relevancia desde el punto de vista salud. El diámetro medio, correspondientes al 50% de las partículas totales leídas (d_m) es en promedio para todos los vehículos analizados de $0,43\mu\text{m}$ para el motor en caliente (rango de medición $0,05\mu\text{m} - 64,92\mu\text{m}$). En la Tabla 2 se indican los diámetros medios para cada vehículo.

Para emisiones de motores en frío se realizaron mediciones similares, obteniéndose en este caso un d_m de $0,39\mu\text{m}$ (para el mismo rango de medición).

Figura 1. Curva distribución de porcentaje de partículas versus diámetro en emisiones obtenidas con motor en caliente para vehículos Diesel livianos y nuevos.

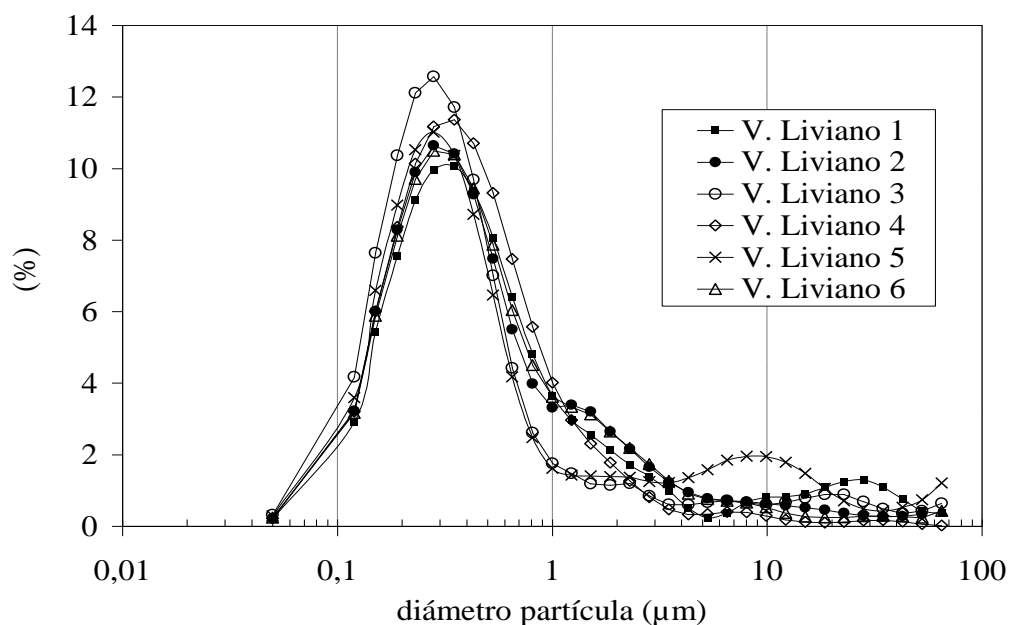
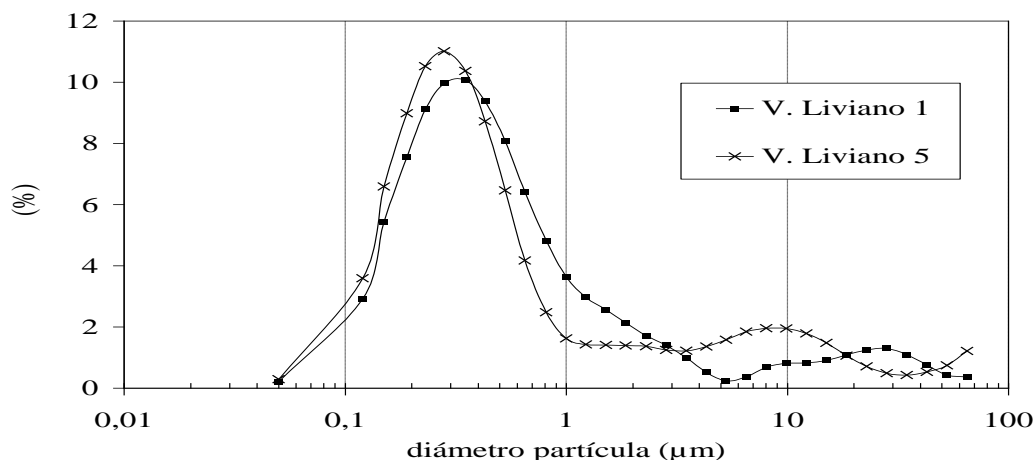


Tabla 2. Porcentajes máximos de partículas para diámetros aerodinámico (d_a) y medio (d_m)

Vehículo	Porcentaje máximo de partículas	Diámetro aerodinámico (d_a), (μm)	Diámetro medio (d_m), (μm)
V. Liviano 1	10,06	0,35	0,48
V. Liviano 2	10,64	0,28	0,44
V. Liviano 3	12,57	0,28	0,37
V. Liviano 4	11,36	0,35	0,43
V. Liviano 5	11,01	0,28	0,42
V. Liviano 6	10,50	0,28	0,45

Figura 2. Curva distribución de porcentaje de partículas versus diámetro en emisiones obtenidas con motor en caliente para vehículos Diesel livianos y nuevos.



Conclusiones

El alto porcentaje de partículas menores de $1\mu\text{m}$, permite concluir que para que la obtención de inventarios de emisión se vincule realmente a sus eventuales efectos sobre la salud de la población, el conocimiento de la distribución por tamaño de las partículas emitidas desde vehículos Diesel es esencial. Hay que enfatizar que las partículas más pequeñas son las que ingresan al sistema respiratorio humano, alcanzando los alvéolos pulmonares.

Por otra parte, el conocimiento de la distribución por tamaño de las partículas emitidas desde vehículos Diesel, es también un paso fundamental para el desarrollo de tecnologías apropiadas que permitan la disminución de las emisiones, así como para el mejoramiento de las herramientas aplicables al desarrollo de estrategias adecuadas para la disminución de las emisiones de partículas finas en los ambientes urbanos.

Los trabajos en curso nos permitirán aumentar el número de vehículos estudiados, de manera de alcanzar conclusiones más globales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto Alfa II-FA-0214 por la beca otorgada a la primera autora de este trabajo, que es parte de su tesis de Doctorado en Ingeniería de la Universidad Nacional de Cuyo, Argentina y al Laboratorio de Emisiones del Centro de Control y Certificación Vehicular, 3CV, del Ministerio de Transportes y Telecomunicaciones de Chile por los filtros de muestras.

Bibliografía

- ¹ Dockery, D.; Pope, C.; Xu, X.; Spengler, J.; Ware, J.; Fay, M.; Ferris, B. and Speizer, F. 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N. Engl. J. Med.* 329, 1753-1759.
- ¹ Dockery, D. and Pope, C. 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Rev. Public Health* 15, 107-132.
- ¹ Pope, C.; Thun, M.; Namboodiri, M.; Dockery, D.; Evans, J.; Speizer, F. and Heath, C. 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 151, 669-674.
- ¹ Pope, C.; Burnett, R.; Thun, M.; Calle, E.; Krewski, D.; Kazuhiko; I. and Thurston, G. 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *American Medical Association* 287, 1132-1141.
- ¹ Ferin, J.; Oberdöster, D.; Penny, P.; Soderholm, S.; Gelein, R. and Piper, H. 1990. Increased Pulmonary Toxicity of Ultrafine Particles? I. Particle Clearance, Translocation, Morphology. *J. Aerosol Science* 21, 384-387.

- ¹ Oberdöster, G.; Ferin, J.; Finkelstein, G.; Wade, P. and Corson, N. 1990. Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? II. Lung lavage studies. *J. Aerosol Science* 21, 384-387.
- ¹ Donaldson, K.; Li, X. and MacNee, W. 1998. Ultrafine (Nanometre) Particle Mediated Lung Injury. *J. Aerosol Science* 29, 553-560.
- ¹ Lehmann, U.; Mohr, M.; Schweizer, T. and Rütter, J. 2003. Number size distribution of particulate emissions of heavy-duty engines in real world test cycles. *Atmospheric Environment* 37, 5247-5259.
- ¹ Shauer, J.; Kleeman, M.; Cass, G. and Simoneit, B. 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science Technology*, 1578-1587.
- ¹ Shi, J.; Evans, D.; Khan, A. and Harrison, R. 2001. Sources and concentration of nanoparticles (<10 nm diameter) in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 35, 1193-1202.
- ¹ Zhu, Y.; Hinds, W.; Kim, S.; Shen, S. and Sioutas, C. 2002. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, 36, 4323-4335.
- ¹ Hitchins, J.; Morawska, L.; Wolf, R. and Gilbert, D. 2000. Concentrations of submicrometre particles from vehicle emissions near a major road. *Atmospheric Environment* 34, 51-59.
- ¹ Burtscher, H.; Künzel, S. and Hüglin, C. 1998. Characterization of particles in combustion engine exhaust. *Journal Aerosol Science* 29, 389-396.
- ¹ Kittelson, D. 1998. Engines and Nanoparticles: a review. *Journal Aerosol Science* 29, 575-588.
- ¹ CONAMA, 2000. Modificación al Plan de Descontaminación, Comisión Nacional de Medio Ambiente.
- ¹ Préndez, M.; Punta, A. and Medina, P. 2004. Emisiones de material particulado desde vehículos Diesel y planificación urbana: algunos alcances. II Seminario Internacional "Planificación Territorial y sus efectos sobre la Contaminación Ambiental. ALFA II – Red Jean Mermoz
- ¹ Durbin, T.; Norbeck, J.; Smith, M. and Truex, T. 1999. Particulate Emission Rates from Light-Duty Vehicles in the South Coast Air Quality Management District. *Environmental Science Technology* 33, 4401-4406.
- ¹ Matter, U.; Siegmann, H. and Burtscher, H. 1999. Dynamic Field Measurements of Submicron Particles from diesel engines. *Environmental Science and Technology* 33, 1946-1952.
- ¹ Sturm, P.; Baltensperger, U.; Bacehr, M.; Lechner, B.; Hausberger, S.; Heiden, B.; Imhof, D.; Weingartner, E.; Prevot, A.; Kurtenbach, R. and Wiesen, P. 2003. Roadside measurements of particulate matter size distribution. *Atmospheric Environment* 37, 5273-5281.
- ¹ Wong, C.; Chang, T. and Leung, C. 2003. Characterisation of diesel exhaust particle number and size distributions using mini-dilution tunnel and ejector-diluter measurement. *Atmospheric Environment* 37, 4435-4446

LIMPIEZA DE GASES II: FILTRACION MAGNETICA DE UN AEROSOL DE OXIDO DE HIERRO MEDIANTE UN LECHO GRANULAR ESTABILIZADO MAGNETICAMENTE

Rodríguez¹, J. M^a, Alvaro¹, A., Sánchez¹, J. R., Augusto², P. A. y Estevez¹, A. M.

¹Dpto. Ingeniería Química y Textil. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Salamanca. jesusr@usal.es.

²Dpto. Engenharia Química. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto.

Gas cleaning II: magnetic filtration of an iron oxide aerosol by means of magnetically stabilized granular bed Abstract

The present study delas with the influence of diverse operating variables such as gas velocity, height of the bed, magnetic field strength on separation of fine dust particles (iron oxide) in magnetically stabilized granular filters (MSF). The collection results are more effective when the height of the MSF and dust sizes increases. Investigations concerning the magnetic field behaviour have shown that the collection efficiency increases when the magnetic field also increases. And the increase of the magnetic field strength has shown that adhesion probability of the MSF improves.

Key Words: Granular filtration, magnetic filtration, magnetic force.

Introducción

La contaminación atmosférica constituye una de las formas importantes de deterioro del medio ambiente. La industria es en parte responsable de ello, ya que la mayor parte de los problemas de contaminación del aire son el resultado de procesos químicos. Así, entre los grupos más importantes de fuentes contaminantes industriales se encuentran los que derivan de la industria del petróleo, aquellas actividades en las que se utilizan combustibles fósiles y los de extracción y tratamiento de metales (fundiciones), entre otros (1).

En la industria siderúrgica se producen varios procesos físicos y químicos que emiten corrientes gaseosas que contienen agentes contaminantes, tales como CO, NH₃, H₂S, hidrocarburos, CO₂, un amplio rango de compuestos orgánicos, carbón y polvo de *coke* originado a partir del combustible usado, así como partículas de óxido de hierro junto con óxidos de otros elementos. La limpieza de estos gases es difícil y relativamente costosa. De hecho, en la industria siderúrgica, la captura de las partículas más pequeñas contenidas en los gases emitidos es llevada a cabo, principalmente, por medio de filtros de mangas, lavadores Venturi y precipitadores electrostáticos. Estos equipos presentan un decrecimiento en la eficacia de captura de partícula cuando el tamaño es inferior a 2 micrones (2).

Una alternativa es el empleo de lechos granulares estabilizados magnéticamente empleados como filtros para la eliminación de partículas contenidas en una corriente gaseosa. La utilidad de los lechos granulares estabilizados magnéticamente como filtros para la eliminación de pequeñas partículas ha sido indicado por varios autores (3, 4, 5). Lucchesi (6) sugirió la aplicación de este tipo de contactor sólido-gas en la filtración de los gases en combustores de lecho fluidizado de alta presión. Jaraíz y col (7) determinaron un método para estimar las fuerzas magnéticas interparticulares en un lecho de este tipo, teniendo en cuenta la expansión del lecho. Muñiz (8) presentó un trabajo donde se muestran diagramas de estabilidad para un lecho estabilizado magnéticamente, así como la eficacia para partículas de arena.

Un lecho estabilizado magnéticamente consigue un contacto continuo entre las fases sólida y fluida, así como una mayor eficacia (9). Por medio de los campos magnéticos se produce una fuerza adicional que puede evitar muchos de los problemas existentes en los procesos de filtración debido al tamaño de las partículas o bien al propio mecanismo de operación. Por lo que este tipo de lechos puede reducir o eliminar muchos fenómenos anómalos que presentan otros tipos de lechos. Así, el lecho estabilizado magnéticamente permite mejorar el contacto sólido-fluido ya que disminuye o elimina la formación de burbujas y la retromezcla de sólidos. Sería posible, además, utilizar flujos elevados en la fase fluida, con lo que se lograría un buen grado de mezcla y una disminución de las resistencias de transferencia de materia en dicha fase, evitando al mismo tiempo por medio de la fuerza magnética el arrastre o elutriación de las partículas fuera del lecho y permitiendo la utilización de partículas de pequeño tamaño, por tanto, con resistencias difusionales internas bajas.

Un lecho granular estabilizado magnéticamente consiste en una columna que contiene un lecho empaquetado de partículas con comportamiento ferromagnético a través del cual pasa el fluido que quiere ser filtrado. El gas sucio fluye a través de los intersticios que forman las partículas del lecho, quedando las partículas de polvo depositadas a lo largo de dichos intersticios. Las esferas se colocan en el interior de una bobina, la cual crea el campo magnético. Si la velocidad del fluido es mayor que la velocidad mínima de fluidización el lecho se expande de tal forma que las esferas se alinean formando una estructura en forma de cadenas o hileras de esferas. En esta situación las fuerzas de arrastre del fluido son menores que las fuerzas de carácter magnético que mantienen las esferas en el interior del lecho por lo que la estructura es estable. Sin embargo, como el campo magnético aumenta en las regiones cercanas a la superficie de cada esfera, se facilita la disminución de la velocidad de circulación de las partículas paramagnéticas que pasen por sus inmediaciones, aumentando su retención. En este tipo de lecho la separación se produce fundamentalmente por el mecanismo de impacto inercial y por la acción del campo magnético.

Fundamento teórico

En un lecho estabilizado magnéticamente, sin fluidización, la altura y porosidad del lecho permanece constante a medida que la velocidad del fluido decrece. Como aproximación, un lecho granular estabilizado magnéticamente puede considerarse como un filtro de lecho fijo de porosidad uniforme (10).

Si asumimos un lecho granular estabilizado magnéticamente como un lecho fijo, la teoría clásica de filtración (11) puede ser aplicada para la descripción del comportamiento del filtro. Esta teoría postula que un filtro de lecho fijo está compuesto por un número de elementos unitarios, en cada uno de los cuales ocurren los mismos fenómenos. De este modo la capacidad del lecho para eliminar partículas, η (eficacia total de captura), puede ser obtenida por integración a todo el lecho de la eficacia de captura de cada elemento, E (eficacia individual de captura).

De acuerdo con esto la eficacia total de captura puede obtenerse a partir de su definición

$$\eta = \frac{(C_{\text{inf}} - C_{\text{eff}})}{C_{\text{inf}}} \quad (1)$$

o a partir de la expresión propuesta por Tien y Payatakes (12).

$$\eta = 1 - \exp(-ZE / l) \quad (2)$$

donde la distancia axial de una unidad colectora, l , viene definida por

$$l = \left(\frac{\pi}{[6(1 - \varepsilon)]} \right)^{1/3} d_c \quad (3)$$

Como aproximación podemos suponer que la eficacia de captura por unidad colectora, E , es la suma de las eficacias de captura debido a varios mecanismos de captura

$$E = E_{i,l} + E_D + E_G + E_{DI} \quad (4)$$

donde $E_{i,l}$, E_D , E_G y E_{DI} son las eficacias individuales de captura debido a los mecanismos de inercia + intercepción, difusión, gravedad e interceptación directa respectivamente. Los mecanismos de captura dominantes en la filtración granular son los de impacto inercial e intercepción, mientras que las contribuciones de otros mecanismos como la gravitación o difusión Browniana son secundarios. La captura total puede ser aproximada por la suma de las contribuciones individuales, ecuación 4, aunque esta suposición de adición es incorrecta en el estricto sentido tal y como lo indicó Loffler en 1979 (13). Sin embargo, cuando el impacto inercial es el mecanismo dominante, el uso de esta suposición no introduce errores significativos, tal y como ocurre en nuestro caso.

A lo largo de los años un gran número de correlaciones han sido propuestas para estimar las diferentes eficacias debido a los diferentes mecanismos individuales (10 - 15). Entre todas ellas hemos usado las siguientes por su alto grado de concordancia con los datos experimentales:

* Eficacia individual debido al mecanismo de difusión: $E_D = 4A_s^{1/3} N_{Pe}^{-2/3} \quad (5)$

* Eficacia individual debido al mecanismo de inercia + intercepción: $E_I = 2 N_{st}^{1.13} \quad (6)$

* Eficacia individual debido al mecanismo de gravedad: $E_G = (1 - \varepsilon)^{2/3} N_G \quad (7)$

* Eficacia individual debido al mecanismo de interceptación directa: $E_{DI} = 6.3N_R^3 \varepsilon^{-2.4}$ (8)

Trabajo experimental

La instalación utilizada en el trabajo experimental se muestra en la Figura 1.

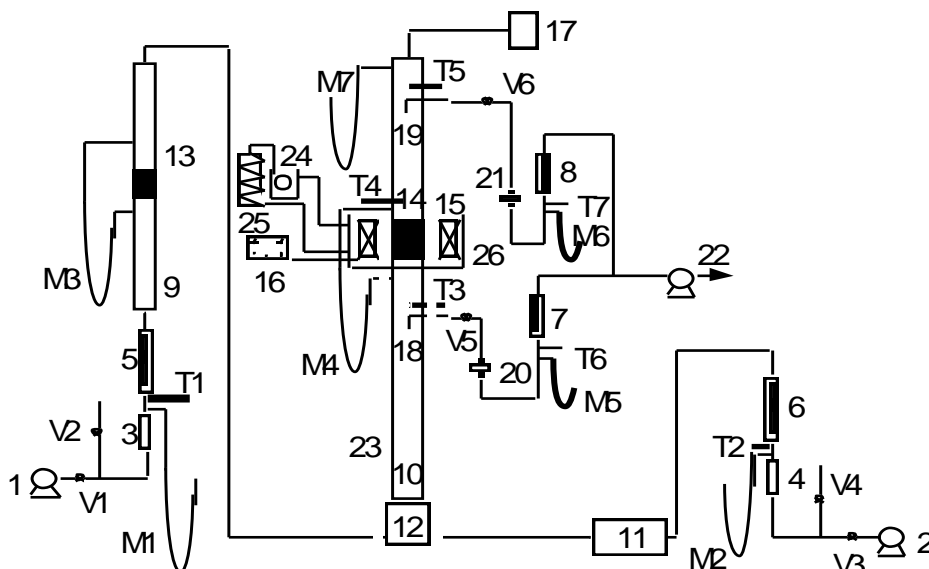
Las experiencias experimentales se realizaron de la siguiente manera: una corriente de aire proveniente del compresor [1] fue secado con gel de sílice [3] haciéndola pasar por un lecho [13] formado por partículas de óxido de hierro y arena produciendo su fluidización. Las partículas de arena poseen un tamaño mayor que las partículas de óxido de hierro de tal forma que estas últimas fueron elutriadas mientras que las partículas de arena únicamente eran fluidizadas. La corriente de aire que arrastra las partículas de óxido de hierro se introdujo en una cámara de mezcla [12] donde se le unió otra corriente de aire proveniente de un horno [11]. Posteriormente, el flujo de aire con partículas de óxido de hierro que sale de la cámara de mezcla pasó a través de un lecho empaquetado formado por partículas esféricas de acero ferromagnético [14] las cuales forman el filtro granular estabilizado. Alrededor de este lecho se colocó una bobina [15] conectada a una fuente de corriente continua [16] cuyas funciones son las de producir y regular, respectivamente, el campo magnético. Al final de la instalación se colocó una cámara con agua [17] donde se recogieron las partículas de óxido de hierro que no fueron retenidas por el filtro granular estabilizado magnéticamente [14].

El campo magnético se varió de una forma sistemática para determinar su influencia en la eficacia de filtración. Las muestras fueron tomadas cada 30 minutos con un tiempo total de duración de cada experimento de 3 horas.

Para la determinación de la concentración de partículas de óxido de hierro se tienen dos tomas isocinéticas [18, 19] que fueron construidas siguiendo la normativa ANSI/ASME (16). Estas tomas isocinéticas se colocaron antes y después del filtro granular inmovilizado magnéticamente [14]. Cada toma isocinética consta de un filtro de fibra de vidrio colocado en su respectivo porta-filtro [20, 21] en los que se recogieron las partículas de óxido de hierro.

Las eficacias de filtración del filtro granular estabilizado magnéticamente pueden ser estimadas a partir de la diferencia entre las masas de partículas de óxido de hierro recogidas en las tomas [18] y [19] respectivamente (17).

Figura 1. Instalación experimental empleada.



1, 2.- Compresores. 3, 4.- Secadores de gel de sílice. 5, 6, 7, 8.- Rotámetros. 9.- Columna generadora del aerosol. 10.- Columna de filtración. 11.- Horno eléctrico. 12.- Cámara de mezcla. 13.- Lecho formado por partículas de arena y óxido de hierro. 14.- Lecho granular inmovilizado magnéticamente. 15.- Bobina. 16.- Fuente de alimentación. 17.- Filtro absoluto. 18, 19.- Boquillas de muestreo. 20, 21.- Filtros de las tomas de muestras. 22.- Bomba de vacío. 23.- Aislante. 24.- Bomba peristáltica. 25.- Refrigerador. 26.- Baño de aceite. V1 - V6.- Válvulas. M1 - M7.- Manómetros. T1 - T7.- Termómetros.

Resultados y discusión

En la Figura 2 se pueden ver las eficacias de filtración obtenidas cuando se aplican campos magnéticos de diferente intensidad. En dicha figura se puede observar que las eficacias de filtración aumentan a medida que el campo magnético es mayor. Esto es debido a la acción de la fuerza magnética que causa un aumento en la retención de las partículas de óxido de hierro, en el interior del filtro granular, debido a su carácter paramagnético.

Respecto a la influencia de la velocidad superficial del aire, se observa que si no se tiene un campo magnético aplicado, la eficacia de filtración aumenta a medida que aumenta dicha velocidad. Resultado lógico si tenemos en cuenta que el mecanismo predominante en la filtración granular es el de impacto inercial, el cual es función del número de Stokes, que es directamente proporcional a la velocidad.

En el caso de que se tenga un campo magnético aplicado, se observó que a medida que aumenta la velocidad superficial del aire las eficacias de filtración aumentan en mayor medida que en el caso anterior (Figura 3).

También se obtuvieron eficacias de filtración mayores a medida que se aumenta la altura del lecho granular. Estas eficacias eran mayores en el caso de que se emplearan campos magnéticos, que en el caso de que no se apliquen dichos campos magnéticos.

Figura 2: Efecto del campo magnético sobre la eficacia de filtración para $d_a=1.194 \mu\text{m}$.

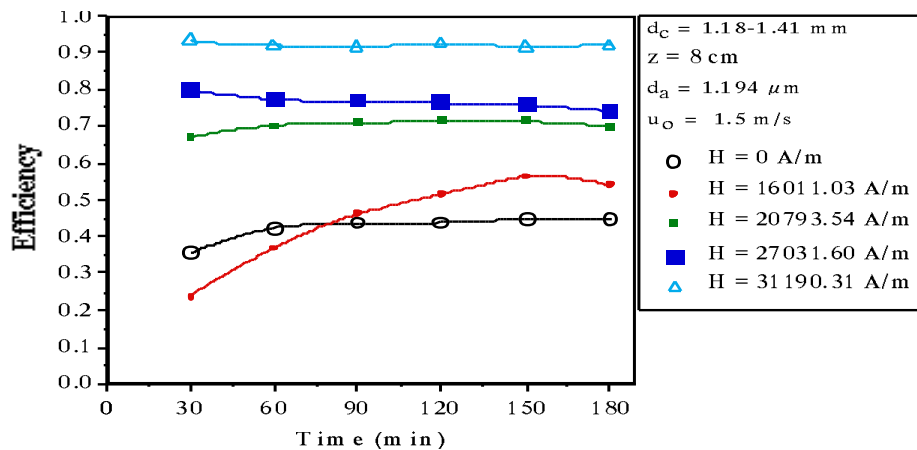
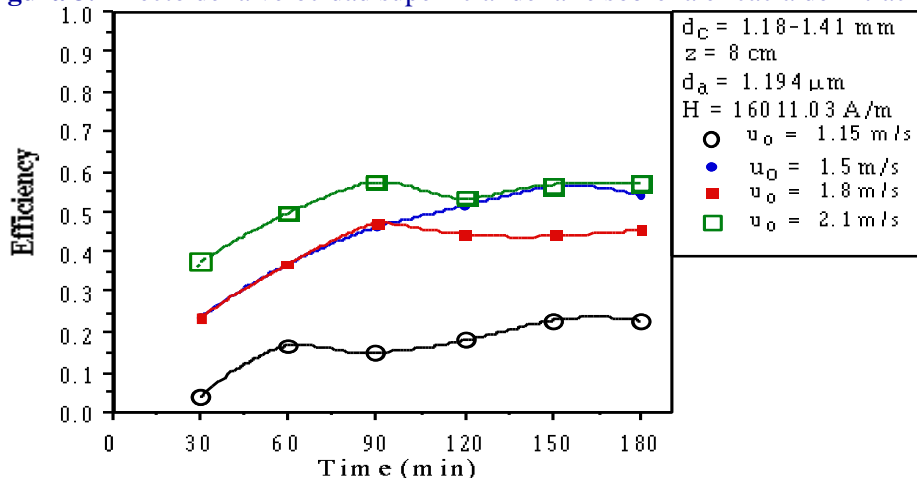


Figura 3. Efecto de la velocidad superficial del aire sobre la eficacia de filtración.



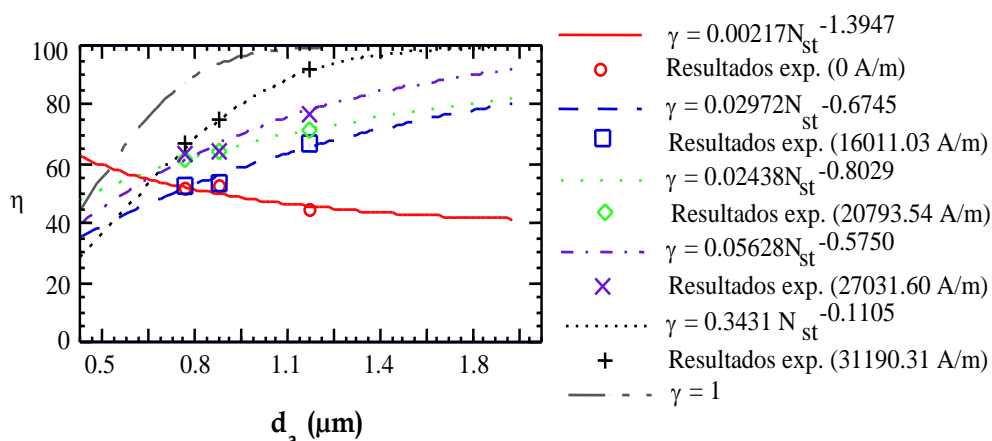
Un hecho curioso se observó al variar el tamaño de las partículas que forman el lecho granular. Si no existe campo magnético aplicado, se observó que las eficacias de filtración aumentan a medida que dichas partículas del lecho son más pequeñas, debido a que con gránulos más pequeños existe más superficie de contacto, quedando retenidas más partículas de óxido de hierro. Sin embargo, cuando se tiene un campo magnético aplicado se invierte este comportamiento; es decir, se obtienen eficacias mayores cuando las partículas que forman el lecho magnético son mayores. Esto es debido a que cuando se aplica un campo magnético las partículas del lecho se comportan como pequeños imanes, de tal manera que la fuerza magnética entre las partículas del lecho y las de óxido de hierro aumentan proporcionalmente con el cuadrado de su volumen (18).

Con los restantes tamaños de partícula se obtienen unos resultados semejantes a los obtenidos para un diámetro de partícula $d_a = 1.194 \mu\text{m}$

Por último, si realizamos un estudio de la probabilidad de adhesión γ en función del campo magnético aplicado, observamos que al aumentar el campo magnético el número de impactos favorables va siendo cada vez mayor, aproximándose el valor de γ al valor teórico de $\gamma=1$ correspondiente a cuando todos los impactos son eficaces.

En la Figura 4 podemos observar las diferentes correlaciones de la probabilidad de adhesión γ en función del diámetro de partícula con y sin campo magnético aplicado.

Figura 4. Probabilidad de adhesión para diferentes campos magnéticos y resultados experimentales



Conclusiones

Las conclusiones a las que se llega en este trabajo pueden ser resumidas en los siguientes puntos:

Se obtiene un aumento de las eficacias de filtración a medida que aumenta el campo magnético aplicado. Tendiendo la probabilidad de adhesión al valor máximo teórico. Las eficiencias de filtración aumentan a velocidades de filtración mayores.

Cuando no existen campos magnéticos aplicados las eficiencias de filtración aumentan a medida que disminuye el tamaño del gránulo, mientras que con campo magnético aplicado se invierte el resultado.

Al aumentar la altura del lecho granular la eficiencia de filtración aumenta. La probabilidad de adhesión aumenta con el campo magnético acercándose al valor teórico 1.

6. Bibliografía

[1] ICICT, S.A. Departamento de protección del Medio Ambiente. “La contaminación atmosférica: causas, efectos y control”. Técnicas de Laboratorio, 172, 362-365 (1992).

- [2] Dibbs, M.P.; Marier P. "Determining some environmental effects, sources and control methods for fine particulates". AICHE Symp. Ser. N° 71(147), 61. (1977).
- [3] Albert, R. V. and Chi Tien. "Particle collection in magnetically stabilized fluidized filters" AICHE J., 31(2), 288-295 (1985).
- [4] Geuzens, P.L. "Some aspects of magnetically stabilized fluidization" PhD. thesis, Techn. Hogeschool. Eindhoven. Holland, (1985).
- [5] Siegell, J.H., C. A. Coulaloglou, "Magnetically stabilized beds with continuous solids throughput", Powder Technol., 39, 215-222 (1984).
- [6] Lucchesi, P.J., W.H. Hatch, F.H. Mayer, R.E. Rosensweig, Proc. X World Petroleum Congress, Bucarest, 419 (1979)
- [7] Jaraíz, E., A. Estévez, J. Cuéllar, J. Muñiz and J. Rodríguez, "Estimation of magnetic interparticle forces from net forces and bed expansion in a magnetic immobilized bed (MIB)". "Fluidización y sistemas Fluido/Partícula II"., Eds. Rafael Bilbao y Juan Adánez, Zaragoza, 419 (Mayo 1992)
- [8] Muñiz Pérez, J.F. "Estabilización magnética de Partículas. Aplicación a la filtración de aire". Ms. thesis, Universidad de Salamanca, (1992).
- [9] Burns, M.A. and D.J. Graves, Biotech. Pro., 1, 95 (1985).
- [10] Rincón, J., "Removal of fine particles from gases in a magnetically stabilized fluidized filter" Sep. Sci. and Technol, 28(6), 1241-1252 (1993).
- [11] C. Tien, "Granular filtration of aerosols and hydrosols", Edn. Butterworth, Boston (1989), p. 107.
- [12] C. Tien and A. Payatakes. "Advances in deep bed filtration" AICHE J., 25(5), 737 (1979).
- [13] Hemant Pendse and Chi Tien. "General correlation of the initial collection efficiency of granular filter beds" AICHE J., 28(4), 677-686 (1982)
- [14] J. Wakeman. "Progress in filtration and separation"., vol. 2 edn. Elsevier Scientific Publishing Company, (1982),
- [15] Paretsky, L. C. "Filtration of aerosols by granular beds". Ph. D. Dissertation. The city University of New York (1972)
- [16] ANSI/ASME PTC 38-1980 "Performance test code. Determining the concentration of particulate matter in a gas stream". American Society of Mechanical Engineers. United Engineering Center: New York (1980)
- [17] Rodríguez, J. M., "Estudio de un filtro granular inmovilizado magnéticamente para la eliminación de partículas sólidas en corrientes gaseosas calientes" PhD. Thesis, Universidad de Salamanca, (1995)
- [18] Jaraíz, E.; Estevez, A. and Rodríguez, J. "Some design aspects of magnetically controlled beds of reacting systems". Congreso Europeo de fluidización. Las Palmas de Gran Canaria. 16-18 febrero, 103-111 (1994).

DETERMINACIÓN DEL PERFIL MORFOQUÍMICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y ANÁLISIS DE RAYOS X EN UNA FUENTE INDUSTRIAL METALMECÁNICA

Sepúlveda Sánchez, J.D., Blanco Jiménez, S., Bernabé Cabanillas, R. y Cárdenas González B.
Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental. Instituto Nacional de Ecología. San Rafael Atlixco No. 186 Col. Vicentina Delegación Iztapalapa, Ciudad de México C.P. 09340. UAM-I Edificio de Ciencia y Tecnología Ambiental "W"

Morphochemical profiles using Scanning Electron Microscope and energy dispersive X-ray detector in a metal mechanical industry

Abstract

Morphological and chemical composition analyses were performed with a Scanning Electron Microscope and energy dispersive X-ray detector, ion chromatography and atomic absorption in PST, PM10 and PM2.5 samples obtained during a short monitoring campaign inside and the perimeter of a metal-mechanical industry in a central state of Mexico. Rounded particles measuring 1-30 micrometers were commonly observed. Chemical analyses showed that Co, Li, Cd, Mo, V, Sr, Ni, Ba, Cr, Cu, Ti, K, Na, Pb, Mn, Al, Zn, Mg, Fe, Ca, Tl, Se, Sb, were elements most frequently found.

Key words: Morphochemical profile, suspended particles, electron microscopy, elemental microanalysis.

Introducción

Las partículas suspendidas son una compleja mezcla de compuestos. Debido a sus múltiples y muy variadas fuentes, su origen puede ser la emisión directa de polvos, gases y vapores; asimismo, se pueden formar en la atmósfera por reacciones químicas entre contaminantes gaseosos, reacciones a escala superficial de las partículas ya existentes (primarias), aglomeración de aerosoles o reacciones fotoquímicas. Los estudios realizados sobre su composición indican que se encuentran constituidas por seis fracciones principales: suelo, sulfatos, nitratos, cloruros, amonio, carbón orgánico y carbón elemental, además de humedad. El aporte porcentual de cada tipo a la masa total varía espacial y temporalmente, encontrándose que en las áreas urbanas predomina el carbón, mientras que en regiones costeras la presencia de cloruros es importante (NARSTO, 2004). Se han identificado en muestreos en fuente o perimetrales combinaciones utilizadas como marcadores, emitidos de forma específica por uno o más procesos relacionados. Su identificación en forma porcentual del total de las emisiones generadas por la actividad (industrial, de servicios, fuente natural, etc.), denominado perfil de emisión, contribuye a la evaluación del aporte porcentual de la fuente a la concentración ambiental de partículas, así como a la identificación de fuentes, cuantificación del aporte de compuestos precursores y, mediante la aplicación de modelos de transporte de contaminantes, también contribuye a conocer el impacto a escala local y regional, lo cual favorece la evaluación de escenarios críticos de contaminación atmosférica.

La industria del hierro y el acero es uno de los sectores más importantes en el desarrollo de la economía mexicana, al proveer de insumos a otros sectores industriales de la manufactura, como el automotriz, el de bienes de consumo duradero y el de la construcción, entre otros. Desde la década de los 90, ha mostrado crecimiento, principalmente en el área de aceros especiales, lo cual, sin embargo, no ha producido en todos los casos la modernización tecnológica y la protección al ambiente. Las emisiones al agua, suelo y atmósfera, producidas por este giro industrial, sólo hasta hace pocos años han empezado a registrarse minuciosamente. En la industria secundaria del acero, en donde el material de reciclamiento metálico denominado chatarra es la materia prima fundamental, se tienen como insumos residuos metálicos de procesos industriales, materiales metálicos de desecho como barras, placas, cables, etc, constituidos mayoritariamente por acero de diferentes calidades, zinc, níquel, cromo, estaño y plomo. Otras materias primas utilizadas son el carbón mineral, la piedra caliza, cal en polvo y magnesio, utilizados como fundentes y fijadores del hierro.

En este estudio nos limitamos a las emisiones a la atmósfera de este giro industria, específicamente a las partículas suspendidas por sus implicaciones en la salud pública, la visibilidad y el deterioro de materiales de construcción, y su impacto, a escala regional, en los ecosistemas forestales

y cuerpos de agua, y en el ámbito global, sobre las condiciones climáticas. En este estudio se presentan los resultados de muestreos específicos de una fuente industrial de tipo metalmecánica localizada en el Estado de Tlaxcala (México,) por su probable impacto al ambiente. Se colectaron las fracciones PST, PM10 y PM2.5 en abril de 2005, al interior y exterior de una planta industrial.

El objetivo de este trabajo ha sido caracterizar la morfología y composición química elemental de una industria metalmecánica.

Material y métodos

Se localizó una industria con gran actividad productiva en la porción central del país, en el Estado de Tlaxcala, fuera del Área Metropolitana de la Ciudad de México, con el fin de evitar la influencia de emisiones vehiculares o de otro tipo de actividad industrial para el análisis de las emisiones de una industria metalmecánica.

Se colectaron muestras de las fracciones PM2.5, PM10 y PST dentro del área de procesos, localizando equipos de muestreo de alto volumen (Andersen y Wedding) a un costado del horno de arco eléctrico y de las ollas de recalentamiento durante un periodo de 4 horas (12:00 a 16:00 h). Asimismo, se obtuvieron muestras al exterior inmediato de la planta. Los medios de colección que se utilizaron fueron filtros de cuarzo de 8 x 10" (Whatman), que antes y después de los muestreos se acondicionaron a temperatura y humedad constantes durante 24 horas; se pesaron con una balanza analítica (*Sartorius*, LA130S-F) para determinar la masa y concentración de las partículas.

Para el estudio a través de microscopía electrónica de barrido y microanálisis espectrométrico de rayos X, se seleccionaron 12 muestras representativas, las cuales fueron mantenidas en condiciones estables dentro de un desecador con sílicagel a la temperatura del laboratorio (20° C) hasta el momento de la realización de las probetas.

De cada uno de los filtros fueron preparadas 2 probetas, una de las cuales fue un círculo de 10mm de diámetro cortado de una porción intermedia entre el centro y la orilla de cada filtro, el cual fue adherido mediante un lunar de carbón conductivo con doble adhesivo marca EMS a un cilindro de aluminio puro de 12.5mm de diámetro por 10mm de alto, y circundado por una aplicación de carbón coloidal; la otra probeta se obtuvo mediante una "impresión" de la superficie de un área correspondiente a 1.2cm de diámetro. Ambos tipos de probetas fueron sometidos a la deposición de iones de oro metálico en un sistema de vacío marca *Denton Vac* durante 3 min a un miliamperaje de 18. Siempre se utilizó el mismo diámetro de filtro para tener un área conocida y equiparable. Los resultados del estudio de esta área de superficie pueden ser extrapolados a la superficie total del filtro. Para tener una idea aproximada de las poblaciones de partículas, se realizaron imágenes de 5 campos de cada círculo de filtro en estudio (centro y los cuatro cuadrantes) a una amplificación conveniente de 2,500 ó 5,000X. La selección se realizó de manera aleatoria.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido y emisión secundaria de presión variable de la marca JEOL modelo JSM-5900 LV, con espectrómetro EDS acoplado marca Oxford, a un voltaje de aceleración de 20kV y a un ajuste de resolución de la microsonda de 60 eV +/-1, con un tiempo de captura de señal de 30 a 60 s según el caso. De cada uno de los campos estudiados, en cada muestra, fueron analizadas las partículas más representativas de las variedades presentes, considerando su tamaño, forma y demás elementos morfológicos y, en ciertos casos, algunas partículas se analizaron más detalladamente y en amplificaciones de hasta 20,000X cuando así fue requerido por su pequeñez; preferentemente se usó el modo de electrones secundarios y, ocasionalmente, el de electrones retrodispersos.

El análisis químico se realizó de una submuestra de filtros de la que se analizó el contenido de iones (sulfatos, nitratos, cloruros y fosfatos) por Cromatografía de iones (*Dionex*, modelo DX500), y la composición elemental (Co, Li, Cd, Mo, V, Sr, Ni, Ba, Cr, Cu, Ti, K, Na, Pb, Mn, Al, Zn, Mg, Fe, Ca, Tl, Se, Sb, As, Be) mediante Absorción Atómica (*Varian*, modelo AA200).

Resultados

El análisis de las muestras en microscopía electrónica nos permitió apreciar partículas de una gran variedad de características morfológicas (Figura 1), destacando las de forma esferoidal y las irregulares, en tamaños desde 100nm hasta 30 o más μm .

En todos los casos se pudo apreciar un alto contenido de metales mediante el microanálisis de rayos X, principalmente Fe, Mn, Zn y Cu, además de sales ricas en Ca, Mg, Na, K y Cl, así como la persistencia, en la inmensa mayoría de las partículas, de C, O y Si, lo que cabría esperar por la presencia de óxidos y por la composición de la propia matriz de cuarzo del filtro (Figura 2).

La comparación morfológica por microscopía electrónica de las muestras tomadas en intramuros con respecto a las perimetrales permitió apreciar una dilución de los componentes particulados típicos del área de hornos por el enriquecimiento mediante agregados de otras fuentes, incluso naturales, así como las probables modificaciones que, en su tránsito, sufren las partículas originales (Figura 3).

Figura 1. Micrografía electrónica de la fracción PST del interior de la planta

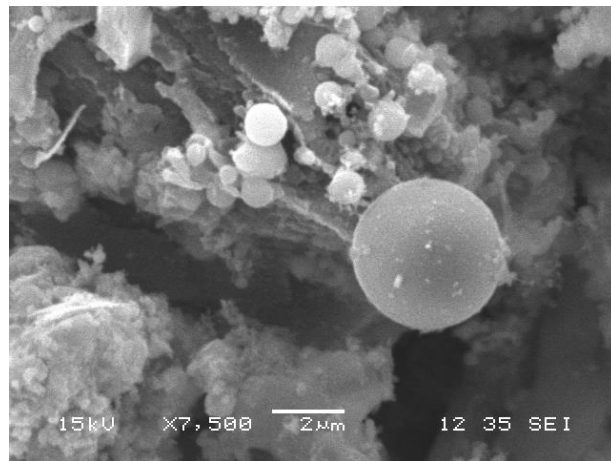


Figura 2. Contenido elemental de una partícula típica al interior de la planta

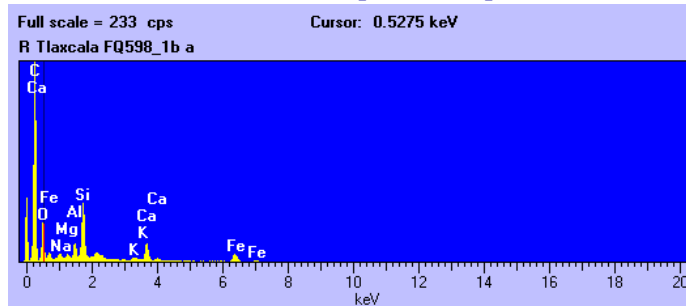
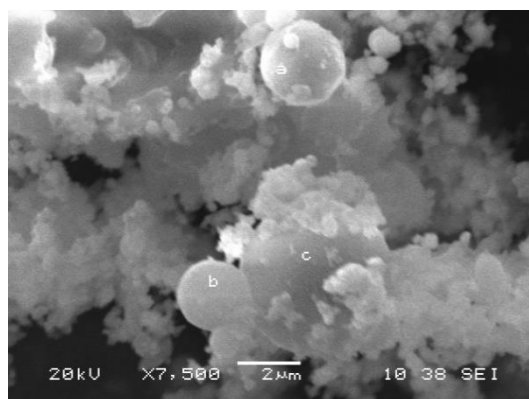


Figura 3. Micrografía electrónica de muestra perimetral



En la casi totalidad de las partículas esféricas, de tamaños desde menos de 1 μm hasta 20 ó 30 μm , se apreció preponderantemente óxidos de Fe, Mn y Zn, sin importar su tamaño. Los detalles morfológicos mostraron que si bien algunas partículas esféricas, especialmente las más pequeñas, son homogéneas, muchas de las mayores parecen ser resultado de agregamiento con modificaciones físicas que las van redondeando en su tránsito atmosférico. En algunas ocasiones mostraron una cubierta de segmentos acordonados o plaquiformes. Asimismo, se pudieron observar muchas partículas de diversos tamaños, menores y mayores a 10 μm , con alto contenido metálico, pero también con elevado contenido de sales de Mg, Ca y Na, así como en algunos casos, partículas con elevado contenido de Pb y Cu (Figura 4).

Las concentraciones de las tres fracciones dentro del área de procesos se muestran en la Figura 5, distribuidas en $\text{PM}_{10}/\text{PST} = 26\%$, $\text{PM}_{2.5}/\text{PST} = 9\%$ y $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10} = 33\%$. De la concentración total fue posible determinar el 40% de su composición. El contenido de iones representa desde el 2% en PST hasta el 10% en $\text{PM}_{2.5}$ y el contenido total de elementos fue de aproximadamente del 40% en todas las fracciones. La distribución de la composición elemental por fracción indica que los elementos mayoritarios son el Ca, Fe, Mg en PST, y en PM_{10} adicionalmente Zn; en $\text{PM}_{2.5}$ únicamente Fe, Zn y sulfatos. El Fe, Mg y Ca observados en las PST corresponden a la materia prima con que se alimentó el proceso, al igual que el Zn, sin embargo, no es posible establecer el origen de los sulfatos que se presentan como especie mayoritaria en las $\text{PM}_{2.5}$ y que representan el 6.5% de las emisiones. Se observa que la presencia de sulfatos y Zn en PST y PM_{10} equivale a la que se encuentra en $\text{PM}_{2.5}$, por lo cual es posible que sólo se encuentren en esa fracción.

La concentración de la muestra colectada en el exterior del filtro de bolsas corresponde al 60% de la concentración de la misma fracción dentro del área de procesos. Químicamente fue posible evaluar el 60% de su composición. En la Figura 6 se presenta una comparación de la composición química dentro del área de procesos.

A la salida del equipo de control los elementos mayoritarios son Zn (12%), Fe (11%), sulfatos (6%) y Ca (4%). Se observa que, con excepción de este último elemento, fue emitida a la atmósfera la misma cantidad de Zn y Fe que se encontró en PM_{10} dentro del área de procesos.

Figura 4. Micrografía electrónica de partículas metálicas con un espectro típico

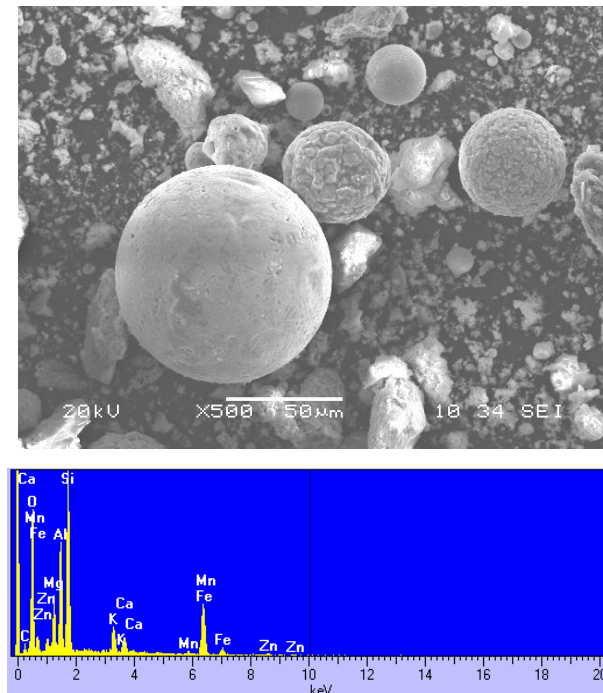


Figura 5. Concentración de tres fracciones de partículas en el área de procesos.

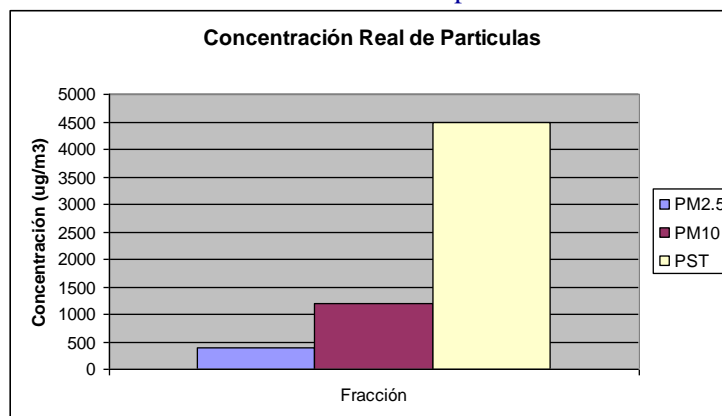
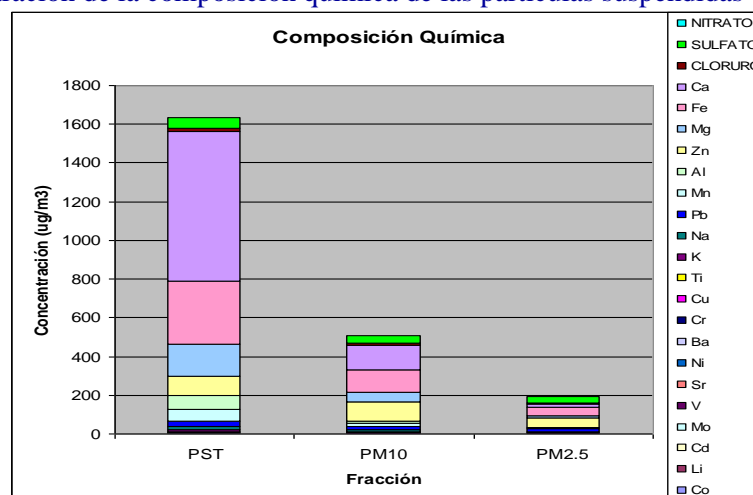


Figura 6. Comparación de la composición química de las partículas suspendidas del área de proceso.



Discusión y conclusiones

Los resultados sugieren que es posible inferir que los marcadores del proceso de producción de aceros comerciales y especiales, en horno de arco eléctrico a partir del reciclamiento de metales, son Fe, Zn, SO₄ y Ca. Comparando los resultados obtenidos con los publicados por Watson et al. (1997) en los procesos de fundición de acero, destaca la ausencia de As y Se. En cambio, en este estudio se encontró, de manera abundante, Pb y Cu, mientras que otros han reportado estos elementos en niveles traza. Asimismo, se apreció la presencia de sulfatos.

La microscopía electrónica de barrido adicionada de una microsonda de análisis elemental, demuestra ser una herramienta muy confiable en la caracterización morfoquímica de cualquier partícula que sea sometida a este tipo de análisis. Siendo además un método muy poco destructivo, las muestras pueden ser analizadas en múltiples ocasiones para corroborar los resultados. Por otra parte, con este tipo de análisis queda demostrada la complejidad de las partículas en cuanto a su composición. Además, en este estudio se plantea la necesidad de establecer que la estrategia de muestreo debe considerar el sitio mismo de la emisión de partículas con la evaluación directa de los procesos al interior de la planta, y el seguimiento de las emisiones en muestreos ambientales, tanto en el perímetro inmediato como en áreas de impacto en poblaciones receptoras.

Bibliografía

- Aragón-Piña A, Torres Villaseñor G, Monroy Fernández M, Luszczewski Kudra A, Leyva, Ramos R. 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy particles in San Luis Potosí, México. *Atmospheric Environment* (34): 4103-4112.
- Castaing R, Henoc J. 1966. In Proc. 4th Intl. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis.
- Chang-Jin M, Kasahara M, Höller R, Kamiya T, 2001. Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust-storm period. *Atmospheric Environment* (35): 2707-2714.
- NARSTO 2004. Particulate Matter Science for Policy Makers. A NARSTO Assessment.
- Sepúlveda JD. 2001. Informe final INE-CENICA, México.
- Sepúlveda JD. 2002. Informe final INE-CENICA, México.
- Sepúlveda JD. 2003. Informe final INE-CENICA, México.
- Sepúlveda JD. 2004. Informe final INE-CENICA, México.
- Watson JG, Chow J, DuBois D, Green M, Frank N, Pichford M. 1997. Guidance for Network Design and Optimum Site Exposure for PM_{2.5} and PM₁₀

SUBSTITUIÇÃO DE Fe(III) POR Ni(II) EM UM SIDERÓFORO MODELO: UM ESTUDO CINÉTICO E ESPECTROSCÓPICO

Luís Fernando Stucchi Silva¹, Waléria Pickina Silva¹, Ieda Spacino Scarmínio², Sônia Regina Giancoli Barreto¹ e Wagner José Barreto¹.

¹Laboratório de Físico-Química Ambiental, Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 86051-990, Brasil. ²Laboratório de Quimiometria em Ciências Naturais, Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 86051-990, Brasil.

Substitution of Fe(III) by Ni(II) in a siderophore model: a kinetic and spectroscopic study

Abstract

A kinetic and spectroscopic study was performed on the substitution of Fe(III) for Ni(II) in the aqueous soluble anion $[Fe(SQ)_2(Cat)]^{1-}$, which resembled a siderophore. In environmental terms, Ni(II) could interfere in the Fe(III)-transport by the siderophores, disturbing or damaging the nutrition of microorganisms and plants. The reaction was followed in the UV-Vis range through the appearance of an intense band at 590 nm in aqueous solution (pH 7.5). This band was assigned to metal-ligand charge transfer (MLCT) and the compound formulated as the anion complex $[Fe(SQ)_3]^{1-}$. The Raman spectrum for the final product $[Fe(SQ)_3]^{1-}$ in aqueous solution shows resonant Raman effect with high intensification of the band at 1368 cm^{-1} assigned to the stretching C_1-C_2 and $C-O$ of the ligand. The reaction was performed with molar concentration excess of 300, 200, 100 and 50 of Ni(II) ions in relation to the iron complex, and with equimolar concentrations no reaction was observed. The overall reaction obeys a zero-order rate law at 25, 35, 45 and 50 °C and for all Fe(III)complex/Ni(II) ratio concentrations. The rate constants were: $k_{25} = 1,82 \cdot 10^{-9}\text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $k_{35} = 3,64 \cdot 10^{-9}\text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $k_{45} = 4,45 \cdot 10^{-9}\text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$ and $k_{50} = 5,10 \cdot 10^{-9}\text{ mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}$. The physicochemical parameters for the reaction obtained were $E_a = 31,8\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 29,4\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -313\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ and $\Delta G^\ddagger = 122,7\text{ kJ mol}^{-1}$ indicating, due to the low entropy value, that the final product formed did not differ structurally compared to the Fe(III)-complex. A chemometric study based on the Imbrie Q-type factor analysis using the UV-Vis spectra data determined that the reaction occurred with only one kind of intermediate reaction whose UV-Vis spectrum was theoretically obtained. Based on this observation a kinetic mechanism was proposed.

Key words: iron, catecholates, siderophores, spectrophotometry, nickel.

Introdução

Sideróforos são compostos que tipicamente usam grupos catecolatos (Cat) ou hidrozamatos para coordenar íons Fe(III) octaédricamente [1]. Eles são produzidos por microrganismos aeróbicos e ocasionalmente por espécies anaeróbicas, realizando a função de capturar e transportar Fe(III) na forma de complexos, os quais apresentam elevadas constantes de estabilidade [2]. Para os sideróforos tricatecolatos a estabilidade termodinâmica atinge até $K_f > 1040$ [1]. Entre a grande variedade de microrganismos que sintetizam sideróforos estão várias bactérias entéricas, de origem humana ou animal; fungos (cogumelos) e bactérias patogênicas; microrganismos do solo; bactérias tipo Gram-positivas ou negativas; algas verdes e azuis (cianobactérias); bactérias fixadoras de nitrogênio; plantas (fitosideróforos) e algumas espécies de cereais.

A seletividade apresentada pelo íon Fe(III) para quelação é devido a vários fatores, tais como a dureza, tamanho, configuração eletrônica dos elétrons d, alta densidade de carga e elevada eletronegatividade. O íon Fe(III) com configuração eletrônica d⁵ spin alto tem energia de estabilização de campo ligante (Dq) nulo, sendo cineticamente lábil a despeito da elevada densidade de carga. A labilidade pode aumentar se o ligante forma complexos distorcidos, como os quelatos com Fe(III). Desta forma o complexo de Fe(III) com ligantes hexadentados são, ao mesmo tempo, cineticamente lábeis e termodinamicamente estáveis, uma condição ideal para o sideróforo funcionar como um quelante de Fe(III), podendo permear a membrana celular e transferir o ferro para dentro da célula [3].

A despeito dos sideróforos, por definição, terem uma grande afinidade para o Fe(III), muitos outros complexos estáveis também podem ser formados com Cu(II), Al(III), Cr(III), Ga(III), Mo(III), Ni(II), Co(II) e outros [4,5]. O Ni(II) requer especial atenção devido às implicações ambientais que a complexação dele com sideróforos pode trazer. O níquel, cada vez mais usado pelas indústrias, também pode ser liberado na atmosfera pela combustão de combustíveis sólidos ou dejetos queimados em

incineradores. No ar o níquel adere em partículas que são a seguir, depositadas no solo ou removidas pelas chuvas contaminando as águas e sedimentos.

Em termos ambientais o Ni(II) pode interferir no transporte do Fe(III) realizado pelos sideróforos, interferindo ou impedindo, por exemplo, a nutrição de microrganismos ou das plantas [2].

Há muitos artigos reportados na literatura sobre a síntese, caracterização e aspectos funcionais dos complexos de metais com catecolatos [1, 6, 7, 8, 9]. Barreto et al. (2004) reportaram a preparação e caracterização de um complexo de Fe(III) com ligantes mistos, catecolatos e semiquinona, derivados da dopamina. Os ligantes foram obtidos em solução aquosa através da oxidação da dopamina na presença de Fe₂O₃ e tiosulfato de sódio. A dopamina quando oxidada pode formar o ânion radical SQ¹⁻, uma semiquinona; o di-ânion Cat²⁻, um catecolato; ou a forma neutra Q, uma quinona. O ferro(III) pode formar complexos com qualquer dos ligantes citados gerando compostos estáveis.

O objetivo deste trabalho foi investigar espectroscopicamente a substituição do Fe(III) por Ni(II) no complexo [Fe(SQ)₂(Cat)]¹⁻ em solução aquosa pH neutro, determinar os parâmetros cinéticos da reação, caracterizar o produto formado e realizar um estudo quimiométrico da reação.

Parte experimental

O complexo de Fe(III) foi preparado com dopamina (0,100 g) e Na₂S₂O₃ (90,300 g) adicionados em água ultra-pura (300,0 mL) [10]. Após completa dissolução dos sais foi adicionado Fe₂O₃ (0,020 g) e a mistura foi deixada a 25 °C em agitação. A mistura foi analisada por espectroscopia UV-VIS entre 200 e 900 nm (*Spectrophotometer Milton-Roy Genesys 2*). Após a reação se completar a solução foi centrifugada (4,300 rpm/60 min) eliminando o Fe₂O₃ que permaneceu em suspensão. A solução foi estocada em garrafas de polietileno e mantida a 4 °C. Foram obtidos os espectros UV-VIS tomando-se 200 µL da solução com o complexo de Fe(III) diluído em 3,0 mL de água em cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. A concentração final do complexo de ferro em solução foi calculada em 5,8 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Os experimentos cinéticos foram realizados misturando volumes apropriados das soluções do complexo de Fe(III) e de NiCl₂ (1,76 10⁻¹ mol L⁻¹). A concentração de Ni(II) foi calculada para ser muito superior em relação à concentração do complexo de Fe(III), com o objetivo de se obter uma lei de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem. Os experimentos foram realizados em duplicatas verdadeiras nas temperaturas de 25, 35, 45 e 50 °C, obtendo-se boa reprodutibilidade dos resultados.

As amostras foram mantidas em banho ultra-termostático e alíquotas de 200 µL foram removidas em diferentes tempos de reação e diluídas em 3,0 mL de água ultrapura para se obter os espectros UV-VIS entre 200 e 900 nm. Os espectros Raman das soluções foram obtidos usando um Espectrômetro *Renishaw Raman System 3000*, com radiação excitante em 632.8 nm, resolução espectral de 4 cm⁻¹ e potência de laser de 10 mW focado com um microscópio Olympus.

Resultados e discussão

O ânion complexo [Fe(SQ)₂(Cat)]¹⁻ em solução aquosa apresentou duas bandas características em 336 e 308 nm atribuídas à transferência de carga intra-ligantes no catecolato e semiquinona respectivamente. Os espectros UV-Vis obtidos durante as reações mostraram a nova absorção em 590 nm atribuída a uma transferência de carga metal-ligante (MLCT) com $\epsilon = 4,4 \cdot 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ atribuída ao complexo de Ni(II) formado. A Figura 1 mostra os espectros obtidos durante a reação a 35 °C. Os espectros obtidos em todas as temperaturas mostraram um ponto isobéstico ao redor de 425 nm indicando que a substituição de Fe(III) por Ni(II) ocorreu de forma quantitativa e através de um mecanismo simples, com aparentemente somente duas espécies químicas principais.

Para todas as misturas, os espectros UV-Vis apresentaram um mesmo perfil independente da temperatura. A banda em 308 nm, presente em todos os espectros foi atribuída a uma transição eletrônica interna do ligante esperada para o radical semiquinona.

A ordem da reação foi determinada para cada temperatura através da medida da intensidade da banda em 590 nm do complexo de níquel, o produto final formado. Os resultados mostraram que apesar dos cuidados para se obter uma reação de pseudo-primeira ordem, mantendo um excesso de íons Ni²⁺ na solução reagente, a reação surpreendentemente apresentou uma lei de velocidade de ordem zero para

todas as temperaturas estudadas. Como exemplo, a concentração do complexo de níquel versus o tempo de reação a 25 °C apresentou um ajuste linear com $y=0,0469 + 4,97 \cdot 10^{-4} x$ e $R=0,9994$. Foi observado que diminuindo a concentração de Ni^{2+} para razões de 1:200, 1:100 e 1:50, a reação de ordem zero continuou a ser obtida. Quando a concentração dos reagentes foi equimolar a reação não ocorreu mesmo após 30 dias.

As constantes de velocidades obtidas com razão de concentração 1:300 foram: $k_{25} = 1,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{35} = 3,64 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{45} = 4,45 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{50} = 5,10 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos com a equação de Eyring foram $E_a = 31,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 29,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -313 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $\Delta G^\ddagger = 122,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor de ΔH^\ddagger indicou que a reação é endotérmica e o valor reduzido e negativo de ΔS^\ddagger sugerem que o intermediário (o complexo ativo) sofre pequena compactação relativamente ao complexo de partida (complexo de Fe(III)). Um estudo quimiométrico baseado na análise dos fatores do tipo Q de Imbrie, seguida de rotação *Varimax* e oblíqua de Imbrie aplicada aos espectros UV-Vis digitalizados de 200 a 900 nm foram obtidos para as quatro temperaturas estudadas [11]. Os resultados mostraram que somente três espécies químicas, reagente, intermediário e produto, foram determinadas em todas as temperaturas, Figura 2.

Figura 1. Espectros UV-Vis obtidos durante a reação de substituição do Fe(III) por Ni(II) no sideróforo modelo $[Fe(SQ)_2(Cat)]^+$ a 35°C nos tempos/min de: 60 (a), 90 (b), 120 (c), 150 (d), 180 (e), 210 (f), 240 (g) e 270 (h).

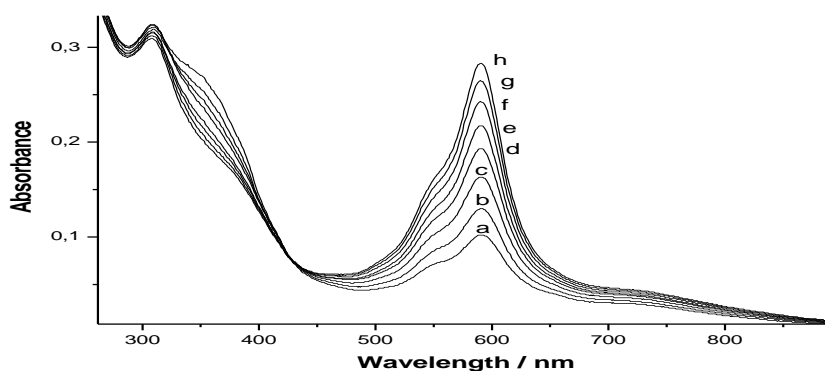
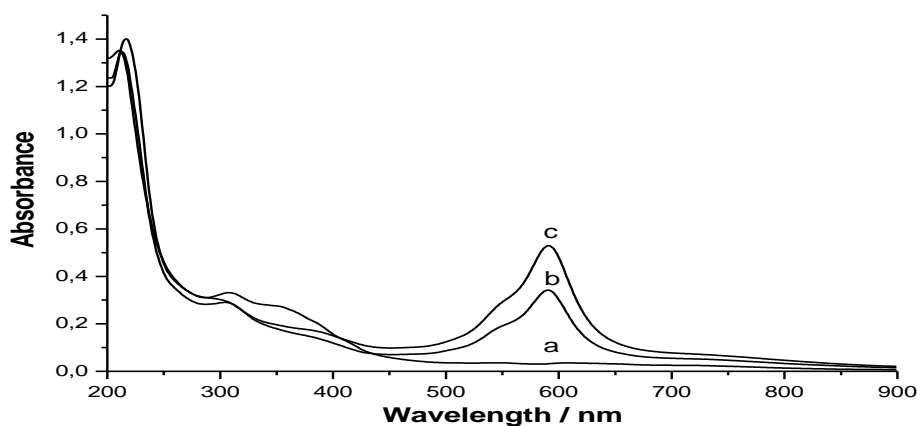


Figura 2. Espectros UV-Vis calculados com os fatores do tipo Q de Imbrie, rotação *Varimax* e oblíqua, mostrando as três espécies químicas presentes na reação de substituição a 50 °C.



Comparando os espectros, a banda em 336 nm presente no ânion $[\text{Fe}(\text{SQ})_2(\text{Cat})]^{1-}$ está ausente no intermediário e no complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{SQ})_3]^{1-}$, enquanto as bandas em 308 e 380 nm permaneceram. Dessa forma, a banda em 336 nm pode ser atribuída a uma transição intra-ligantes no ligante catecolato presente no complexo de Fe(III) e os outros dois a transições intra-ligantes na semiquinona.

A similaridade espectral entre o intermediário e produto, assim como a presença de um ponto isobéstico, indicam uma substituição simples e rápida de Fe(III) por Ni(II). Dos espectros calculados foram obtidos as concentrações relativas para cada espécie. A Figura 3 mostra as concentrações relativas para cada espécie; reagente, intermediário e produto de reação, calculados para a temperatura de 50 °C. Os perfís obtidos são os esperados para uma reação de substituição simples com apenas três espécies em solução.

A oxidação do ligante Cat presente em $[\text{Fe}(\text{SQ})_2(\text{Cat})]^{1-}$ para SQ em $[\text{Ni}(\text{II})(\text{SQ})_3]^{1-}$ poderia envolver uma etapa na qual Fe(III) foi reduzido à Fe(II), gerando um complexo que apresentaria alta labilidade e baixa estabilidade sendo, portanto, facilmente substituído por Ni(II).

Desta forma a etapa determinante da reação, que deve ser independente das concentrações dos reagentes, poderia ser explicado se envolvesse o deslocamento do solvente, isto é, moléculas de água, da esfera externa do complexo de ferro e dos íons Ni(II). Este seria um processo lento e independente da concentração de complexo de ferro e íons Ni(II), explicando porque a redução da razão de concentração $[[\text{Fe}(\text{SQ})_2(\text{Cat})]^{1-}/[\text{Ni}(\text{II})]$ não altera a ordem zero da reação para pseudo-primeira ordem. Um mecanismo de reação foi proposto para sumarizar as observações:

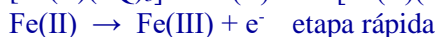
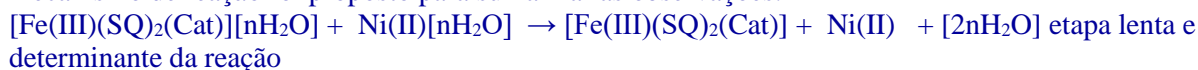
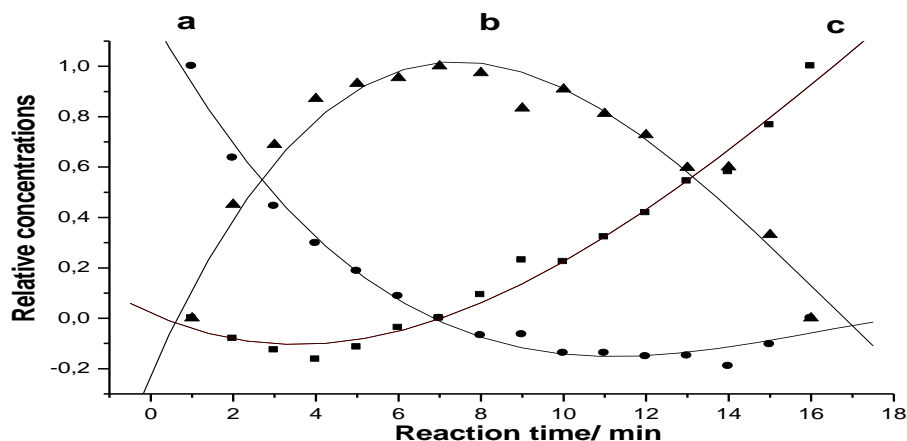


Figura 3. Concentrações relativas calculadas quimio-métricamente para o reagente, intermediário e produto durante a reação em função do tempo



Para caracterizar o produto de reação foi obtido o espectro Raman da solução usando a radiação excitante de 632.8 nm na região da banda de absorção MLCT (máximo em 590 nm). O espectro apresentou intensa intensificação do sinal, fenômeno conhecido como Raman ressonante, Figura 4.

A solução contendo o complexo de Fe(III) era muito diluída e não apresentou banda intensa do tipo MLCT para se obter o efeito Raman ressonante e assim intensificar o sinal. As bandas observadas para o complexo de níquel em solução aquosa e para o complexo de Fe(III) no estado sólido são mostrados na Tabela 1. Uma atribuição vibracional tentativa é apresentada apoiada em cálculo

semiempírico usando o método PM3 [12]. A banda Raman mais intensa em 1368 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C_1-C_2 e $C-O$ do ligante na forma de semiquinona coordenado a metais [13,14]. A ausência de uma banda intensa ao redor de 1440 cm^{-1} característica do estiramento $\nu(C=N^+)$, indicou que não houve a ciclização do anel através da ramificação etilamina do anel aromático que poderia gerar um indol. As bandas acima de 1100 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações do anel benzênico. A banda em 1250 cm^{-1} é característica de deformação de anel.

Figura 4. Espectro Raman ressonante do complexo $[\text{Ni}(\text{II})(\text{SQ}_3)]^{1-}$, produto da reação de substituição de $\text{Fe}(\text{III})$ por $\text{Ni}(\text{II})$ no sideróforo modelo em solução aquosa. Radiação excitante $632,8\text{ nm}$, 10 mW de potencia do laser e resolução espectral de 7 cm^{-1} .

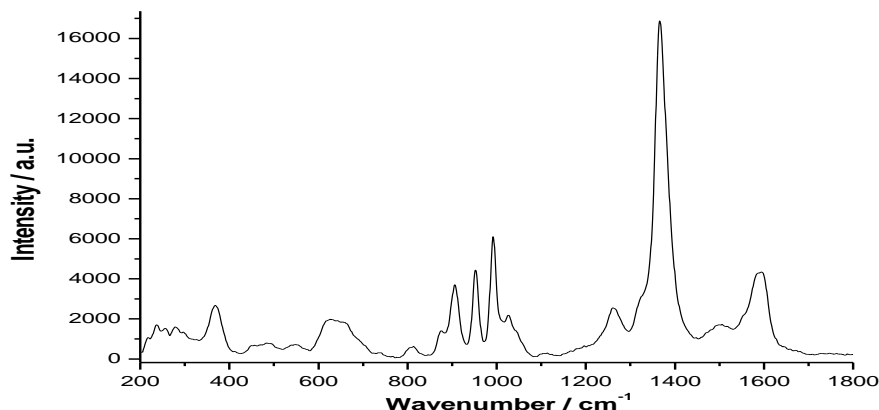


Tabela 1. Frequências Raman e Infravermelho do $[\text{CTA}][\text{Fe}(\text{SQ})_2(\text{Cat})]$ (sólido) e frequências Raman do $[\text{Ni}(\text{SQ}_3)]^{1-}$ (solução aquosa) comparadas com frequências calculadas usando o método semi-empírico PM3.

Atribuição	$[\text{CTA}][\text{Fe}(\text{SQ})_2(\text{Cat})]_{(\text{sólido})}$		$[\text{Ni}(\text{SQ}_3)]_{(\text{sol. aquosa})}$	Calculada
	Raman/ cm^{-1}	IR/ cm^{-1}	Raman/ cm^{-1}	Raman/ cm^{-1}
ν_{anel}	1576 s		1590 s	1594
ν_{C1C2}, ν_{CO}	1360 vs	1385 m	1368 vs	1400
ν_{CO}		1224 s	1263 m	1270
β_{CH}	1159 vw			
ν_{CO}		1171 sh m		
β_{CH}		1110 w		
ν_{anel}	1039 sh w			
ν_{anel}	1020 m	1026 s	1026 sh	
ν_{anel}	984 w		992 s	1007
ν_{anel}	942 m		952 s	1004
ν_{anel}	901 w		906 s	923
ν_{anel}	870 w		875 sh	
ν_{anel}	800 w		805 vw	
ν_{anel}	744 w			
ν_{anel}	697 w			
$\nu_{\text{anel}}, \nu_{\text{Manel}}$	655 sh w	650 m	657 m, sh	719
$\nu_{\text{anel}}, \nu_{\text{Manel}}$	612 m	625 sh m	628 m	636
	560 m		550 vw	

s = forte, vs = muito forte, w = fraco, vw = muito fraco, sh = ombro, m = média.

Conclusão

A substituição de Fe(III) por Ni(II) em sideróforo modelo foi observada como um processo espontâneo em meio aquoso em pH neutro. Para as quatro temperaturas estudadas, a reação seguiu uma lei de velocidade de ordem zero com constantes de velocidade muito reduzidas (10^{-9} mol L⁻¹ s⁻¹) comparada com as encontradas para reações de substituição de ligantes (10^{-4} mol L⁻¹ s⁻¹) reportadas para complexos hexacoordenados. Os parâmetros termodinâmicos relativos à formação do complexo ativado, principalmente a entropia de ativação, indicou que as estruturas dos complexos de ferro(III) e níquel(II) são análogas, isto é, próximas de uma estrutura octaédrica. O produto final de reação foi formulado como o ânion solúvel [Ni(II)(SQ)₃]¹⁻.

A intensa banda do complexo de Ni(II) ($\epsilon=4,4 \cdot 10^3$ L cm⁻¹ mol⁻¹), ausente no complexo de Fe(III), pôde ser atribuída a uma transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT). O espectro Raman ressonante do complexo de Ni(II) apresentou um grupo de frequências características de ligante semiquinona ligada ao metal, particularmente a banda em 1368 cm⁻¹. A ausência da intensa banda em 1480 cm⁻¹, característica dos ligantes na forma de catecolatos, confirmou a natureza dos ligantes como semiquinonas.

A análise quimiométrica permitiu identificar a presença de somente três espécies químicas durante a reação de troca. A banda em 308 nm, que aparece no espectro do produto final, pode ser atribuída à transição interna da semiquinona SQ. A banda em 336 nm, atribuída a uma transição intraligante do ligante na forma de catecolato, estava ausente no complexo de Ni(II).

A lei de velocidade de ordem zero foi explicada propondo-se um mecanismo com a etapa determinante de reação envolvendo a substituição de moléculas de água da camada externa da esfera de solvatação tanto do íon Ni(II) como do [Fe(SQ)₂(Cat)]¹⁻. Este processo foi lento e independente da concentração dos reagentes podendo explicar por que a reação segue uma lei de velocidade de ordem zero.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Araucária e CNPq pelo apoio financeiro. L. F. S. S. agradece bolsa de estudos da CAPES e W. P. S. agradece a bolsa PIBIC-CNPq. Os autores agradecem ao Laboratório de Espectroscopia Molecular-IQ-USP pelos espectros Raman.

Referências Bibliográficas

- [1] Karpishin, T. B.; Gebhard, M. S.; Solomon, E. I.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2977, 1991.
- [2] Benite, A. M.; Machado, S. P.; Machado, B. C. *Química Nova*, 25, 1155, 2002.
- [3] Boukhalfa, H; Crumbliss, A.L. *Biometals*, 15, 325, 2002.
- [4] Emery, T. *Biochemistry*, 25, 4629, 1986.
- [5] Hernlem, J. B.; Vane, L. M.; Saules, G. D. *Wat. Res.* 33, 4, 951, 1999.
- [6] Yamahara, R.; Ogo, S.; Masuda, H.; Watanabe, Y. *J. Inorg. Biochem.*, 88, 284, 2002.
- [7] Salama, S.; Stong, J. D.; Neilands, J. B.; Spiro, T. G. *Biochemistry*, 17(18), 3781, 1978.
- [8] Mialane, P.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Blondin, G.; Nivorjokine, A.; Guilhem, J.; Tchertanova, L.; Cesario, M.; Ravi, N.; Bominaar, E.; Girerd, J.; Munck, E. *Inorg. Chim. Acta*, 263, 367, 1997.
- [9] Michaud-Soret, I.; Andersson, K. K.; Que, L.; Haavik, J. *Biochemistry*, 34, 5504, 1995.
- [10] Barreto, W. J.; Barreto, S. R.; Ponzoni, S.; Kawano Y.; DiMauro, E.; Magosso, H. A.; Silva, W. P. *Monatsh. Chem.* 136, 5, 701, 2005.
- [11] Scarminio, I. S.; Ishikawa, D. N.; Barreto, W. J.; Paczkowski, E. L.; Arruda, I. C. *Química Nova*, 21, 590, 1998.
- [12] Deppmeier, B. J.; Driessen, A. J.; Hehre, W. J.; Hehre, T.; Klunzianger, P. E.; Lou, L.; Yu, J.; PC Spartan Pro Software, Wavefunction, Irvine, 1998.
- [13] Barreto, W. J.; Barreto, S. R.; Santos M. A.; Schimidt, R.; Paschoal, F. M.; Mangrich, A. S.; Oliveira, L. F. *J. Inorg. Biochem.*, 84, 89, 2001.
- [14] Barreto, W. J.; Barreto, S. R.; Kawano Y.; Oliveira, L. F.; DiMauro, E.; Paschoal, F. M. *Monatsh. Chem.* 134, 12, 1545, 2003.

MODELIZACIÓN DEL CAMPO SONORO EN AMBIENTES URBANOS

Vílchez Gómez¹, Barrigón Morillas¹, J.M., Mellado Narciso², M., Guzmán Jorna², D., Gómez Escobar¹, V., Méndez Sierra¹, J.A., R. y Gómez Alonso², M.A.

¹ Departamento de Física, Universidad de Extremadura, Escuela Politécnica, Avda. Universidad, s/n, 10.017 Cáceres. barrigon@unex.es ² dBEx Ingenieros S.L., Campus Universitario de Cáceres, Escuela Politécnica, Avda. Universidad, s/n, 10.071 Cáceres.

Modelization of the sonorous field in urban environments

Abstract

We are in the process of elaborate a map of the noise due to cars and the train in the city of Badajoz (Extremadura, Spain). To do that, we are using the Cadna-A software for noise prediction. We have modelled the topography of the zone, considering the digital maps previously existents. After that, we have generated the roads that we are going to study and the near buildings. A third step was the estimation of the number of vehicles that flows in those roads from the known data and from an original statistical procedure that estimated the number of vehicles from the noise level in the street.

Keywords: *Urban noise; prediction of noise levels.*

Introducción

La predicción ambiental de niveles sonoros trata de obtener, mediante cálculos, los niveles de ruido existentes, o previsibles, en un determinado lugar. Constituye un procedimiento, en cierta medida, alternativo a aquellos basados en la realización de medidas *in situ* con la instrumentación específica necesaria.

Las ecuaciones matemáticas y los procedimientos para calcular niveles de ruido, están establecidos en métodos de cálculo estándares. Se basan en principios físicos y tienen un alto carácter empírico. Existen una gran cantidad de los citados métodos: los hay adaptados a una fuente de ruido determinada, otros se adecuan a las emisiones típicas de un país y otros tienen connotaciones más generales. Sin embargo, la vertebración de los métodos suele coincidir:

1. Modelado de la fuente sonora: se trata de obtener la potencia sonora de la fuente L_w , teniendo en cuenta factores como su geometría, su composición espectral, su directividad, su tiempo de funcionamiento, etc.
2. Modelado del camino de propagación fuente-receptor: se cuantifican los efectos que sufre la onda sonora en su propagación en campo abierto; esto es, divergencia esférica, efecto del suelo, efecto barrero, reflexión, absorción atmosférica, curvatura de los rayos sónicos por condiciones meteorológicas; englobándose estos efectos en un término de atenuación fuente-receptor A.
3. Resultados en la recepción: $L_p = L_w - A$,

donde:

L_p : es el nivel de presión sonora en recepción

L_w : es la potencia sonora de la fuente, según el paso 1.

A: es la atenuación total del camino fuente-receptor, según el paso 2.

El algoritmo de cálculo consiste en aplicar esta expresión para cada fuente, de esta forma se obtiene su contribución parcial en el receptor. La suma de todas las contribuciones es el nivel de presión sonora en ese lugar.

Aunque los métodos de cálculo se pueden aplicar incluso en papel, se hace imprescindible la utilización de un ordenador, debido a la gran cantidad de datos que se manejan en situaciones reales. Existen en el mercado varias aplicaciones informáticas de predicción de ruido ambiental.

Las técnicas predictivas de niveles de ruido ofrecen una serie de ventajas sobre las mediciones *in situ*, como son:

- Discriminación de las contribuciones parciales en un receptor.
- Posibilidad de evaluar situaciones hipotéticas y futuras.
- Muchas posiciones de resultados y fáciles de actualizar.
- Precisión de los resultados no sujeta al ruido de fondo.
- Posibilidad de obtener resultados en zonas de difícil acceso.

Legislación en España

La adhesión de España a la Unión Europea conlleva el obligado cumplimiento del ordenamiento jurídico comunitario. La Unión Europea ha abordado la lucha contra el ruido en el marco de su política medioambiental a través de sus directivas comunitarias [1]. Su finalidad es reducir la contaminación acústica producida por distintos tipos de emisores; en base a concertar índices y métodos de evaluación entre los estados miembros, creando un marco comparable y una acción comunitaria, que permita encontrar un terreno común de entendimiento respecto al problema del ruido.

Los estados miembros de la unión europea están obligados:

- Antes del 30 de junio de 2007: A elaborar mapas estratégicos de ruido, correspondientes a todas las aglomeraciones urbanas con más de 250.000 habitantes y a todos los grandes ejes viarios cuyo tráfico supere los seis millones de vehículos al año, grandes ejes ferroviarios cuyo tráfico supere los 60.000 trenes al año y grandes aeropuertos, existentes en sus territorios.
- Antes del 30 de junio de 2012: A elaborar mapas estratégicos de ruido correspondientes a todas las aglomeraciones urbanas con más de 100.000 habitantes y a todos los grandes ejes viarios cuyo tráfico supere los tres millones de vehículos al año y grandes ejes ferroviarios cuyo tráfico supere los 30.000 trenes al año; existentes en sus territorios.
- Al año siguiente a la elaboración del mapa de estratégico de ruido habrá que elaborar planes de acción dirigidos a solucionar el problema del ruido ambiental en las zonas donde se superen los límites establecidos.
- Cada 5 años habrá que actualizar los mapas estratégicos de ruido.

La cartografía acústica exigida puede determinarse bien mediante cálculos o mediante mediciones (en el punto de evaluación). Sin embargo, se contempla que las predicciones sólo pueden obtenerse mediante cálculos.

Estas directivas comunitarias, quedaron transpuestas en España en la Ley de Ruido [2] del 2003 y en el reglamento que la desarrolla de diciembre del 2005 [3].

Realización del mapa estratégico de ruido de la ciudad de Badajoz

Trabajo realizado

Se ha elaborado, mediante técnicas predictivas de contaminación acústica ambiental, el mapa de ruido de la ciudad de Badajoz. Para ello, se han seguido la normativa y las recomendaciones establecidas por la legislación europea y nacional vigente.

Zona de Estudio

La ciudad de Badajoz (España), situada al suroeste de España, es la ciudad más grande de la región de Extremadura, con una población de unos 140.000 habitantes. Posee una situación estratégica en la frontera de Portugal y cuenta con una importante infraestructura de carreteras que la unen con Lisboa (a 200 km), Madrid (a 400 km) y Sevilla (a 200 km), lo que la configura como punto de encuentro obligado en el suroeste extremeño.

Instrumentación empleada

Para el cálculo predictivo se ha utilizado el *Software Cadna A (Computer Aided Noise Abatement)*; diseñado para el cálculo, evaluación y predicción de la contaminación acústica generada por fuentes de ruido. *Cadna A* está programado en C/C++ bajo entorno *Windows*. El *software* está validado.

Para verificar que sus cálculos son correctos se realizan diferentes pruebas oficiales de la administración alemana, mediante cálculo comparativo y certificación correspondiente a una fuente de ruido de prueba de la Oficina Alemana Federal Ambiental de Berlín y según los procedimientos del «*Test Tasks for the checking of calculation programs according to the guidelines for Noise Abatement on roads - Test 94 by the Federal Ministry for Traffic, Germany*», así como el «test de cálculo según la Norma Alemana DIN 45687/48».

Metodología

Métodos de Cálculos. Se ha trabajado bajo los siguientes métodos:

- Para el ruido procedente del tráfico rodado: el método nacional de cálculo francés «NMPB-Routes-96 (SETRA-CERTULCPCSTB)», mencionado en la «Resolución de 5 de mayo de 1995, relativa al ruido de las infraestructuras viarias, Diario Oficial de 10 de mayo de 1995, artículo 6» y en la norma francesa «XPS 31-133».
- Para el ruido procedente del ferrocarril: El método nacional de cálculo de los Países Bajos, publicado como «Reken-en Meetvoorschrift Railverkeerslawaaï'96» («Guías para el cálculo y medida del ruido del transporte ferroviario 1996»), por el Ministerio de Vivienda, Planificación Territorial, 20 de noviembre 1996.

El modelo predictivo. Para la realización del estudio, se ha reproducido, a escala, un escenario 3D virtual, donde se encuentran todos los elementos que influyen en la propagación del sonido en espacio abierto, así como las fuentes de ruidos urbanas de la ciudad de Badajoz asociadas al tráfico de vehículos y al ferrocarril.

Modelo geométrico. La ordenación urbanístico-arquitectónica y la geometría de la ciudad, se ha obtenido a partir del cartografiado digital de Badajoz y, en aquellas zonas de reciente desarrollo, no contempladas en dicho cartografiado, se ha empleado el Plan de Ordenación Urbano. Importando la información de estos mapas al software de predicción; modelamos la topografía del terreno, la distribución urbanística de los edificios, sus alturas, y los ejes de las vías de circulación y vías ferroviarias de la ciudad.

Modelo acústico. En la actualidad, unos de los problemas más frecuentes a la hora de realizar mapas de ruidos predictivos, es la ausencia de datos necesarios para alcanzar los resultados deseados.

La fuente de ruido predominante en la ciudad de Badajoz es el tráfico rodado. Para modelar la potencia de emisión sonora de las distintas vías de circulación, es necesario conocer los pormenores de sus flujos de tráfico. Además, no sólo es necesario el número global de vehículos diarios sino, además, repartirlos en los periodos de día, tarde y noche. Como ocurre en nuestro estudio, la no existencia de esta información suponía la alternativa de recopilar tal cantidad de datos por el grupo de trabajo. Ello implica un esfuerzo importante, que se añade a la realización de los diferentes modelos que componen el mapa de ruido. En ese sentido, se ha innovado una metodología para abordar tal problema, reduciendo considerablemente los tiempos de recopilación de los datos de flujo de tráfico:

- Por un lado, se tiene en cuenta otra técnica innovada por el propio grupo de investigación. Esta técnica fue pensada para la evaluación del ruido urbano con medidas *in situ*. Consiste en dividir todas las vías de circulación de una ciudad en cinco categorías. El criterio de diferenciación es la funcionalidad de la vía, y supone que el flujo de tráfico de las vías de una misma categoría presenta características similares. La hipótesis inicial sobre la que se fundamenta el modelo y su verificación a partir de las categorías definidas ha sido objeto de publicación (4). En esta línea de actuación, se realizó la categorización de las vías de circulación de ciudad de Badajoz.
- Por otro lado, se obtienen patrones relativos del tráfico hora a hora a partir de medidas continuas de nivel de presión sonora. Para ello se han utilizado medidas *in situ* de larga duración, en torno a 1 semana, realizadas, tanto en la propia ciudad, como en otras ciudades de tamaño similar estudiadas con similar método. Las medidas se han realizado en calles de cada una de las cinco categorías, encontrándose un patrón de flujo de tráfico para cada categoría.
- Finalmente, con cómputos de vehículos de corta duración (entre cinco y quince minutos) y aplicando los patrones antes encontrados, se puede obtener, para cada vía de circulación, su patrón absoluto de distribución diaria del tráfico hora a hora.

Otros datos necesarios para caracterizar acústicamente las vías de circulación son la velocidad y el porcentaje de vehículos pesados. En este caso, para confeccionar el modelo, se ha tenido en cuenta lo estipulado por el grupo de trabajo de la Comisión Europea «*Assessment of exposure to noise*» en el documento «*Good Practice Guide for Strategic Noise Mapping and the Production of Associated Data on Noise Exposure*» (Guía de Buenas Prácticas para la Elaboración de Mapas de Ruido).

Para la obtención del modelo de la línea de ferrocarril que comunica Badajoz, se contemplaron los datos de horarios, número de trenes y tipo que la empresa RENFE (Red Nacional de los Ferrocarriles Españoles) tiene a disposición del público en su página web.

Para finalizar la confección del modelo acústico, queda por decidir las propiedades de absorción de las fachadas de los edificios y las condiciones meteorológicas y atmosféricas. En estos parámetros,

se optó por introducir valores estándar recomendados en caso de ausencia de información. Por último, indicaremos que, teniendo en cuenta la normativa, las únicas reflexiones que se han tratado para realizar los cálculos son las de primer orden y que, en el cálculo de los niveles en fachada, no se ha tenido en cuenta el sonido reflejado por la fachada en cuestión.

Método de comprobación del modelo

El método de comprobación consiste en calcular, mediante el modelo, con el empleo de receptores en los puntos donde se realizaron las medidas los valores de los niveles sonoros. Así, una vez insertado todos los elementos y configurados los datos de entrada al modelo, se calculan los niveles de recepción en esos puntos y estos resultados se comparan con los medidas *in situ*. Si el modelo funciona aceptablemente se da por terminado el proceso, en caso contrario se realizará un estudio de las causas de las discrepancias encontradas para corregir aquellos parámetros que se considere conveniente.

Referencia temporal y resultados

Se ha dividido el día en tres periodos:

Periodo día, de las 07:00 a las 19:00 horas; periodo tarde, de las 19:00 a las 23:00 horas; y periodo noche, de las 23:00 a las 07:00 horas.

Atendiendo a esta división, se configura el cálculo para obtener los siguientes índices de ruidos:

- Nivel equivalente día tarde noche, L_{den} , en decibelios A, con una penalización de 5 dBA para el nivel equivalente tarde y 10dBA para el nivel equivalente noche.
- Nivel equivalente noche, L_n , en decibelios A.

Teniendo en cuenta estos índices los resultados se obtienen de tres formas distintas:

1. Mapa de ruido de curvas isofónicas a 4 metros de altura, obtenido a partir del cálculo de una malla de receptores separados entre si una distancia de 4 metros.
2. Nivel en fachada de los edificios a 4 metros de altura.
3. Tablas en las que se distribuye la población según el nivel de ruido al que está expuesto en intervalos de 5 dBA. En este apartado también se incluye los niveles de ruido a los que están sometidos zonas de uso docente y sanitario de la ciudad de Badajoz, ya que estos ámbitos son especialmente sensibles a la contaminación acústica.

Conclusiones

Los mapas de ruido predictivos ofrecen resultados muy aproximados a los reales (diferencias de ± 2 dbA). Además, al contrario que el método por medidas es posible evaluar situaciones hipotéticas de desarrollo o de transformación de la estructura urbanístico- arquitectónica y, mediante este proceso, decidir cuáles son los planes de acción más efectivos a la hora de reducir la contaminación acústica y proteger mejor a la población. No obstante, las medidas *in situ* siempre serán necesarias en el sentido de calibrar los modelos predictivos. El principal inconveniente de los métodos predictivos es la gran cantidad de información necesaria para generar los modelos, que en muchos casos no está fácilmente disponible o, simplemente, no existe.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por Junta de Extremadura-Consejería de Educación, Ciencia y Tecnología y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

Bibliografía

- [1] Directiva 2002/49/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 de junio de 2002 sobre evaluación y gestión del ruido ambiental, y la posterior Recomendación de la comisión de 6 de agosto de 2003 relativa a las Orientaciones sobre los métodos de cálculo provisionales revisados (Diario Oficial n.º L 189 de 18/VII/2002).
- [2] Ley 37/2003, de 17 de Noviembre, Ley de Ruido (BOE núm. 276 de 18/XI/2003).
- [3] REAL DECRETO 1513/2005, de 16 de diciembre, por el que se desarrolla la Ley 37/2003, de 17 de noviembre, del Ruido, en lo referente a la evaluación y gestión del ruido ambiental (BOE núm. 301 17/XII/2005).

- [4] "A categorization method applied to the study of urban road traffic noise", 2005. Barrigón Morillas, J.M., Gómez Escobar, V., Méndez Sierra, J.A. y Vílchez Gómez, R., Vaquero Martínez, J.M. y Trujillo Carmona, *Journal of the Acoustical Society of America*, 116, 2844-2852.

Referencias de A. PUNTA *et al.*: Emisión de partículas desde vehículos Diesel livianos y medianos nuevos (véase más arriba).

-
- ⁱ Dockery, D.; Pope, C.; Xu, X.; Spengler, J.; Ware, J.; Fay, M.; Ferris, B. and Speizer, F. 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N. Engl. J. Med.* 329, 1753-1759.
- ⁱⁱ Dockery, D. and Pope, C. 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Rev. Public Health* 15, 107-132.
- ⁱⁱⁱ Pope, C.; Thun, M.; Namboodiri, M.; Dockery, D.; Evans, J.; Speizer, F. and Heath, C. 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 151, 669-674.
- ^{iv} Pope, C.; Burnett, R.; Thun, M.; Calle, E.; Krewski, D.; Kazuhiko; I. and Thurston, G. 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *American Medical Association* 287, 1132-1141.
- ^v Ferin, J.; Oberdöster, D.; Penny, P.; Soderholm, S.; Gelein, R. and Piper, H. 1990. Increased Pulmonary Toxicity of Ultrafine Particles? I. Particle Clearance, Translocation, Morphology. *J. Aerosol Science* 21, 384-387.
- ^{vi} Oberdöster, G.; Ferin, J.; Finkelstein, G.; Wade, P. and Corson, N. 1990. Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? II. Lung lavage studies. *J. Aerosol Science* 21, 384-387.
- ^{vii} Donaldson, K.; Li, X. and MacNee, W. 1998. Ultrafine (Nanometre) Particle Mediated Lung Injury. *J. Aerosol Science* 29, 553-560.
- ^{viii} Lehmann, U.; Mohr, M.; Schweizer, T. and Rütter, J. 2003. Number size distribution of particulate emissions of heavy-duty engines in real world test cycles. *Atmospheric Environment* 37, 5247-5259.
- ^{ix} Shauer, J.; Kleeman, M.; Cass, G. and Simoneit, B. 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science Technology*, 1578-1587.
- ^x Shi, J.; Evans, D.; Khan, A. and Harrison, R. 2001. Sources and concentration of nanoparticles (<10 nm diameter) in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 35, 1193-1202.
- ^{xi} Zhu, Y.; Hinds, W.; Kim, S.; Shen, S. and Sioutas, C. 2002. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, 36, 4323-4335.
- ^{xii} Hitchins, J.; Morawska, L.; Wolf, R. and Gilbert, D. 2000. Concentrations of submicrometre particles from vehicle emissions near a major road. *Atmospheric Environment* 34, 51-59.
- ^{xiii} Burstcher, H.; Künzel, S. and Hüglin, C. 1998. Characterization of particles in combustion engine exhaust. *Journal Aerosol Science* 29, 389-396.
- ^{xiv} Kittelson, D. 1998. Engines and Nanoparticles: a review. *Journal Aerosol Science* 29, 575-588.
- ^{xv} CONAMA, 2000. Modificación al Plan de Descontaminación, Comisión Nacional de Medio Ambiente.
- ^{xvi} Préndez, M.; Punta, A. and Medina, P. 2004. Emisiones de material particulado desde vehículos Diesel y planificación urbana: algunos alcances. II Seminario Internacional "Planificación Territorial y sus efectos sobre la Contaminación Ambiental. ALFA II – Red Jean Mermoz
- ^{xvii} Durbin, T.; Norbeck, J.; Smith, M. and Truex, T. 1999. Particulate Emission Rates from Light-Duty Vehicles in the South Coast Air Quality Management District. *Environmental Science Technology* 33, 4401-4406.
- ^{xviii} Matter, U.; Siegmann, H. and Burtscher, H. 1999. Dynamic Field Measurements of Submicron Particles from diesel engines. *Environmental Science and Technology* 33, 1946-1952.
- ^{xix} Sturm, P.; Baltensperger, U.; Bacehr, M.; Lechner, B.; Hausberger, S.; Heiden, B.; Imhof, D.; Weingartner, E.; Prevot, A.; Kurtenbach, R. and Wiesen, P. 2003. Roadside measurements of particulate matter size distribution. *Atmospheric Environment* 37, 5273-5281.
- ^{xx} Wong, C.; Chang, T. and Leung, C. 2003. Characterisation of diesel exhaust particle number and size distributions using mini-dilution tunnel and ejector-diluter measurement. *Atmospheric Environment* 37, 4435-4446